



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**  
**LABORATÓRIO DE TECNOLOGIA APROPRIADA**



***Propriedades físicas e transições de fase da banana  
nanica submetida à secagem com pulso HTST (inicial)***

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos

***Kelly Hofsetz***

**Eng<sup>a</sup>. Química – UCS (RS)**

**MSc. Eng. Alimentos – Unicamp (SP)**

**Orientador: Prof. Dr. Celso Costa Lopes**

**Campinas – SP**

**Dezembro de 2007**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

Hofsetz, Kelly  
H677p Propriedades físicas e transições de fase de banana nanica  
submetida à secagem com pulso HTST (inicial) / Kelly Hofsetz. –  
Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Celso Costa Lopes  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.Faculdade  
de Engenharia de Alimentos

1. Encolhimento. 2. Porosidade. 3. Temperatura de transição  
vítrea. 4. Isotermos de sorção. I. Lopes, Celso Costa. II.  
Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de  
Alimentos. III. Título.

(cars/fea)

Título em inglês: Physical properties and phase transitions of banana nanica on applying an  
initial HTST drying pulse

Palavras-chave em inglês (Keywords): Shrinkage, Porosity, Glass transition temperature,  
Sorption isotherms

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Celso Costa Lopes

Alessandra Faria Baroni

Ana Lúcia Gabas

Luis Antonio Viotto

Maria Aparecida Silva

Miriam Dupas Hubinger

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

## **BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Celso Costa Lopes**  
(Orientador)

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alessandra Faria Baroni**  
(Membro)

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Lúcia Gabas**  
(Membro)

---

**Prof. Dr. Luis Antonio Viotto**  
(Membro)

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida Silva**  
(Membro)

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Miriam Dupas Hubinger**  
(Membro)



## Dedico este trabalho

Ao meu **pai Geraldo**, que se tornou um grande amigo quando passei a compreender seus ensinamentos de vida. Muito obrigada por tudo.

Ao **Marco Antonio**, por sempre dar muito e pedir pouco, pela compreensão deste meu momento de vida, por tudo o que representa para mim. Te amo demais.

As minhas irmãs **Karen** e **Loren**, que sempre ouviram quando precisei, enxugaram minhas lágrimas quando chorei e que reúnem tudo de bom que uma família representa: união, fé e amor.

Ao meu irmão **Christian** e minha cunhada **Berenice** que sempre estiveram presentes com seu incentivo e amor, e ainda me deram um presentão que são meus sobrinhos maravilhosos **Alice** e **David**. Saudades...

A minha avó querida, **Vó Narciza** (*in memoriam*), que aos 96 anos partiu e nos deixou um exemplo de vida, sempre se cuidando e cuidando de todos. Nosso “Bob Esponja” com os olhos azuis mais lindos do mundo.

**“Ainda que eu ande pelo vale escuro da sombra da morte, não temerei mal algum, pois Tu estais comigo Senhor, a Tua vara e o Teu cajado me consolam...”**

**Salmo 23:4 - Esta é uma das muitas orações que aprendi com minha mãe Eluza Figueira Hofsetz (*in memoriam*), luz de minha vida, nosso “Woodstock” querido.**



## AGRADECIMENTOS

A **Deus**, por colocar em meu caminho pessoas maravilhosas e por me cuidar nos momentos difíceis e perigosos. Sei que Tu tivestes a ajuda de “alguém” especial aí no céu, que olhou por mim sempre que possível.

Ao **Prof. Dr. Celso Costa Lopes**, pela orientação e paciência nestes anos de mestrado e doutorado.

Aos membros da banca examinadora, **Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alessandra Faria Baroni**, **Prof. Dr. Luis Antonio Viotto**, **Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Miriam Dupas Hubinger**, **Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida Silva** e **Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Lúcia Gabas** pela troca de conhecimentos para a melhoria deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Alberto M. Sereno**, pela ótima recepção e ensinamentos durante meu doutorado-sanduíche em Portugal.

Ao amigo **Luis Mayor Lopes**, um espanhol quase português, que me ajudou durante todo meu doutorado-sanduíche e muito me ensinou sobre secagem.

À grande amiga **Michelle Oliveira**, com quem dei muitas risadas e chorei, sem falar nos momentos hilários que passamos durante a instalação do secador, compras de material e nos ensaios de secagem. Ganhar esta amizade fez tudo isto valer o esforço.

Às amigas **Ângela e Betis**, que entraram na minha vida durante o mestrado e não saíram mais do meu coração. Amigos assim a gente não esquece nunca.

Às queridas amigas **Jackie, Pry e Ana Carolina**, com quem morei durante o mestrado e, desde então, se tornaram especiais em minha vida. Obrigada pelas palavras de carinho e constante apoio durante estes anos.

Às amigas, carinhosamente adotadas como minhas “irmãs portuguesas”, **Lurdes Magalhães** e **Margarida Martins**, que tornaram inesquecível minha

estadia em Portugal e a quem eu agradeço todo o carinho com que me receberam. Vocês estarão para sempre no meu coração.

A minha querida prima-irmã **Vânia**, ao casal de amigos **D. Nair** e **Seu Alfredo** e à querida **D. Cecília**, que sempre acreditaram em meu potencial.

Aos amigos **Olga** (LEB), **Nádia** (LMA) e **Delia** (LEP), agradeço os conhecimentos trocados e também as boas conversas.

Aos companheiros de laboratório durante meu doutorado-sanduíche em Portugal, **Marta** (portuguesa), **Cheng** (tailandesa), **Fábio** (brasileiro) e **Loic** (francês), obrigada pelos divertidos almoços e pelas pausas para o café.

Às queridas senhoras da antiga equipe de limpeza da FEA, **Dona Castorina**, **Dona Vani** e **Dona Lia**, pela constante simpatia que alegravam o início dos meus dias de trabalho.

Ao **Seu Aparecido** e ao **Ari**, por estarem sempre prontos a ajudar, com muita simpatia, nos momentos em que a “fraqueza feminina” se fazia presente. Agradeço também ao **Márcio**, pelo longo “aluguel” do higrômetro.

Às técnicas dos laboratórios do DEA, **Joyce** (LEP), **Fifa** (LEB), **Priscila** (LMA), pelo auxílio com o preparo de soluções e ajuda nas análises. Agradeço a **Dona Ana** também, pela constante simpatia e ajuda com a vidraria.

À **Renata** (LEP), por toda a ajuda durante o aprendizado e uso do DSC.

Ao **Prof. Dr. Luis Antonio Viotto** pelo empréstimo do Aqualab e das dependências do LEP.

Ao **Prof. Dr. Vivaldo Silveira Junior** pelo empréstimo da câmara refrigerada do LACPA para armazenamento das bananas.

Ao **Isaiás**, funcionário do LACPA, pela constante ajuda nos dias em que trazíamos as bananas para armazenagem.

Ao **Prof. Dr. Antonio Marsaioli Junior** pelo empréstimo da balança para medir volume e das dependências do LMA.

Ao **Prof. Dr. Francisco Maugeri Filho** e **Prof<sup>a</sup>. Maria Isabel Rodrigues** pelo empréstimo do estereomicroscópio e das dependências do LEB.

Ao **Bernardo**, do LEB, pela paciência ao me ensinar a utilizar o estereomicroscópio.

Aos funcionários da FEA, **Graça, Mauro, Amarildo e Cosme**, pela ajuda e paciência sempre que precisei.

Ao **Denilson**, funcionário da Magário do CEASA-Campinas, pela simpatia ao nos permitir (eu e a Michelle) uma criteriosa escolha das frutas utilizadas em nossos trabalhos.

Aos amigos e professores da Universidade de Caxias do Sul - RS, **Ana Rosa Costa Muniz, Luiz A. R. Muniz, Evandro Steffani e Rejane R. Mandelli** que inspiraram minha paixão pelo ensino.

Aos **amigos** que deixei no **RS** e que durante esses anos todos torceram pelo meu sucesso.

Ao **CNPq**, pela concessão da bolsa de estudos no Brasil e à **Capes**, pela concessão da bolsa de doutorado-sanduíche.

À **Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto**, em Portugal, por ajudar a enriquecer a formação de estudantes do mundo todo.

À **Faculdade de Engenharia de Alimentos-Unicamp**, por ajudar na busca de nossa formação.

A **todos** aqueles que passaram pela minha vida nesses anos de mestrado e doutorado e, a sua maneira, marcaram minha vida. Obrigada.



## RESUMO

Neste trabalho estudou-se a secagem de banana utilizando um pulso inicial a alta temperatura e curto tempo, combinado com uma etapa de secagem convencional a ar quente a 70°C. Numa primeira etapa, foram analisadas as mudanças de encolhimento, porosidade e estrutura ao longo da secagem com bananas de origem portuguesa e brasileira. Esses resultados foram comparados com os de uma secagem convencional feita somente a 70°C. Na segunda etapa, estudaram-se as isotermas de sorção e as transições de fase nas amostras das duas origens (Portugal e Brasil) através de Calorimetria Diferencial de Varredura. Os resultados da primeira parte mostraram que o grau de encolhimento da banana foi maior para a secagem convencional a 70°C, na qual o volume apresentou um decréscimo linear com o conteúdo de umidade, chegando a 30%, enquanto que a porosidade aumentou progressivamente até 32%. A secagem combinada resultou na formação de um produto com uma estrutura altamente porosa (45,5% a 57,5%) e menor grau de encolhimento (42% a 68,5%), quando comparada com a secagem convencional a 70°C. As observações estruturais nas amostras de banana ajudaram a explicar as mudanças na porosidade e encolhimento. Os resultados das isotermas de sorção tiveram um bom ajuste para o modelo de BET e de GAB para as amostras frescas de origem portuguesa e, para as amostras secas das duas origens, o modelo de GAB foi o mais adequado. A ocorrência da temperatura de transição vítrea foi verificada em todas as amostras estudadas e decresceu com o aumento do conteúdo de umidade, comprovando o efeito plasticizante da água. O modelo de Gordon-Taylor permitiu uma boa predição da dependência da temperatura de transição vítrea com o conteúdo de água para as amostras de origem portuguesa. No caso das amostras de origem brasileira, foi encontrada uma relação de dependência linear do parâmetro  $k_{GT}$  do modelo de Gordon-Taylor com a temperatura de transição vítrea experimental.

Palavras-chave: encolhimento, porosidade, estrutura, temperatura de transição vítrea, isotermas de sorção.



## ABSTRACT

This study was conducted to evaluate the drying of bananas by a high temperature and short time drying pulse combined with hot air-drying process stage at 70°C. Firstly, Portuguese and Brazilian bananas samples were dried and the changes of shrinkage, porosity and structure during drying were analyzed. This results were compared with those obtained in a conventional air-drying process at 70°C. After that, sorption isotherms of samples from Portugal and Brazil, as well the phase transitions of the Brazilian banana, were studied. The results of the first part showed that shrinkage changes during drying was more intense to the conventional air-drying process at 70°C, and a linear decrease in volume with the decrease in moisture ratio was observed reaching 30%, while the porosity increased uniformly reaching values of about 32%. The high temperature and short time drying pulse combined with hot air-drying process stage at 70°C resulted in the formation of a highly porous structure (45,5% to 57,5%) and reduced shrinkage (42% to 68,5%) when compared with the conventional air-drying process. Structural observations of the banana samples during the processes studied were able to explain the volume and porosity changes. The BET and GAB equations gave the best fit to the experimental sorption data for Portuguese fresh bananas and the GAB model was found to be the best-fitted equation for all dried bananas (Portuguese and Brazilian samples) and both models gave information about the shelf-stability for the samples. The glass transition temperature occurred for all samples studied and decreased as water content increased, confirming the water plasticization effect. The Gordon-Taylor equation was able to predict the dependence of the glass transition temperature on moisture content for the Portuguese fresh samples. A linear dependence of the  $k_{GT}$  (Gordon-Taylor equation's constant) and the experimental glass transition temperature was found for the Brazilian samples.

Key-words: shrinkage, porosity, structure, glass transition temperature, sorption isotherms.



## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>XIX</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>XXI</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>XXXI</b>
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 SECAGEM E PROPRIEDADES FÍSICAS DA BANANA</b>	<b>7</b>
<b>RESUMO</b>	<b>7</b>
<b>2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>8</b>
<b>2.1.1 Banana</b>	<b>8</b>
▪ Origem e produção	8
▪ Banana nanica	10
<b>2.1.2 Secagem de alimentos</b>	<b>12</b>
▪ Secagem convencional a ar quente	13
▪ Secagem por microondas	14
▪ Liofilização	15
▪ Secagem combinada	15
▪ Métodos de obtenção do <i>puffing</i>	16
▪ Secagem com pulso HTST combinada com secagem convencional	17
<b>2.1.3 Porosidade e encolhimento</b>	<b>21</b>
<b>2.1.4 Análise de imagem</b>	<b>23</b>
<b>2.2 MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>26</b>
<b>2.2.1 Preparação da matéria-prima</b>	<b>26</b>
<b>2.2.2 Equipamento de secagem</b>	<b>30</b>
<b>2.2.3 Processo de secagem</b>	<b>36</b>
<b>2.2.4 Determinações experimentais</b>	<b>42</b>
Caracterização química da matéria-prima: amostras de origem brasileira	42

Sólidos solúveis (°Brix) _____	42
Atividade de água ( $a_w$ ) _____	43
Volume de partícula, volume aparente, porosidade e encolhimento _____	43
Conteúdo de umidade _____	48
Modelagem matemática das curvas de secagem _____	48
Mudanças estruturais _____	50
<b>2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO _____</b>	<b>53</b>
<b>2.3.1 Caracterização química da matéria-prima: amostras de origem brasileira _____</b>	<b>53</b>
<b>2.3.2 Conteúdo de umidade inicial _____</b>	<b>55</b>
<b>2.3.3 Atividade de água inicial _____</b>	<b>55</b>
<b>2.3.4 Cinética de secagem da banana _____</b>	<b>55</b>
<b>2.3.5 Encolhimento e porosidade das amostras de banana durante a secagem _____</b>	<b>66</b>
<b>2.3.6 Mudanças estruturais nas amostras de banana durante a secagem _____</b>	<b>73</b>
<b>2.4 CONCLUSÕES _____</b>	<b>86</b>
<b>CAPÍTULO 3 ISOTERMAS DE SORÇÃO E TRANSIÇÕES DE FASE DA BANANA _____</b>	<b>89</b>
<b>RESUMO _____</b>	<b>89</b>
<b>3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA _____</b>	<b>90</b>
<b>3.1.1 Transições de fase _____</b>	<b>90</b>
<b>3.1.2 Temperatura de transição vítrea (<math>T_g</math>) _____</b>	<b>92</b>
<b>3.1.3 O estado vítreo e o estado gomoso _____</b>	<b>93</b>
<b>3.1.4 O efeito da água como plasticizante _____</b>	<b>94</b>
<b>3.1.5 Temperatura de transição vítrea – Aplicação _____</b>	<b>95</b>
<b>3.1.6 Temperatura de transição vítrea e desidratação _____</b>	<b>96</b>
<b>3.1.7 Temperatura de transição vítrea e atividade de água _____</b>	<b>98</b>
<b>3.1.8 Temperatura de transição vítrea e isotermas de sorção _____</b>	<b>99</b>
<b>3.1.9 Temperatura de transição vítrea e crocância _____</b>	<b>101</b>
<b>3.1.10 Métodos usados para determinação de <math>T_g</math> _____</b>	<b>102</b>
<b>3.2 MATERIAL E MÉTODOS _____</b>	<b>104</b>
<b>3.2.1 Caracterização química da matéria-prima: amostras de origem brasileira _____</b>	<b>104</b>
<b>3.2.2 Isotermas de sorção _____</b>	<b>104</b>

Preparação das amostras _____	104
Determinação das isotermas de sorção – Método Estático-Gravimétrico _____	105
Ajuste matemático dos resultados das isotermas de sorção _____	108
<b>3.2.3 Temperatura de transição vítrea (<math>T_g</math>) _____</b>	<b>108</b>
Preparação das amostras _____	108
Conteúdo de umidade _____	110
Atividade de água ( $a_w$ ) _____	111
Condições dos ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC) _____	111
<b>3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO _____</b>	<b>115</b>
<b>3.3.1 Caracterização química da matéria-prima: amostras de origem brasileira _____</b>	<b>115</b>
<b>3.3.2 Isotermas de sorção _____</b>	<b>116</b>
<b>3.3.3 Transições de fase _____</b>	<b>125</b>
Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) _____	125
Determinação do efeito da água como plasticizante _____	143
Variação da temperatura de transição vítrea com a atividade de água _____	149
Determinação do mínimo conteúdo de água não congelável - $X_g'$ _____	153
<b>3.4 CONCLUSÕES _____</b>	<b>154</b>
<b>CAPÍTULO 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS _____</b>	<b>159</b>
<b>CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS _____</b>	<b>163</b>
<b>5.1 CONCLUSÕES GERAIS _____</b>	<b>163</b>
<b>5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS _____</b>	<b>165</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____</b>	<b>167</b>
<b>APÊNDICE A _____</b>	<b>183</b>
<b>APÊNDICE B _____</b>	<b>185</b>
<b>APÊNDICE C _____</b>	<b>189</b>
<b>APÊNDICE D _____</b>	<b>193</b>

**APÊNDICE E** \_\_\_\_\_ **197**

**APÊNDICE F** \_\_\_\_\_ **199**

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo 2

- Tabela 2.1.** Composição química aproximada da banana nanica madura produzida no Brasil \_\_\_\_\_ **11**
- Tabela 2.2.** Processos de secagem e tempos de amostragem para as amostras de banana de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR) \_\_\_\_\_ **41**
- Tabela 2.3.** Caracterização química da banana nanica fresca (base úmida) submetida à secagem na condição HTST/AD para análises de encolhimento, porosidade e estrutura - banana de origem brasileira \_\_\_\_\_ **54**
- Tabela 2.4.** Resultados do ajuste dos modelos Exponencial e Page na secagem da banana de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR) \_\_\_\_\_ **62**

### Capítulo 3

- Tabela 3.1.** Tempos de amostragem para as amostras de banana de origem brasileira (BR) submetidas à secagem HTST(150°C-15min)/AD - BR para posterior análise em DSC \_\_\_\_\_ **110**
- Tabela 3.2.** Caracterização química da banana nanica fresca (base úmida), de origem brasileira (BR), submetida à secagem na condição HTST/AD para determinação das isotermas de sorção e análises no DSC \_\_\_\_\_ **116**
- Tabela 3.3.** Isotermas de sorção, a 25°C, para a banana fresca com 20°Brix e para a banana seca na condição HTST(150°C-12min)/AD - banana de origem portuguesa (PT); e para a banana seca nas condições HTST(130°C-30min)/AD e HTST(150°C-15min)/AD - banana de origem brasileira (BR) \_\_\_\_\_ **117**

- Tabela 3.4.** Parâmetros de ajuste das isotermas de sorção aos modelos de BET e GAB para a banana fresca (20°Brix) e para a banana seca na condição HTST(150°C-12min)/AD<sup>1</sup> - banana de origem portuguesa (PT); e para a banana seca nas condições HTST(130°C -30min)/AD e HTST(150°C-15min)/AD - banana de origem brasileira (BR) \_\_\_\_\_ **118**
- Tabela 3.5.** Temperatura de transição vítrea (valores médios) de banana fresca (20°Brix) de origem portuguesa após o equilíbrio em soluções saturadas de sal a 25°C \_\_\_\_\_ **127**
- Tabela 3.6.** Propriedades de fase (valores médios), antes e depois do *annealing*, de amostras de banana fresca (20°Brix) de origem portuguesa com  $a_w$  igual a 0,810 e 0,846 \_\_\_\_\_ **132**
- Tabela 3.7.** Tempos de amostragem e propriedades de fase (valores médios) de amostras do meio de banana seca de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD – BR \_\_\_\_\_ **137**
- Tabela 3.8.** Tempos de amostragem e propriedades de fase (valores médios) de amostras da superfície da banana seca de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD – BR \_\_\_\_\_ **140**
- Tabela 3.9.** Parâmetros da equação 3.4,  $T_g$  versus  $a_w$ , para as amostras de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR) \_\_\_\_\_ **151**

## Apêndices

- Tabela A1.** Etapa de resfriamento do processo HTST/AD realizado em Portugal (PT) com a Temperatura de *set point* ( $T_{sp}$ ) ajustada para 70°C \_\_\_\_\_ **183**
- Tabela A2.** Etapa de resfriamento do processo HTST/AD realizado no Brasil (BR) com decrescentes mudanças na Temperatura de *set point* ( $T_{sp}$ ) até se atingir os 70°C \_\_\_\_\_ **183**
- Tabela E1.** Atividade de água das soluções saturadas de sais a 25°C \_\_\_\_\_ **197**

## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo 2

- Figura 2.1.** Fotos da banana de origem portuguesa. (a) bananas com casca dispostas numa folha A4 (21 cm x 29,7 cm); (b) amostras seca e fresca cortadas em  $\frac{1}{4}$  de rodela; (c) amostras secas dispostas na bandeja de secagem (régua de 20 cm) \_\_\_\_\_ **27**
- Figura 2.2.** Cortador de bananas em aço inoxidável. (a) vista superior; (b) vista lateral no momento do corte de uma rodela de banana; (c) vista lateral com a rodela de banana cortada \_\_\_\_\_ **28**
- Figura 2.3.** Fotos da banana de origem brasileira. (a) bananas com casca (régua de 30 cm); (b) amostra fresca cortada em rodela de 1 cm e em  $\frac{1}{4}$  de rodela; (c) amostras fresca e seca cortadas em  $\frac{1}{4}$  de rodela; (d) amostras secas dispostas na bandeja de secagem (régua de 30 cm) \_\_\_\_\_ **29**
- Figura 2.4.** Foto do equipamento de secagem usado em Portugal. (a) detalhe da coluna de secagem fora do corpo do secador; (b) detalhe do painel de controle; (c) secador completo \_\_\_\_\_ **31**
- Figura 2.5.** Diagrama esquemático do equipamento de secagem (1 = entrada do ar de secagem, 2 = soprador (*fan*), 3 = válvula borboleta para ajuste da vazão do ar, 4 = bloco de resistências de aquecimento, 5 = coluna circular de secagem, 6 = gaveta para a bandeja de secagem, 7 = coluna de secagem, 8 = saída do ar de secagem, 9 = termopar, 10 = painel de controle, 11 = controlador PID) \_\_\_\_\_ **32**
- Figura 2.6.** Foto do equipamento de secagem usado no Brasil. (a) secador completo; (b) detalhe da coluna de secagem com a bandeja disposta na gaveta superior \_\_\_\_\_ **33**

- Figura 2.7.** Amostras frescas de banana nanica na bandeja de secagem com o uso do disco de alumínio. Fonte: Hofsetz (2003) \_\_\_\_\_ **35**
- Figura 2.8.** Fluxograma simplificado do processo de secagem realizado em Portugal \_\_\_\_\_ **38**
- Figura 2.9.** Fluxograma simplificado do processo de secagem realizado no Brasil \_\_\_\_\_ **40**
- Figura 2.10.** Fotos do picnômetro a gás construído por Sereno *et al.* (2007). (a) câmara de amostragem aberta; (b) câmara de amostragem fechada \_\_\_\_\_ **44**
- Figura 2.11.** Sistema usado em Portugal para medir o volume aparente. (a) sistema completo; (b) detalhe de uma amostra seca imersa em n-heptano \_\_\_\_\_ **45**
- Figura 2.12.** Sistema usado no Brasil para medir o volume aparente. (a) sistema completo; (b) detalhe de uma amostra fresca imersa em n-hexano \_\_\_\_\_ **47**
- Figura 2.13.** Sistema usado em Portugal para aquisição de imagens. (a) sistema completo: estereomicroscópio, câmera fotográfica e computador; (b) detalhe do estereomicroscópio com a câmera acoplada \_\_\_\_\_ **51**
- Figura 2.14.** Fotos de uma amostra de banana fresca. (a) quatro diferentes fotos de uma única amostra cortada; (b) as quatro fotos coladas para formar uma foto completa \_\_\_\_\_ **51**
- Figura 2.15.** Sistema usado no Brasil para aquisição de imagens. (a) sistema completo: estereomicroscópio, câmera fotográfica e televisão; (b) detalhe do estereomicroscópio com a câmera acoplada \_\_\_\_\_ **53**

- Figura 2.16.** Razão do conteúdo de umidade experimental (MR) *versus* tempo de secagem de bananas de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR) \_\_\_\_\_ **57**
- Figura 2.17.** Dados experimentais *versus* preditos pelo modelo de Page na cinética de secagem da banana de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR) \_\_\_\_\_ **64**
- Figura 2.18.** Dados experimentais do encolhimento volumétrico ( $S_b$ ) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR) na secagem da banana de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR). Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem \_\_\_\_\_ **67**
- Figura 2.19.** Dados experimentais da porosidade, apresentada como um incremento ( $\Delta\epsilon$ ), na secagem de banana de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR). Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem \_\_\_\_\_ **71**
- Figura 2.20.** Mudanças estruturais nas amostras de bananas de origem portuguesa submetidas ao processo ADP-70°C-8h. (a) amostras frescas; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 45 min; (e) 2 h a; (f) 4 h; (g) 5 h; (h) 8 h \_\_\_\_\_ **75**
- Figura 2.21.** Mudanças estruturais nas amostras de bananas de origem portuguesa submetidas ao processo HTST(150°C-12min)/AD. (a) amostra fresca; (b) 3 min de pulso HTST; (c) 9 min de pulso HTST; (d) 12 min de pulso HTST; (e) 10 min da etapa de resfriamento; (f) 25 min da etapa de resfriamento; (g) 1 h da etapa AD; (h) 3 h da etapa AD; (i) 5 h da etapa AD \_\_\_\_\_ **77**

**Figura 2.22.** Mudanças estruturais nas amostras de bananas de origem brasileira submetidas ao processo HTST(130°C-30min)/AD. (a) 5 min de pulso HTST; (b) 15 min de pulso HTST; (c) 30 min de pulso HTST; (d) 15 min da etapa de resfriamento; (e) 34 min da etapa de resfriamento; (f) 1 h da etapa AD; (g) 3 h da etapa AD; (h) 5 h da etapa AD; (i) 7 h da etapa AD \_\_\_\_\_ **79**

**Figura 2.23.** Mudanças estruturais nas amostras de bananas de origem brasileira submetidas ao processo HTST(150°C-15min)/AD. (a) 6 min de pulso HTST; (b) 9 min de pulso HTST; (c) 15 min de pulso HTST; (d) 18 min da etapa de resfriamento; (e) 38 min da etapa de resfriamento; (f) 1 h da etapa AD; (g) 3 h da etapa AD; (h) 5 h da etapa AD; (i) 6 h da etapa AD \_\_\_\_\_ **81**

### Capítulo 3

**Figura 3.1.** Estados em que podem encontrar-se 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). Fonte: Martinez *et al.* (1998) \_\_\_\_\_ **91**

**Figura 3.2.** Temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , de alimentos em função do valor de atividade de água, a 25°C. Fonte: Roos e Karel (1991); Jouppila e Roos (1994) \_\_\_\_\_ **99**

**Figura 3.3.** 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 ( $\Delta C_p$ ). Fonte: Roos (1995) \_\_\_\_\_ **103**

**Figura 3.4.** Foto do calorímetro da *Shimadzu Corp.* (modelo DSC-50) usado em Portugal \_\_\_\_\_ **112**

- Figura 3.5.** Foto do calorímetro da *TA Instruments* (modelo TA-MDSC-2920) usado no Brasil. (a) equipamento completo sem a célula *DSC Cooling Can*; (b) equipamento com a célula: nitrogênio sendo colocado na *DSC Cooling Can* \_\_\_\_\_ **114**
- Figura 3.6.** Isotermas de sorção, a 25°C, da banana fresca (20°B rix) e da banana seca na condição HTST(150°C-12min)/AD - banana de origem portuguesa (PT); e da banana seca nas condições HTST(130°C-30min)/AD e HTST(150°C-15min)/AD - banana de origem brasileira (BR) \_\_\_\_\_ **120**
- Figura 3.7.** Termogramas de banana fresca de origem portuguesa equilibrada em soluções saturadas de sais, a 25°C, com  $a_w$  variando de 0,113 a 0,902 (taxa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup>) \_\_\_\_\_ **126**
- Figura 3.8.** Termogramas de banana fresca de origem portuguesa com  $a_w$  igual a 0,810 (—) e 0,846 (—). a) antes do *annealing*; b) depois do *annealing* de 60 min; c) depois do *annealing* de 90 min (taxa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup>) \_\_\_\_\_ **131**
- Figura 3.9.** Termogramas de banana de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD – Meio (taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>) \_\_\_\_\_ **135**
- Figura 3.10.** Termogramas de banana de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD – Superfície (taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>) \_\_\_\_\_ **139**
- Figura 3.11.** Temperatura de transição vítrea experimental e ajustada pelo modelo de Gordon-Taylor para a banana fresca (20°Brix), de origem portuguesa, equilibrada em soluções de sais saturados a 25°C \_\_\_\_\_ **145**

**Figura 3.12.** Variação da temperatura de transição vítrea com a atividade de água para a banana fresca (20°Brix), de origem portuguesa, equilibrada em soluções de sais saturados a 25°C \_\_\_\_\_ **150**

**Figura 3.13.** Variação da temperatura de transição vítrea com a atividade de água para a banana de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD – Superfície \_\_\_\_\_ **151**

## **Apêndices**

**Figura B1.** Razão do conteúdo de umidade experimental (MR) *versus* tempo de secagem de bananas de origem portuguesa (PT) \_\_\_\_\_ **185**

**Figura B2.** Razão do conteúdo de umidade experimental (MR) *versus* tempo de secagem de bananas de origem brasileira (BR) \_\_\_\_\_ **186**

**Figura B3.** Razão do conteúdo de umidade experimental (MR) *versus* tempo de secagem de bananas de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR) para as condições HTST(130°C-23min)/AD – PT e HTST(130°C-30min)/AD – BR \_\_\_\_\_ **187**

**Figura B4.** Razão do conteúdo de umidade experimental (MR) *versus* tempo de secagem de bananas de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR) para as condições HTST(150°C-12min)/AD – PT e HTST(150°C-15min)/AD – BR \_\_\_\_\_ **188**

**Figura C1.** Dados experimentais do encolhimento volumétrico ( $S_b$ ) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR) na secagem da banana de origem portuguesa (PT). Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem \_\_\_\_\_ **189**

- Figura C2.** Dados experimentais do encolhimento volumétrico ( $S_b$ ) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR) na secagem da banana de origem brasileira (BR). Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem \_\_\_\_\_ **190**
- Figura C3.** Dados experimentais do encolhimento volumétrico ( $S_b$ ) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR) na secagem da banana de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR) para as condições HTST(130°C-23min)/AD – PT e HTST(130°C-30 min)/AD – BR. Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem \_\_\_\_\_ **191**
- Figura C4.** Dados experimentais do encolhimento volumétrico ( $S_b$ ) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR) na secagem da banana de origem portuguesa e brasileira para as condições HTST(150°C-12min)/AD – PT e HTST(150°C-15min)/AD – BR. Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem \_\_\_\_\_ **192**
- Figura D1.** Dados experimentais da porosidade, apresentada como um incremento ( $\Delta\epsilon$ ), na secagem de banana de origem portuguesa (PT) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR). Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem \_\_\_\_\_ **193**
- Figura D2.** Dados experimentais da porosidade, apresentada como um incremento ( $\Delta\epsilon$ ), na secagem de banana de origem brasileira (BR) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR). Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a

passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem \_\_\_\_\_ **194**

**Figura D3.** Dados experimentais da porosidade, apresentada como um incremento ( $\Delta\epsilon$ ), na secagem de banana de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR) para as condições HTST(130°C-23mi n)/AD – PT e HTST(130°C-30min)/AD – BR. Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem \_\_\_\_\_ **195**

**Figura D4.** Dados experimentais da porosidade, apresentada como um incremento ( $\Delta\epsilon$ ), na secagem de banana de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR) para as condições HTST(150°C-12mi n)/AD – PT e HTST(150°C-15min)/AD – BR. Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem \_\_\_\_\_ **196**

**Figura F1.** Termogramas de banana de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD – Superfície e Meio – Tempo de amostragem: 6 min do pulso HTST a 150°C (taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>) \_\_\_\_\_ **199**

**Figura F2.** Termogramas de banana de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD – Superfície e Meio – Tempo de amostragem: 15 min do pulso HTST a 150°C (taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>) \_\_\_\_\_ **200**

**Figura F3.** Termogramas de banana de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD – Superfície e Meio – Tempo de amostragem: 33 min da etapa de resfriamento (taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>) \_\_\_\_\_ **201**

**Figura F4.** Termogramas de banana de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD – Superfície e Meio – Tempo de amostragem: 65 min da etapa de resfriamento (taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>) \_\_\_\_\_ **202**

**Figura F5.** Termogramas de banana de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD – Superfície e Meio – Tempos de amostragem: 265 min da etapa AD (3 h) e 425 min da etapa AD (6 h) (taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>) \_\_\_\_\_ **203**



## NOMENCLATURA

A e B	parâmetros empíricos da equação linear $T_g$ versus $a_w$
AD	<i>air drying</i> – etapa de secagem convencional
ADP	<i>air drying process</i> – processo de secagem convencional
<i>annealing</i>	têmpera
<i>anneal</i>	<i>annealing</i>
$a_w$	atividade de água (adimensional)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
bs	base seca (kg H <sub>2</sub> O. kg sólido seco <sup>-1</sup> )
bu	base úmida (kg H <sub>2</sub> O. kg amostra <sup>-1</sup> )
C e D	parâmetros empíricos da equação linear $\Delta H_m$ versus $X_w$
$C_b$	constante da equação de BET
$C_g$	constante da equação de GAB
$C_p$	capacidade calorífica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
GAB	Guggenheim-Anderson-Boer
H	entalpia ( $\Delta H$ em J.g <sup>-1</sup> )
HTST	<i>high temperature and short time</i> – pulso de secagem a alta temperatura e curto tempo
k	parâmetro do modelo de secagem (min <sup>-1</sup> ou min <sup>-n</sup> )
$k_{GT}$	parâmetro do modelo de Gordon-Taylor
$K_g$	constante da equação de GAB
MR	razão do conteúdo de umidade (adimensional)
n	parâmetro do modelo de secagem (adimensional)

$R^2$	coeficiente de determinação
$S_b$	encolhimento (adimensional)
SQR	soma do quadrado dos resíduos
t	tempo de secagem (min ou h)
T	temperatura (°C)
$T_g$	temperatura de transição vítrea (°C)
$T_g'$	temperatura da matriz maximamente congelada (°C)
V	volume ( $m^3$ )
X	conteúdo de umidade ( $kg\ H_2O \cdot kg\ sólido\ seco^{-1}$ )
$X_g'$	conteúdo de umidade não-congelável ( $kg\ H_2O \cdot kg\ sólido\ seco^{-1}$ )
$X_{bm}$	parâmetro respresentativo do conteúdo de umidade da monocamada da equação de BET ( $kg\ H_2O \cdot kg\ sólido\ seco^{-1}$ )
$X_{gm}$	parâmetro respresentativo do conteúdo de umidade da monocamada da equação de GAB ( $kg\ H_2O \cdot kg\ sólido\ seco^{-1}$ )
$W_m$	fração mássica (%)
W	massa (g)

### ***Letras gregas***

$\varepsilon$	porosidade (%)
$\Delta\varepsilon$	incremento de porosidade (%)
$\rho$	densidade

### ***Subscritos***

0	inicial
1	relacionado à primeira temperatura de transição vítrea ( $T_{g1}$ )

2	relacionado à segunda temperatura de transição vítrea ( $T_{g2}$ )
a	arame
amos	amostra
b	aparente ( <i>bulk</i> )
c	cristalização
col	colapso
e	equilíbrio
exp	experimental
f	final
m	<i>melt</i> (fusão)
média	média
<i>midpoint</i>	ponto central
mod	modelo
n-hep	n-heptano
n-hex	n-hexano
s	sólido
sp	<i>set point</i>
p	partícula
w	água ( <i>water</i> )
ms	sólido
mw	água



## Capítulo 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A banana é uma fruta cultivada em muitos países das regiões tropicais e subtropicais do planeta. A Índia é o principal produtor da fruta, seguida do Brasil, cuja exportação é menos de 1% da produção nacional, o que representa uma participação muito pequena no mercado mundial (ALMEIDA *et al.*, 2001; FAO, 2005).

Devido ao rápido amadurecimento, a banana normalmente sofre uma rápida deterioração após a colheita e, por isso, torna-se imprescindível a busca de alternativas econômicas para o aproveitamento do excedente de produção. Uma dessas alternativas de aproveitamento da fruta é a produção de banana desidratada crocante, que apresenta um sabor inigualável e uma textura atraente, podendo ser consumida na forma de *snacks* ou mesmo como ingrediente de cereais matinais e barras de cereais (ZAMMER, 1995; JACK *et al.*, 1997; HOFSETZ, 2003).

O processo de desidratação pode ser usado para reduzir as perdas nas safras, aumentar a vida de prateleira de um produto, reduzir o peso do mesmo – e assim reduzir os custos de embalagem – aumentar os atributos sensoriais, preservar os valores nutricionais, entre outras vantagens (ACHANTA; OKOS, 1996). É por isso que a desidratação é uma das operações unitárias mais utilizadas na indústria de alimentos e, de um ponto de vista tecnológico, é geralmente o passo final num processo industrial e determina, para uma larga extensão, a qualidade final do produto (SERENO; MEDEIROS, 1990). Além disso, a etapa de desidratação exige atenção especial por ser responsável, em grande parte, pelas características do produto final. A remoção de água pode alterar as propriedades físicas, sensoriais, nutricionais e microbiológicas do alimento, podendo resultar num produto com textura pouco atraente, perda do aroma e da cor, elevado grau de encolhimento (BRENNAN, 1994), além de promover o crescimento e desenvolvimento de microorganismos se o valor de atividade de

água não for reduzido para uma faixa que promova a estabilidade do alimento (TOLEDO, 1991).

Alguns estudos com frutas e hortaliças mostram que a secagem a ar quente sozinha acaba por não fornecer produtos de boa qualidade, principalmente devido ao prolongado tempo de secagem, o que acaba por afetar as características de cor, textura e volume do produto final (MASKAN, 2000; RATTI, 2001). Por esta razão, a secagem a ar quente combinada com outros métodos de desidratação tem se mostrado uma importante ferramenta na obtenção de um produto com menor tempo de desidratação e com sabor e textura atrativos ao consumo (MASKAN, 2001; SCHULTZ *et al.*, 2007; PEREIRA *et al.*, 2007).

A incorporação de um pulso de secagem inicial a alta temperatura e curto tempo (*High Temperature and Short Time* - HTST) num processo convencional de secagem a ar quente tem sido estudada como uma alternativa para produzir alimentos secos e crocantes com características sensoriais que se assemelham aos produtos liofilizados, apresentando uma estrutura altamente porosa e um mínimo grau de encolhimento (VARNALIS *et al.*, 2001a; WISET *et al.*, 2005; SCHULTZ *et al.*, 2007).

Entretanto, durante ou após o processo de secagem, muitos alimentos passam para um estado amorfo, um estado de não-equilíbrio, no qual qualquer mudança no estado físico do alimento tem a possibilidade de afetar as características físico-químicas dos componentes que constituem o mesmo. Um dos fatores que causa essa mudança estrutural na parte amorfa do alimento é a temperatura do produto. Acima de um valor crítico, conhecido como temperatura de transição vítrea, um sólido com estrutura amorfa vítrea começa a passar para um estado amorfo de semi-líquido gomoso. Esta mudança estrutural influencia o processo e a qualidade físico-química do produto final e, no caso de alimentos secos e crocantes, pode estar diretamente relacionada à perda da crocância (ROOS, 1995; ACHANTA; OKOS, 1996; BARONI, 2004).

O estudo das transições de fase nos alimentos mostra a grande importância de seu controle para a maioria dos produtos e processos. Como essas fases amorfas aparecem freqüentemente em produtos de baixa umidade ou congelados, a importância de caracterizar a temperatura de transição vítrea ocorre justamente pela possibilidade de se determinar a qualidade e estabilidade dos alimentos, trabalho principalmente em alimentos que apresentam um baixo teor de umidade (SLADE; LEVINE, 1995), como o produto final deste trabalho.

Cumprido acrescentar, por fim, que as dificuldades na desidratação da banana madura residem no fato dela apresentar propriedades termoplásticas quando aquecida. O produto obtido é altamente higroscópico, pelo alto teor de açúcares que apresenta, e de difícil conservação, por ser altamente susceptível a reações enzimáticas e não-enzimáticas, quando em presença de oxigênio (MEDINA *et al.*, 1985). Os produtos higroscópicos têm a propriedade de realizar trocas de água, sob a forma de vapor ou líquido, com o ambiente que os envolve, por adsorção ou dessorção, considerando as características hídricas dos produtos e do meio que o circunda. Sendo assim, a determinação das isotermas de sorção é de grande importância no estudo da conservação de alimentos desidratados, em particular as bananas. O conhecimento das isotermas de sorção é essencial para estabelecer o teor de umidade que possibilite aumentar a vida de prateleira do alimento (LIMA *et al.*, 2000; MORAGA *et al.*, 2006).

Este trabalho trata do estudo de um processo de secagem combinada – uma secagem inicial com um pulso a alta temperatura e curto tempo (HTST) seguido de uma secagem convencional a ar quente a 70°C – e está dividido em 5 capítulos.

O Capítulo 1, aqui descrito, apresentou uma introdução geral sobre o assunto a ser discutido nesta tese.

O Capítulo 2 apresenta os resultados das mudanças de volume, porosidade e estrutura, ao longo de toda a secagem, para amostras de banana de origem portuguesa, como parte do plano de doutorado-sanduíche realizado na Faculdade

de Engenharia da Universidade do Porto, em Portugal, e para amostras de banana de origem brasileira, trabalho desenvolvido no Brasil. Ainda neste capítulo serão mostrados os resultados do ajuste de modelos matemáticos à cinética de secagem e a caracterização química da matéria-prima, esta última para a banana de origem brasileira.

O capítulo 3 apresenta a determinação experimental da temperatura de transição vítrea de amostras de banana no processo combinado de secagem. A transição vítrea da banana de origem portuguesa foi determinada para amostras da banana fresca, acondicionadas em oito saís com diferentes umidades. Já a transição vítrea da banana de origem brasileira foi determinada para a amostra fresca e para amostras desidratadas coletadas durante todo o processo de secagem até o produto final. Também neste capítulo, serão mostrados os resultados referentes às isotermas de adsorção para o produto final, para ambas as origens, assim como a isoterma de dessorção para a fruta fresca de origem portuguesa.

O capítulo 4 apresenta as considerações finais do trabalho mostrando uma comparação entre as mudanças de volume, porosidade e estrutura vistas no capítulo 2, com as transições de fase e isotermas de sorção, vistas no capítulo 3.

O capítulo 5 apresenta as conclusões gerais do trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.

### ***Objetivos da Tese***

O presente trabalho de tese teve como objetivo principal estudar as mudanças de volume e porosidade no decorrer de diferentes condições de secagem combinada em amostras de banana de origem portuguesa e brasileira.

Os objetivos específicos foram:

- Verificar qual condição de secagem fornece um produto com maior porosidade e menor grau de encolhimento.
- Verificar a estrutura porosa formada através de microscopia ótica e relacionar essas mudanças estruturais com o mecanismo de secagem e a interação porosidade-encolhimento.
- Estudar e determinar qual melhor ajuste matemático à cinética de secagem.
- Determinar experimentalmente as isotermas de sorção de maneira a se obter os valores do conteúdo de umidade de equilíbrio do produto final, em diferentes faixas de atividade de água.
- Determinar a temperatura de transição vítrea por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) de amostras de banana de origem brasileira retiradas durante distintos tempos de secagem e verificar se a diferença entre a temperatura de transição vítrea das amostras coletadas na parte mais externa (superfície) da fruta seca e da parte interna (meio), ao longo da secagem, influenciam nas mudanças de volume e porosidade.



## **Capítulo 2 SECAGEM E PROPRIEDADES FÍSICAS DA BANANA**

### **RESUMO**

Neste capítulo é descrito o estudo de um processo de secagem combinada – uma secagem inicial com um pulso a alta temperatura e curto tempo seguido de uma secagem convencional a ar quente a 70°C. O objetivo é caracterizar o comportamento do alimento durante a secagem através das mudanças de encolhimento, porosidade e estrutura, assim como determinar o melhor modelo de ajuste matemático aos dados das cinéticas de secagem, tanto para a parte experimental desenvolvida no plano de doutorado-sanduíche realizado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, em Portugal, quanto para a parte experimental realizada no Brasil. Na parte realizada em Portugal, os resultados obtidos foram comparados com uma secagem convencional a 70°C sem o pulso a alta temperatura e curto tempo. Os resultados mostraram que o melhor modelo matemático para o ajuste dos dados da cinética de secagem foi o modelo de Page, para todas as amostras (Portugal e Brasil). Os diferentes processos promoveram diferentes mudanças estruturais nas amostras, o que acabou por afetar suas características macroscópicas. O processo combinado de secagem utilizando um pulso de alta temperatura seguido de uma secagem convencional promoveu a expansão do alimento, resultando num mínimo grau de encolhimento e em valores elevados de porosidade. As amostras submetidas somente à secagem convencional atingiram um menor valor de porosidade e um maior grau de encolhimento, quando comparadas às amostras com o pulso a alta temperatura e curto tempo. As análises da estrutura das amostras de banana durante os processos estudados comprovaram as mudanças observadas na porosidade e no encolhimento.

## 2.1 Revisão bibliográfica

### 2.1.1 *Banana*

- **Origem e produção**

Símbolo dos países tropicais e conhecida no mundo todo, a banana é a fruta mais popular do Brasil. Contam os historiadores que antes mesmo do descobrimento do Brasil, a fruta já servia de alimento para os índios que habitavam este país. Quando Cabral aqui chegou, encontrou os indígenas comendo “in natura” bananas de um cultivar muito digestivo que se supõe tratar-se do “Prata” e um outro, rico em amido e que precisava ser cozido antes do consumo, chamado de “pacoba” que deve ser o cultivar “Pacová”. No entanto, foi pelas mãos dos portugueses que as bananas produzidas atualmente – nanica, maçã, prata, da terra e ouro – desembarcaram em solo brasileiro no século 16. Registros de importação das primeiras bananeiras para o continente americano datam de épocas em que já se conhecia, no continente asiático, elevado número de espécies do gênero *Musa*, inclusive aquelas sem valor alimentício. Como tais espécies não foram encontradas pelos descobridores em nossa terra, pode-se deduzir que deve ter havido uma seleção do material que foi trazido desses locais de origem da bananeira. Esse aspecto é um ponto pacífico, em que os historiadores têm se baseado para explicar a migração do povo asiático que deu origem aos índios das Américas. Atribui-se a esses imigrantes a primeira seleção de bananas no mundo e também a introdução das primeiras sementes produtoras de bananeiras comestíveis no continente americano. Já a palavra *banana* pode ser originária das línguas serra-leonesa e liberiana (costa ocidental da África), ou pode ser uma simples incorporação de um termo cunhado pelos portugueses (MOREIRA, 1987).

Na evolução das bananeiras comestíveis participaram, principalmente, as espécies diplóides selvagens *Musa acuminata* Colla e *Musa balbisiana* Colla, de modo que cada cultivar deve conter combinações variadas de genomas completos

dessas espécies parentais. Esses genomas são denominados pelas letras A (*Musa acuminata*) e B (*Musa balbisiana*), de cujas combinações resultam os grupos AA, BB, AAA, AAB, ABB, AAAA, AAAB, AABB e ABBB. Todos esses grupos foram constatados por avaliação taxonômica (identificação dos grupos genômicos), com exceção do grupo AAAA, que foi obtido por cruzamentos experimentais (ALVES, 1999).

Existe cerca de cem tipos de bananas plantadas no mundo todo, porém as mais cultivadas no Brasil são a nanica e a prata. A banana brasileira, devido ao clima e natureza favoráveis, é cultivada em grande parte do país e pode ser encontrada e adquirida o ano todo. A produção brasileira está distribuída por todo o território nacional, sendo a Região Nordeste a maior produtora (34%), seguida das Regiões Norte (26%), Sudeste (24%), Sul (10%) e Centro-Oeste (6%) (ALMEIDA *et al.*, 2001; FANCELLI, 2003). No estado de São Paulo, o terceiro maior produtor depois da Bahia e do Pará, a produção está concentrada no Vale do Ribeira e Litoral Sul, destacando-se os municípios de Cajati (12,7%), Miracatu (10,6%), Juquiá (9,6%), Itariri (8,4%) e Itanhaém (8,2%). A banana responde por mais de 60% do valor da produção agrícola regional, sendo sua principal atividade econômica (CEASA-CAMPINAS, 2007). Embora o Brasil seja o segundo maior produtor mundial da fruta, sua participação no mercado internacional ainda é marginal. Nos últimos anos, o Brasil tem exportado menos de 1% de sua produção nacional (ALMEIDA *et al.*, 2001; FAO, 2005).

A banana pode ter o processo de maturação iniciado e completado naturalmente na planta ou em ambiente fechado, sob refrigeração, pelo período de uma a três semanas, findo o qual devem ser removidas para câmaras de maturação, cuja temperatura mínima de armazenagem dependerá da sensibilidade da fruta a danos pelo frio. No Brasil, em geral, a maturação é feita a uma temperatura que varia de 15°C a 18°C. O gás ativar das câmaras pode ser o acetileno ou o etileno e tem a finalidade de desencadear ou finalizar o processo de maturação, caracterizado quando o amido é convertido em açúcares e a casca perde a cor esverdeada. Quando as bananas são retiradas das câmaras de

maturação, devem ainda estar com as extremidades verdes (“ponta verde”), porém a parte mediana já amarelado. Se a temperatura ambiente for elevada (mais de 32°C), a temperatura da câmara é elevada progressivamente para 25°C antes da retirada das frutas, de maneira a evitar choques climáticos que podem ocasionar a morte imediata das células da casca, impedindo seu completo desenvolvimento (MOREIRA, 1987; ALVES, 1999).

A falta de cuidados na fase de comercialização é responsável por aproximadamente 40% de perdas do total de banana produzida no Brasil, sendo maiores nas regiões Norte e Nordeste, onde a atividade é menos organizada. As perdas estão assim distribuídas: na lavoura (mais de 5%), no processo de embalagem (mais de 2%), no atacado (6% a 10%), no varejo (10% a 15%), e no consumidor (5% a 8%) (FANCELLI, 2003).

- **Banana nanica**

A cultivar Nanica pertence ao grupo genômico AAA e subgrupo *Cavendish* de *Musa acuminata* Colla, sendo a cultivar mais disseminada no mundo, principalmente nas Ilhas Canárias, área mediterrânea do oeste da África, Ilha Samoa, Austrália e Brasil. É conhecida pelos nomes de “Pineo Enano” (Venezuela), “Pigmeo” (Colômbia), “Chino” (Jamaica) e “Dwarf Cavendish” (Austrália). No Brasil, a banana nanica é conhecida pelo nome de *baé* (Nordeste), *caturra* (Rio Grande do Sul), e também por banana d’água, verde, anã, cambota e banana-da-china (MEDINA *et al.*, 1985; ALVES, 1999).

O cacho tem forma cônica, com peso médio variando de 25 a 45 kg e possui de 10 a 13 pencas, com 16 a 34 frutos cada. O fruto mede de 14 a 25 cm, pesa de 87 g a 260 g, tem casca fina com cor amarelo-esverdeada, mesmo quando madura, apresentando polpa doce, de branco-cremosa a amarelo-pálida, macia e com sabor doce e aroma agradável. Em virtude de suas agradáveis peculiaridades de aroma e sabor, é consumida tanto na forma natural (fruta fresca) como na processada (ALVES, 1999; ALMEIDA *et al.*, 2001).

A composição química geral da porção comestível da banana nanica, com ênfase em seu valor nutricional, está apresentada na Tabela 2.1, segundo alguns trabalhos reportados na literatura.

Tabela 2.1: Composição química aproximada da banana nanica madura produzida no Brasil

Constituinte	Referência			
	Sgarbieri <i>et al.</i> (1965/1966)*	Medina <i>et al.</i> (1985)**	Moreira (1987)**	NEPA (2006)**
Água (%)	---	75,6	74,3	74
Açúcares Totais (%)	16,79	20,4	23,5	---
Amido (%)	0,99	1,2	1	---
Fibra (%)	---	0,6	0,3	1,9
Proteínas (%)	1,07	1,2	1,1	1
Gordura (%)	---	0,2	0,2	---
Cinzas (%)	---	0,8	1	0,8

\* em 100 g de fruta madura (peso médio)

\*\* em 100 g de polpa madura fresca

Na Tabela 2.1, pode-se observar que a banana nanica madura apresenta alguns resultados de composição química diferentes entre as referências citadas. Isso se deve, provavelmente, à origem da fruta e à metodologia empregada na caracterização, além de diferenças em seu estágio de maturação.

De acordo Medina *et al.* (1985), uma banana contém de 60% a 65% de polpa comestível, cujos carboidratos, aproximadamente 22%, são facilmente assimiláveis. A banana verde contém um alto teor de amido (cerca de 20%) que, durante a maturação, se converte, através das amilases, em açúcares, com predominância dos redutores – glicose e frutose, encontrados na proporção de 8% a 10% na polpa – e da sacarose, de 10% a 12%. A porcentagem de amido na

banana completamente madura é bem mais baixa, situando-se em torno de 0,5% a 2%. O conteúdo de umidade da polpa da banana nanica verde é, em média, 70%, e se eleva para 75% quando madura.

Uma das primeiras regras de processamento de alimentos ou preservação é converter alimentos perecíveis, tais como frutas e hortaliças, em produtos estáveis que possam ser armazenados por longos períodos de tempo reduzindo, desta forma, suas perdas. O processamento de bananas para obtenção de produtos elaborados tem sido direcionado para farinha de banana verde e madura, flocos, purê, néctar, bananada, balas, vinagre, suco, banana-passa, entre outros (MEDINA *et al.*, 1985).

### **2.1.2 Secagem de alimentos**

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. O uso de métodos de preservação física (aquecimento, congelamento, desidratação e embalagem) e os métodos químicos (pH e conservantes) continuam a ser usados extensivamente e, por isso, avanços tecnológicos para melhorar a eficiência e eficácia desses processos estão sempre em desenvolvimento. Esses processos têm em comum o objetivo de estender a vida de prateleira dos alimentos para permitir um armazenamento e uma distribuição adequados. Como uma das principais limitações da vida de prateleira é decorrente da atividade de microorganismos, esses processos são desenvolvidos para eliminar o dano microbiológico, ou, pelo menos, controlar e/ou evitar atividades bacterianas e de outros microorganismos que sejam potencialmente prejudiciais à saúde humana; isso é feito através da diminuição da água disponível no alimento (CUNNINGHAM, 1982; TOLEDO, 1991).

O processo de secagem é um dos mais importantes métodos de processamento na engenharia de alimentos e, por isso, na maioria dos processos

industriais existe pelo menos uma etapa de secagem. O objetivo principal da secagem é remover a água (ou outro líquido) de algum material, de modo a reduzir o conteúdo de líquido a um valor suficientemente baixo, reduzindo assim o valor de atividade de água ( $a_w$ ) para uma faixa na qual não ocorra o crescimento e desenvolvimento de microorganismos, onde a atividade enzimática esteja reduzida ao mínimo e não ocorram reações químicas e deteriorativas indesejáveis (TOLEDO, 1991; BRENNAN, 1994).

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).

- **Secagem convencional a ar quente**

A secagem a ar quente é o método mais antigo empregado industrialmente para produtos alimentícios, tendo surgido nos Estados Unidos, em 1780, a primeira patente para a secagem de hortaliças. Mas foi somente no século seguinte que os alimentos desidratados passaram a ser largamente produzidos, quando surgiu a necessidade de se mandar alimentos para as tropas britânicas durante a Guerra da Criméia (1854 - 1856) e para o exército da União durante a Guerra Civil Norte-Americana (1861 - 1865) (BRENNAN, 1994). A principal vantagem da secagem a ar quente é que ela fornece produtos desidratados que podem ter uma vida de prateleira relativamente longa. Porém, um dos problemas de se usar apenas a secagem a ar quente na desidratação de alimentos, é que o produto final normalmente não se encontra adequado ao gosto do consumidor, pois a qualidade do alimento seco pode ter reduzidas as características de cor, aroma, grau de reidratação e textura, e ainda apresentar um aspecto escurecido, devido ao longo tempo de secagem em temperaturas médias ou elevadas (KIM; TOLEDO, 1987; RATTI, 2001).

- **Secagem por microondas**

A secagem por microondas, com o objetivo de destruir a atividade microbiana em alimentos, começou a despontar interesse em meados de 1940, quando surgiram os primeiros trabalhos e os argumentos sobre efeitos térmicos e não-térmicos começaram a ser elaborados. A partir de então, muitas teorias começaram a avançar na compreensão e explicação de como campos eletromagnéticos poderiam matar microorganismos sem utilizar aquecimento (RAMASWAMY *et al.*, 2002). Entretanto, foi na década de 1980 que a necessidade da conservação da energia se tornou prioridade e levou ao melhoramento da eficiência térmica nos sistemas de secagem e em métodos de recuperação do calor do ar de saída das câmaras de secagem (BRENNAN, 1994). O uso do aquecimento por microondas com o propósito de eficiência térmica e conservação de energia revelou-se um método rápido e eficiente, quando comparada com a secagem convencional a ar quente (MASKAN, 2000).

A técnica de microondas envolve a conversão de energia eletromagnética em calor através de uma absorção e dissipação seletiva. A alta absorção da energia das microondas pelas moléculas de água resulta num maior aquecimento e em altas taxas de secagem do alimento, uma vez que o aumento da temperatura é bastante rápido (KOSTAROPOULOS; SARAVACOS, 1995). Entretanto, devido ao alto custo, a secagem por microondas não pode competir com a secagem a ar quente. Além disso, pode resultar num produto com qualidade inferior se não for adequadamente aplicada. Assim sendo, essencialmente por razões econômicas, a aplicação das microondas tem sido estudada somente nos últimos estágios da secagem, quando a secagem convencional é muito lenta. Este processo pode melhorar a capacidade de reidratação de alguns alimentos secos através do aumento da sua porosidade (KOSTAROPOULOS; SARAVAVOS, 1995; MASKAN, 2000).

- **Liofilização**

A liofilização, um outro método de secagem, começou a ser pesquisada no Reino Unido antes de 1950, o que levou ao desenvolvimento do método de liofilização acelerada (AFD – Accelerated Freeze Drying Method). 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 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). Os primeiros alimentos liofilizados foram usados pela NASA na missão Mercúrio 9, entretanto, somente um terço dos itens foram consumidos, devido a problemas com as embalagens e com o recipiente de água levado pelos astronautas (VODOVOTZ; BOURLAND, 2002). 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, 2001; TSURUTA; HAYASHI, 2006).

- **Secagem combinada**

O desenvolvimento de todas essas técnicas de desidratação descritas trouxe como vantagem a secagem em multiestágios, que se tornou reconhecida nos anos de 1970 e é largamente empregada desde então.

Com a possibilidade de se realizar uma secagem combinada, surgiu uma alternativa mais econômica para produzir alimentos com a qualidade semelhante aos produtos liofilizados, chamada *puffing*. O efeito do *puffing* promove o aumento do volume de um sólido a partir da expansão ou liberação de um gás (ou vapor) em seu interior, de maneira a criar uma estrutura celular forte ou propiciar a expansão ou ruptura de uma estrutura já existente (PAYNE *et al.*, 1989). Métodos para obter *puffing* incluem aplicação de vácuo, leitos fluidizados a alta temperatura, *explosion puffing* e um pulso de alta temperatura e curto tempo, todos eles combinados com outros métodos de desidratação, como a secagem convencional a ar quente. Esses métodos serão brevemente descritos a seguir.

- **Métodos de obtenção do *puffing***

As pesquisas com secagem utilizando pulso de vácuo em alimentos surgiram durante a Primeira Guerra Mundial (1914 - 1918), quando houve uma considerável expansão nas instalações para secagem de hortaliças na Europa; mas foi durante a Segunda Guerra Mundial (1939 - 1945) que ocorreu um grande desenvolvimento industrial na Europa e na América e surgiram as primeiras frutas desidratadas a vácuo (BRENNAN, 1994). Na aplicação de um pulso de vácuo ocorre uma operação de transferência de massa sólido-líquido, onde os gases ou vapores presentes no alimento são expandidos e parcialmente removidos da matriz do mesmo durante o pulso. Conseqüentemente, um diferencial positivo de pressão, entre a fase líquida e os gases intercelulares armazenados, surge depois que o processo retorna às condições atmosféricas e os espaços antes ocupados pelos gases passam a ser ocupados pela fase líquida (DEL VALLE *et al.*, 1998a). Este processo tem sido aplicado para bananas, maçãs, cenouras e batatas (KROKIDA *et al.*, 1997), assim como para bananas e pêras (DEL VALLE *et al.*, 1998a), entre outros gêneros alimentícios, e proporciona boas características de porosidade e densidade aparente.

A secagem utilizando leitos fluidizados surgiu no início de 1960 como uma alternativa de maximizar a área da superfície de secagem dentro de um espaço

relativamente pequeno (BRENNAN, 1994). Porém, foi somente mais tarde que este tipo de secagem foi realizada para obter produtos expandidos (efeito do *puffing*) utilizando um pulso HTST e, desde então, vem sendo empregada na desidratação de mirtilos (*blueberries*) (KIM; TOLEDO, 1987), bananas (LUCCAS, 1996), caju (AZOUBEL, 2002) e arroz (WISSET *et al.*, 2005), entre outros. O produto costuma apresentar um menor grau de encolhimento e alta capacidade de reidratação.

O método de *explosion puffing* começou a ser investigado em meados de 1970, quando alguns pesquisadores verificaram que usando uma pressão específica para cada alimento, era possível se encontrar um limite do conteúdo de umidade que proporcionava a criação de uma estrutura porosa sem desintegrar o produto (SULLIVAN; CRAIG JR., 1984). A partir de então, a aplicação do *explosion puffing* começou a ser bastante estudada em diversos trabalhos, como em batatas e cenoura (SULLIVAN; CRAIG JR., 1984), em hortaliças (aipos, cebolas, pimentões, batatas-doces) (KOZEMPEL *et al.*, 1989), em bananas (SACA; LOZANO, 1992), entre outros. Esta técnica, incorporada à secagem convencional a ar quente, foi desenvolvida para produzir alimentos semelhantes aos liofilizados. A economia do tempo de secagem chega aos 40%. Neste processo, o alimento parcialmente seco (umidade entre 15% e 35%, base úmida) é colocado sob pressão numa câmara, denominada "*puffing gun*", com vapor superaquecido. Depois de aproximadamente 1 min, a pressão é subitamente liberada ao abrir-se a tampa da câmara, causando uma parcial vaporização da água e criando uma estrutura porosa no alimento. Os benefícios deste processo são evidentes ao se observar a qualidade da textura, cor e sabor, além da capacidade de uma reidratação mais rápida e custos operacionais mais baixos (SULLIVAN; CRAIG JR., 1984).

- **Secagem com pulso HTST combinada com secagem convencional**

Um pulso de secagem a alta temperatura e curto tempo (*High Temperature and Short Time* – HTST) combinado com uma secagem convencional a ar quente

(*Air Drying* – AD) representa uma alternativa para reduzir o tempo total de secagem, apresenta efeito de inativação enzimática, promove aumento do volume do sólido (*puffing*) e sua porosidade – o que facilita a reidratação do sólido seco – e promove melhores características sensoriais ao produto final, especialmente aquelas associadas à crocância.

Luccas (1996) obteve *puffing* em banana prata em secador fluidizado operando entre 130° e 150°C, de 6 min a 15 min, com ar quente a 10 m.s<sup>-1</sup>, seguido de uma secagem convencional em secador de bandejas a 70°C por 5,5 horas e 1,5 m.s<sup>-1</sup>. O autor utilizou imersão prévia em solução de amido gelatinizado, o qual foi responsável pela formação de uma barreira à migração da água interior, de maneira que esta pudesse sofrer mudança de fase com o aumento da temperatura e, assim, promover a expansão e o aumento da porosidade. As condições ótimas encontradas pelo autor foram pulso HTST a 130°C por 12 min seguido de uma secagem posterior a 70°C por 5,5 horas. O produto final apresentou 6% de umidade, alto índice de reidratação, cor atraente, baixa densidade e crocância. Houve expansão do volume, devido ao aumento da pressão interna, e a formação de uma estrutura porosa (efeito do *puffing*). Segundo o autor, a aplicação de pré-tratamentos no pulso HTST tem sido estudada por muitos pesquisadores com o objetivo de fortalecer a estrutura celular e propiciar a formação de um produto poroso.

Visando reproduzir os resultados encontrados por Luccas (1996), Cardoso (1998) estudou o processo de secagem de banana-prata em leito vibro-fluidizado utilizando um pré-tratamento das amostras em soluções infiltrantes, de modo a fortalecer a estrutura celular, aliado a um pulso de pré-secagem HTST nas temperaturas de 130°C e 150°C e tempos de 13 e 8 minutos, respectivamente. Após o pulso HTST o produto passou para uma secagem convencional a 70°C com velocidade do ar de 3 m.s<sup>-1</sup>. A autora verificou que ambas condições de pulso HTST promoveram a formação de uma estrutura porosa, o que resultou num produto com boa expansão e alta capacidade de absorção de água.

Varnalis *et al.* (2001a,b) estudaram o mecanismo de secagem de cubos de batata submetidos a um pulso HTST em leito fluidizado (200°C por 50 s) seguido de uma secagem convencional (ar quente) a 90°C e velocidade do ar de secagem de 1,5 m.s<sup>-1</sup>. Os autores avaliaram a influência do branqueamento (feito em água em ebulição) e das condições de secagem no volume dos cubos expandidos e na formação de uma camada parcialmente seca na superfície dos mesmos, necessária para promover a expansão (*puffing*). Através de testes de penetração (que fornece dados da força necessária para penetrar na amostra), os autores verificaram que o branqueamento aumenta a plasticidade dos cubos permitindo que eles expandam enquanto ocorre o *puffing*, enquanto que a secagem leva a uma estrutura mais rígida. Além disso, o branqueamento poderia ter outro efeito no *puffing*, resultando num decréscimo da permeabilidade do vapor da camada parcialmente seca das amostras, provavelmente devido à gelatinização do amido. Isso levaria a um aumento no volume dos cubos porque o vapor não consegue escapar. Portanto, os autores concluíram que o *puffing* é regulado tanto pela formação dessa camada parcialmente seca, quanto pela rigidez da estrutura. Como o branqueamento reduz a permeabilidade e a rigidez, e o tempo inicial de secagem reduz a permeabilidade, mas aumenta a rigidez, o decréscimo desses dois parâmetros levaram à obtenção de um *puffing* adequado ao produto final.

Hofsetz (2003) estudou o processo de secagem de banana nanica utilizando um pulso HTST seguido de uma secagem convencional a 70°C de maneira a encontrar uma condição de secagem que fornecesse um produto crocante. As condições do pulso HTST basearam-se no trabalho de Luccas (1996) e variaram de 130°C a 150°C, com o tempo de 9 a 15 min, com velocidade do ar de secagem igual a 3 m.s<sup>-1</sup>. A característica de crocância foi analisada através de medidas sensoriais (teste de aceitação) e instrumentais (curvas força-deformação). A autora obteve banana crocante para as temperaturas e tempos de pulso HTST mais elevados (150°C e 140°C, 15 min e 12 min, respectivamente). O produto final, seco e crocante, apresentou boas características de reidratação, um indicativo da formação de uma estrutura altamente porosa, fator comprovado através da boa aceitação do produto final em termos sensoriais, o que foi

confirmado pelas medidas instrumentais. Os resultados mostraram uma direta relação entre as duas análises: as amostras que apresentaram maior nota de aceitação sensorial (em relação a crocância), foram as amostras que apresentaram uma menor amplitude de força (menor força para fraturar) e apresentaram um maior número de picos de ruptura nas curvas força-deformação, característicos de alimentos crocantes.

Antonio (2006) estudou o efeito de um pré-tratamento por secagem HTST em leite fluidizado no processo de secagem convencional de fatias de batata doce in natura. As condições do leite fluidizado foram temperatura do ar de secagem variando de 110°C a 160°C, tempo de processo de 5 a 25 min e uma velocidade do ar de secagem de 15 m.s<sup>-1</sup> na etapa HTST. A secagem convectiva das amostras foi realizada em secador de leito fixo com duas temperaturas do ar de secagem (50°C e 70°C) e velocidade de 1,5 m.s<sup>-1</sup>. A autora obteve como melhor resultado as condições de 160°C-22min (pulso HTST) e 70°C-20min (secagem convectiva), com o produto final apresentando um maior aumento de volume (efeito do *puffing*), uma estrutura altamente porosa, boa capacidade de reidratação e um bom nível de aceitação sensorial pelos consumidores em relação ao aroma, sabor e textura.

Schultz *et al.* (2007) estudaram o efeito de pré-tratamentos na secagem convencional de maçãs utilizando um secador de bandejas. Os pré-tratamentos utilizados foram imersão das amostras em solução de amido a 2%, um pulso HTST (de 120°C-140°C) por 30 min e, por fim, a combinação desses dois fatores. Dos pré-tratamentos estudados, os autores verificaram que o pulso HTST acelerou a secagem e adicionou um período de secagem decrescente. O pré-tratamento com amido aumentou a resistência à transferência de calor e massa, o que levou a um aumento do tempo de secagem. Segundo os autores, isso aconteceu devido à rápida secagem na superfície externa formada pelo amido (superfície das amostras), que resultou numa camada rígida e pouco permeável à transferência de massa durante a secagem.

### **2.1.3 Porosidade e encolhimento**

Uma das características mais importantes que determinam a qualidade de um alimento seco e crocante é a porosidade. A perda de água que ocorre durante a secagem e resulta na redução do tamanho do tecido celular geralmente está relacionada com o encolhimento. Esses dois fenômenos têm sido amplamente estudados em muitos produtos desidratados, como na secagem a ar quente de bananas (LIMA *et al.*, 2002; KATEKAWA; SILVA, 2004; TALLA *et al.*, 2004), na aplicação de *explosion puffing* em bananas (SACA; LOZANO, 1992), na secagem com pulso HTST em cubos de batata (VARNALIS *et al.*, 2001a), na secagem a ar quente e liofilização de discos de maçã (MOREIRA *et al.*, 2000), na secagem de banana, maçã, cenoura e batata por diferentes métodos (KROKIDA; MAROULIS, 1997; RATTI, 1994), entre muitas outras pesquisas.

A porosidade é normalmente definida como a razão entre o volume do poro (ou dos espaços vazios) e o volume da amostra (massa sólida da amostra por unidade de volume). Mas esta determinação não é uma tarefa simples, uma vez que depende do conhecimento do volume real da matriz do sólido úmido, parâmetro de difícil determinação experimental (SERENO *et al.*, 2007). Uma das maneiras de se determinar seu valor é através do uso de picnômetros a hélio. Porém, a maior causa de erro na medida ocorre quando a amostra apresenta algum conteúdo de gases ou vapores, o que ocasiona uma variação em seu volume ou densidade. Para evitar que isso aconteça, a amostra deve estar completamente seca. Desse modo, os gases atmosféricos e os vapores ainda existentes nos espaços vazios da amostra devem ser removidos através de uma secagem prévia, pois poderão interferir nos resultados da análise (WEBB; ORR, 1997).

Picnometria a hélio (KROKIDA; MAROULIS, 1997), picnômetro de mercúrio (KARATHANOS *et al.*, 1993) e medida de volume de amostras moídas (NIETO *et al.*, 2004) são alguns dos métodos usados para determinar a porosidade de materiais alimentícios. Sereno *et al.* (2007) propuseram um método baseado na

picnometria a gás para determinar a densidade de partícula e a porosidade de alimentos e de materiais com alto conteúdo de umidade. O picnômetro a gás proposto pelos autores foi facilmente construído, oferecendo resultados confiáveis de volume de partícula para sólidos úmidos, o que representa o volume ocupado pela matriz sólida, água e poros fechados. Além disso, uma das principais vantagens deste equipamento é que pode-se determinar o volume de partícula de sólidos de baixos até altos conteúdos de umidade, possibilitando a determinação da porosidade real do material.

A redução do volume externo que ocorre nos alimentos durante a secagem é outra importante mudança física estudada. A perda de água e o aquecimento causam tensões na estrutura celular, levando a mudanças na forma e diminuindo sua dimensão. O encolhimento em alimentos tem uma conseqüência negativa na qualidade do produto desidratado. Mudanças na forma, perda do volume e endurecimento causam, na maioria das vezes, uma impressão negativa junto ao consumidor. Por outro lado, existem alguns produtos desidratados que têm, tradicionalmente, um aspecto “encolhido” desejável ao consumo, como as uvas-passas, ameixas secas, tâmaras e damascos (MAYOR; SERENO, 2004).

A base teórica para determinação do encolhimento deveria envolver leis mecânicas, levando em conta a tensão no material e as deformações durante a desidratação (RATTI, 1994). O encolhimento durante a secagem acontece simultaneamente com a difusão de umidade, podendo, então, afetar a remoção do conteúdo de umidade; assim sendo, este parâmetro tem uma influência na taxa de secagem e na textura de frutas e hortaliças desidratados (HATAMIPOUR; MOWLA, 2002). Vários estudos de modelagem do encolhimento durante a secagem têm sido feitos nos últimos anos por diversos pesquisadores. Lozano *et al.* (1980, 1983), desenvolveram um modelo geral para correlacionar a perda de água de frutas e hortaliças com base nas mudanças de encolhimento; Ratti (1994), propôs que as características de encolhimento de batatas, maçãs e cenouras não dependem só do conteúdo de umidade, mas também das condições de operação e da geometria da amostra; Wang e Brennan (1995) relataram um

grande grau de encolhimento na secagem de batatas durante temperaturas baixas do ar de secagem; Katekawa (2006) verificou que fatias de banana encolhem linearmente, mas essa dependência linear não é observada para baixos teores de umidade, e que tanto o endocarpo quanto o mesocarpo da fruta apresentam diferentes comportamentos em relação à transferência de massa e ao encolhimento; entre tantos outros trabalhos.

É evidente que existe uma forte relação entre o conteúdo de umidade e as mudanças de encolhimento e porosidade que acontecem durante a secagem. Entretanto, a redução do volume e a característica de porosidade de um alimento nem sempre apresentam uma relação única e direta com a quantidade de água evaporada. Essas propriedades também dependem do tipo de material, das características do tecido celular e de sua estrutura, além das condições de processo (HATAMIPOUR; MOWLA, 2002).

#### **2.1.4 Análise de imagem**

Além dos métodos descritos anteriormente, a quantificação da distribuição dos poros e as mudanças de volume num alimento podem ser realizadas por um processamento/análise de imagem (BARRET, 2002).

Microscopia e análise de imagem são as técnicas mais adequadas para avaliar a estrutura do alimento, pois são métodos analíticos que fornecem resultados na forma de imagens, que podem converter-se em dados numéricos que permitam uma análise estatística. Os avanços dessas técnicas são feitos, na maioria das vezes, fora da área de ciência de alimentos. Assim sendo, em muitos casos, a microscopia e a análise de imagem não podem ser diretamente aplicadas ao estudo da estrutura de um alimento, precisando ser adaptadas, uma vez que cada etapa necessária para a preparação da amostra para uma análise dessas pode alterar a amostra original em alguma extensão. É por isso que muitos pesquisadores se especializam no desenvolvimento de técnicas de microscopia apropriadas à ciência de alimentos (KALÁB *et al.*, 1995).

A microscopia ótica foi inicialmente usada na ciência de alimentos para detectar contaminações ou adulterações, tanto acidentais, quanto deliberadas. Entretanto, disso seguiu-se um interesse na microestrutura e como esta se relaciona com as propriedades e 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).

A análise de imagem é um método não-intrusivo para medir e comparar características estruturais das imagens captadas. Pode ser feita usando tanto a imagem captada por um microscópio, quanto, no caso de alimentos com macro poros, usando a imagem captada diretamente de uma câmera fotográfica digital com lentes especiais para esta análise (BARRET, 2002). Uma vez feita a aquisição da imagem, parte-se para a segmentação da mesma através de técnicas específicas. A imagem segmentada pode então ser representada como uma fronteira ou uma região. A representação de fronteira é adequada para análise das medidas morfológicas que podem ser rapidamente extraídas, tais como tamanho, forma, encolhimento, parâmetros geométricos; a representação por região é usada para quantificar elementos estruturais e defeitos, como bolhas, rachaduras e a formação de poros. O método pode ainda ser utilizado para determinar as mudanças de coloração que acontecem nos materiais quando submetidos à secagem. Essa informação obtida pelo microscópio é quantificada através do uso de *softwares* específicos para o processamento da imagem captada (AGUILERA, 2003; BROSANAN; SUN, 2004).

Embora a ampliação da microscopia ótica seja modesta em comparação com a microscopia eletrônica de varredura, ela abrange a faixa mais usada para análise de estrutura de muitos alimentos processados. Devido a sua grande distância focal, permite a observação de grandes pedaços de amostras durante a secagem. A análise por microscopia ótica, onde a amostra inteira ou parte dela é iluminada uniformemente, permite, inclusive, que componentes químicos

específicos do alimento possam ser tingidos e então distinguidos na análise da imagem (KALÁB *et al.*, 1995; AUTIO; SALMENKALLIO-MARTTILA, 2001).

Os estudos de microscopia e análise de imagem ajudam a quantificar as mudanças da estrutura do alimento durante a secagem e podem, inclusive, melhorar a compreensão dos mecanismos e mudanças nos fatores de qualidade, principalmente aqueles relacionados a textura do alimento. Um exemplo disso é o estudo da microestrutura de alimentos porosos que resulta na habilidade de controlar processos para que promovam características sensoriais desejáveis, tais como crocância e fragilidade (AGUILERA; STANLEY, 1990). Se comparada com as medidas usuais de características geométricas, como o método de deslocamento de volume, a técnica de análise de imagem permite uma definição mais precisa do volume, superfície e/ou espessura de uma amostra de um alimento, além de fornecer informação sobre sua aparência, como a mudança de cor ao longo de um processo de secagem (AGUILERA; STANLEY, 1990).

Mayor *et al.* (2005) estudaram as mudanças estruturais durante a secagem de amostras de maçãs a 70°C. Várias fotos da mesma amostra foram tiradas em determinados tempos de secagem usando um estereomicroscópio, o que permitiu aos autores uma perfeita observação do efeito do encolhimento durante a secagem.

Fernández *et al.* (2005) estudaram a aplicação da análise de imagem na secagem convencional de maçãs a 50°C, durante 14 horas, de maneira a observar o efeito do processo no encolhimento, cor e estrutura das amostras. Os autores observaram significativas mudanças nos tamanhos das amostras (encolhimento), forma (o que levou a uma progressiva forma irregular) e cor (escurecimento e padrões de cor não-homogêneos à medida que ocorria a secagem), principalmente após as primeiras 6 - 8h de secagem. Eles concluíram que o uso da técnica de análise de imagem é vantajosa quando se considera os fatores percebidos pelo consumidor (forma, cor), e não os fatores do processamento (taxa de secagem, conteúdo de umidade).

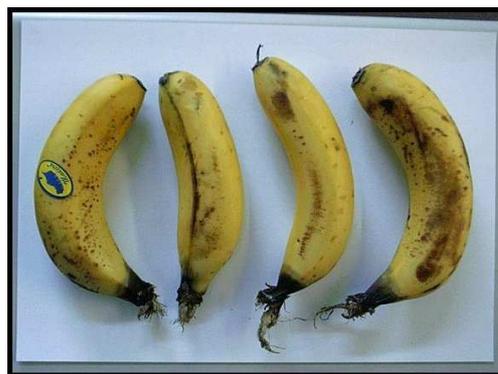
Esses e diversos outros estudos mostram que uma larga variedade de características que denotam a qualidade num alimento, como aparência, textura, porosidade e estabilidade são diretamente dependentes da microestrutura (WINDHAB, 2003).

## **2.2 Material e Métodos**

### ***2.2.1 Preparação da matéria-prima***

- Banana originária de Portugal

A matéria-prima utilizada em Portugal foi uma variedade de banana proveniente da Ilha da Madeira. As frutas foram compradas num mercado local e acondicionadas numa sala com temperatura ambiente a 20°C até atingirem o grau de maturação de 20°Brix escolhido para a secagem. As bananas foram descascadas e ambos os extremos foram descartados. O restante foi cortado manualmente em rodela de 1 cm de espessura, sendo cada rodela cortada em 4 partes iguais, e dispostas numa bandeja de secagem numa simples camada. A Figura 2.1 apresenta com detalhes fotos da banana de origem portuguesa. Cabe ressaltar que as fotos das bananas secas não foram tiradas das amostras obtidas em nenhum dos ensaios experimentais. Neste caso, uma secagem completa, com um pulso HTST de 130°C-23min seguido de uma secagem convencional a 70°C por 5 h, foi realizada somente para fotografar o produto final.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.1. Fotos da banana de origem portuguesa. (a) bananas com casca dispostas numa folha A4 (21 cm x 29,7 cm); (b) amostras seca e fresca cortadas em  $\frac{1}{4}$  de rodela; (c) amostras secas dispostas na bandeja de secagem (régua de 20 cm).

- Banana originária do Brasil

A matéria-prima de origem brasileira foi a cultivar nanica (*Musa acuminata* Colla – subgrupo *Cavendish*). As bananas foram compradas no mercado abastecedor local (CEASA), de onde vieram com o processo de maturação já iniciado com o uso do gás etileno. As frutas foram acondicionadas numa câmara fria localizada no Laboratório de Refrigeração do Departamento de Engenharia de Alimentos, onde permaneceram com a temperatura controlada a 17°C até

atingirem o grau de maturação escolhido, de 18,5°Brix a 19,8°Brix. A matéria-prima foi preparada da mesma maneira que a banana de origem portuguesa, com a diferença de que, neste caso, as rodela de 1 cm de espessura foram cortadas com o auxílio de um cortador de aço inoxidável, construído especialmente para a padronização do corte. A Figura 2.2 apresenta fotos do cortador de bananas e a Figura 2.3 mostra fotos da banana de origem brasileira. Novamente, cabe ressaltar que uma secagem completa, com um pulso HTST de 130°C-30min seguido de uma secagem convencional a 70°C por 7 h, foi realizada somente para fotografar o produto final.



(a)



(b)

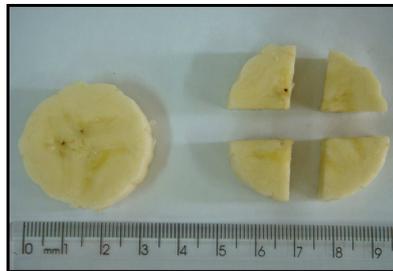


(c)

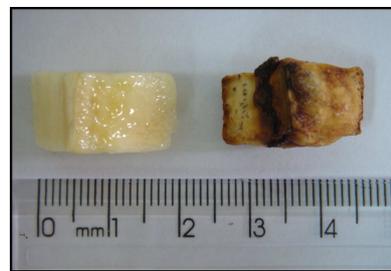
Figura 2.2. Cortador de bananas em aço inoxidável. (a) vista superior; (b) vista lateral no momento do corte de uma rodela de banana; (c) vista lateral com a rodela de banana cortada.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.3. Fotos da banana de origem brasileira. (a) bananas com casca (régua de 30 cm); (b) amostra fresca cortada em rodela de 1 cm e em  $\frac{1}{4}$  de rodela; (c) amostras fresca e seca cortadas em  $\frac{1}{4}$  de rodela; (d) amostras secas dispostas na bandeja de secagem (régua de 30 cm).

### **2.2.2 Equipamento de secagem**

- Equipamento de secagem utilizado em Portugal

No processo realizado em Portugal, utilizou-se um secador com chapa de aço inoxidável, com capacidade para uma bandeja de secagem e fluxo de ar vertical e ascendente. Uma foto do secador construído no Laboratório REQUIMTE do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (UP) está apresentada na Figura 2.4 e um diagrama esquemático do equipamento na Figura 2.5.

A Figura 2.5 mostra que o ar ambiente é aspirado por um soprador centrífugo, cuja vazão é ajustada através de uma válvula borboleta. O soprador, com potência de 0,5 HP (modelo E.M.G., Elettromeccanica, Gambugliano, Itália), está conectado a um bloco de resistências que aquece o ar com uma variável de entrada de 2 kW a 18 kW. O arranjo das resistências permite o alcance de altas temperaturas (até 180°C), necessárias para o pulso de alta temperatura. O ar aquecido flui com uma velocidade que pode variar de 0,5 m.s<sup>-1</sup> a 6 m.s<sup>-1</sup>. A temperatura do ar no interior da coluna, logo abaixo da bandeja de secagem, é medida por um termopar conectado a um controlador PID. A coluna tem diâmetro interno de 17 cm e a capacidade para acomodar uma bandeja de 15 cm de diâmetro. O ar aquecido é descartado para a atmosfera.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.4. Foto do equipamento de secagem usado em Portugal. (a) detalhe da coluna de secagem fora do corpo do secador; (b) detalhe do painel de controle; (c) secador completo.

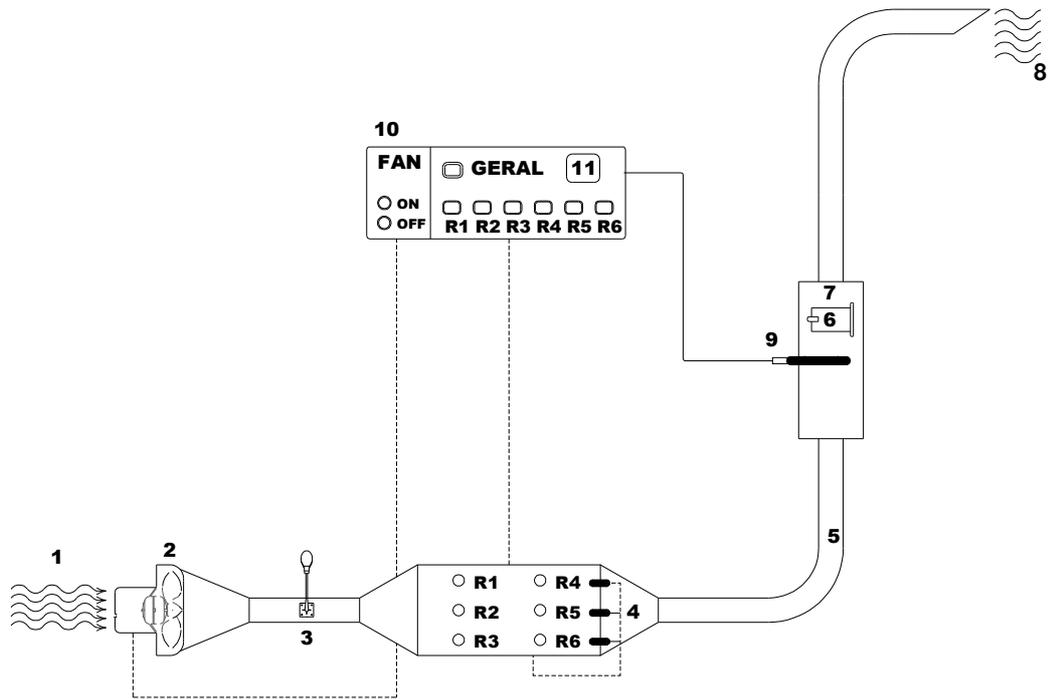


Figura 2.5. Diagrama esquemático do equipamento de secagem (1 = entrada do ar de secagem, 2 = soprador (*fan*), 3 = válvula borboleta para ajuste da vazão do ar, 4 = bloco de resistências de aquecimento, 5 = coluna circular de secagem, 6 = gaveta para a bandeja de secagem, 7 = coluna de secagem, 8 = saída do ar de secagem, 9 = termopar, 10 = painel de controle, 11 = controlador PID).

Os experimentos para as bananas de origem portuguesa foram realizados com uma velocidade do ar de secagem de  $3,5 \text{ m.s}^{-1}$ . A umidade relativa do ar ambiente estava em torno de 48% a  $20^\circ\text{C}$  e, no pulso de alta temperatura, estava em 4% (todos valores médios).

A velocidade do ar de secagem foi medida com um anemômetro de ventoinha da marca Turbo-Meter (Davis Instruments, San Leandro, CA, EUA) e também com o auxílio de um medidor de velocidade do ar por diferença de pressão da marca Air Meter (modelo 460, Dwyer Instruments Inc., Michigan City, Indiana, EUA).

A umidade relativa do ar ambiente foi medida com um higrômetro elétrico da marca Novasina (Thermoconstanter modelo TH2, divisão Defensor AG, Suíça) localizado dentro do laboratório de secagem. A umidade relativa do pulso HTST foi calculada com os dados da umidade do ar na temperatura ambiente.

- Equipamento de secagem utilizado no Brasil

A Figura 2.6 apresenta uma foto do secador utilizado no Brasil e localizado no Laboratório de Secagem do Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos (Unicamp).



(a)

(b)

Figura 2.6. Foto do equipamento de secagem usado no Brasil. (a) secador completo; (b) detalhe da coluna de secagem com a bandeja disposta na gaveta superior.

No caso desse equipamento, o desenho esquemático é o mesmo que o apresentado na Figura 2.5, com a diferença de que este secador comporta duas gavetas para as bandejas de secagem, sendo uma bandeja colocada na gaveta inferior da coluna de secagem e outra na superior. Para a secagem no pulso HTST, uma bandeja foi preenchida com um leito de pedras e colocada na gaveta inferior da coluna de secagem, de maneira homogeneizar a distribuição do ar de secagem quando esse passava pela bandeja superior contendo as amostras, e também para concentrar a queda de pressão e evitar variações à medida que a secagem ocorria. Este artifício foi utilizado também para diminuir a velocidade do ar de secagem no pulso HTST e assim evitar a fluidização do leito de amostras. A coluna tem um diâmetro interno de 17 cm e a capacidade para acomodar duas bandejas de 15 cm de diâmetro. Como o fluxo do ar de secagem não alcançava a área mais externa da bandeja (de maior raio) na sua totalidade, devido ao suporte para a bandeja no interior da coluna de secagem, as amostras de banana dispostas neste local da bandeja foram descartadas e, por isso, estão dispostas numa direção diferente das demais (Figura 2.3 (d)). Em trabalhos anteriores (HOFSETZ, 2003), foi utilizado um disco de alumínio inserido na bandeja para isolar esta zona (Figura 2.7). Porém, esse disco acabava por isolar também uma parte em que o fluxo de ar já conseguia passar pelas amostras, o que acabava limitando o número de amostras por ensaio, uma vez que reduzia significativamente a área disponível para colocação das mesmas.



Figura 2.7: Amostras frescas de banana nanica na bandeja de secagem com o uso do disco de alumínio. Fonte: Hofsetz (2003).

Nesse secador (Figuras 2.5 e 2.6), o ar ambiente é aspirado por um soprador centrífugo, cuja vazão é ajustada através de uma válvula gaveta. O soprador, com potência de 2 HP (modelo S 112M2/MA, EBERLE, Brasil), foi conectado a um bloco de resistências que aquece o ar. O ar aquecido flui de modo vertical e ascendente através da coluna de secagem e sua velocidade pode variar de  $0,4 \text{ m.s}^{-1}$  a  $12 \text{ m.s}^{-1}$ , dependendo da abertura da válvula. A temperatura do ar no interior da coluna, logo abaixo da bandeja contendo as amostras, foi medida por um termopar conectado a um controlador PID. O ar aquecido era descartado para a atmosfera. Os experimentos foram realizados a uma velocidade do ar de secagem de  $3,5 \text{ m.s}^{-1}$ . A umidade relativa do ar ambiente oscilou entre 50% e 55% nos períodos mais frios do dia (início da manhã e início da noite) e entre 18% e 30% no período mais quente (do meio-dia às três horas da tarde).

A velocidade do ar de secagem foi medida com um anemômetro da marca VelociCheck (modelo 8330-M, TSI Incorporated, St. Paul, MN, EUA). A temperatura e a umidade relativa do ar ambiente foi medida com o uso de um termo-higrômetro digital da marca Homis (modelo 823, Brasil) que era colocado junto à entrada do soprador toda vez que eram feitas as medidas.

Cabe ressaltar que tanto em Portugal quanto no Brasil, não se encontrou medidores de velocidade e de umidade do ar secagem com sensibilidade para as temperaturas elevadas do pulso HTST. Assim, todas as medidas foram feitas a 70°C. No caso do pulso HTST, a velocidade foi ajustada visualmente a partir da medida a 70°C, ou seja, partindo da velocidade de 3,5 m.s<sup>-1</sup> ajustada para 70°C, aumentava-se a temperatura até a condição do pulso HTST. Quando o equipamento atingia a temperatura do pulso HTST, a velocidade era ajustada de maneira a impedir que as amostras de banana na bandeja fluidizassem, mas permitindo velocidade suficiente para a ocorrência do *puffing* nas mesmas. Todos os ajustes foram realizados com as bandejas de secagem contendo as amostras de banana e com a gaveta do secador sendo periodicamente aberta para visualização destes efeitos.

### **2.2.3 Processo de secagem**

No caso de alimentos secos e crocantes, a secagem combinada deve ser feita até um valor de atividade abaixo de 0,35, uma vez que a faixa de 0,35-0,5 é considerada uma faixa de “ $a_w$  crítica”, na qual a crocância é perdida e o alimento desidratado passa a não ser aceito sensorialmente (KATZ; LABUZA, 1981). Assim sendo, de maneira a se obter um produto estável e crocante, a secagem das amostras das duas origens foi feita até o valor da atividade de água ( $a_w$ ) chegar aproximadamente (ou abaixo) ao valor de 0,3, considerando duas leituras seguidas num intervalo de 30 min entre elas. Para isso, amostras secas foram coletadas aleatoriamente da bandeja de secagem e trituradas, sendo então colocadas na cápsula para leitura de  $a_w$ . Este valor de  $a_w \leq 0,3$  foi determinado mediante trabalhos de Katz e Labuza (1981) e experimentos prévios de Luccas (1996) e Hosfetz (2003), cujos resultados sensoriais e instrumentais comprovaram a perda da crocância para alimentos que se encontravam na faixa de  $a_w$  crítica.

De acordo com trabalhos anteriores, o escurecimento do alimento é detectado por um sabor de torrado/queimado ou um aroma de açúcar queimado (DEMIREL; TURHAN, 2003) e a secagem excessiva, causada por uma alta

temperatura ou também por um longo tempo de secagem, promove um endurecimento da superfície (KIM; TOLEDO, 1987). De modo a evitar estes fenômenos, testes preliminares, baseados em experimentos prévios (HOFSETZ, 2003), foram conduzidos para se determinar as melhores condições do pulso de alta temperatura e curto tempo (HTST) no *puffing* das bananas. Assim sendo, as condições escolhidas foram as que estão descritas a seguir.

- Amostras de banana de origem portuguesa

Os testes resultaram nas condições de pulso HTST de 23 minutos a 130°C, 15 minutos a 140°C e 12 minutos a 150°C. O período da etapa de resfriamento (período que se inicia com a diminuição da temperatura do pulso HTST e vai até a temperatura de início da etapa de secagem convencional, a 70°C) foi de 25 minutos. Este tempo de 25 min da etapa de resfriamento foi o tempo em que a temperatura do pulso HTST diminuiu até a temperatura de 70°C, deixando-se ligadas somente as resistências necessárias para manter a temperatura de *set point* ( $T_{sp}$ ) em 70°C. Por fim, o tempo de secagem necessário para produzir amostras de banana crocante com um valor de  $a_w$  igual ou abaixo de 0,3 na etapa de secagem convencional (AD) a 70°C foi de 300 min (5 horas), para todas as condições de pulso HTST estudadas.

O procedimento de diminuição da temperatura na etapa de resfriamento está detalhado na Tabela A1 do Apêndice A. Para diferenciar as origens das frutas, a sigla PT foi usada para as amostras de banana de origem portuguesa e, a sigla BR, para as amostras de banana de origem brasileira.

As amostras de Portugal submetidas somente à secagem convencional (ADP) foram secas a 70°C por 480 min (oito horas).

A Figura 2.8 apresenta um fluxograma simplificado do processo de secagem realizado em Portugal.

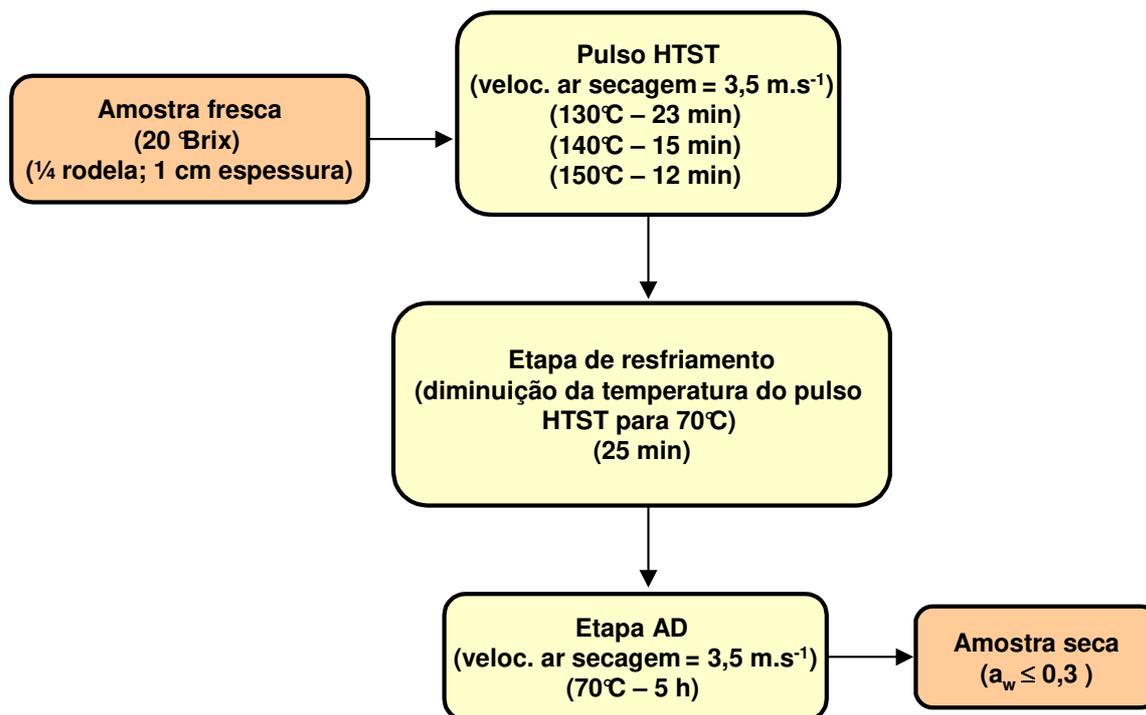


Figura 2.8: Fluxograma simplificado do processo de secagem realizado em Portugal.

- Amostras de banana de origem brasileira

Testes preliminares, baseados em experimentos prévios (HOFSETZ, 2003) e nos resultados obtidos na etapa realizada em Portugal, foram conduzidos de maneira a se determinar as melhores condições do pulso de alta temperatura e curto tempo (HTST) no *puffing* das bananas, sendo escolhidas as condições de 30 minutos a 130°C e 15 minutos a 150°C.

O período da etapa de resfriamento observado no trabalho desenvolvido em Portugal mostrou-se fundamental para manter a estrutura das amostras com o mínimo de encolhimento e colapso, fenômenos observados em algumas amostras em experimentos anteriores (HOFSETZ, 2003) quando eram utilizadas duas colunas de secagem separadas, uma para o pulso HTST e outra para a etapa a 70°C. Naquele trabalho, as amostras eram submetidas ao pulso HTST e, em

seguida, rapidamente colocadas numa coluna de secagem já estabilizada à temperatura de 70°C e velocidade do ar de 3 m.s<sup>-1</sup>; essa mudança abrupta da temperatura do ar de secagem mostrou ser um fator determinante no encolhimento e colapso das amostras. Porém, cabe ressaltar, que estas observações foram somente visuais, uma vez que não foram estudados os fenômenos de encolhimento e colapso no trabalho em questão. Assim sendo, de maneira a reproduzir a etapa de resfriamento observada em Portugal, optou-se por se trabalhar com apenas uma coluna de secagem. Dessa maneira, vários testes foram conduzidos para se determinar o perfil mais adequado de redução da temperatura do pulso HTST para 70°C, mantendo a est rutura das amostras com o mínimo grau de encolhimento. Ao contrário do que aconteceu em Portugal, se a etapa de resfriamento fosse feita deixando-se ligadas somente as resistências necessárias para manter a Temperatura de *set point* ( $T_{sp}$ ) em 70°C, a queda da temperatura era muito rápida (5 min) e provocava um encolhimento acentuado do material. Assim, após inúmeros testes com mudanças sucessivas e decrescentes na  $T_{sp}$  e com o controle das chaves de ligação das resistências, conseguiu-se uma etapa de resfriamento adequada. Este procedimento está detalhado na Tabela A2 do Apêndice A.

Desse modo, o tempo total de secagem da etapa de resfriamento foi de 45 minutos para o pulso a 130°C (totalizando 75 min do início do pulso HTST até final desta etapa) e 50 minutos para o pulso a 150°C (totalizando 65 min do início do pulso HTST até final desta etapa). Entretanto, o tempo de amostragem nesta etapa foi realizado com a coleta de amostras somente até 64 minutos para 130°C e 54 minutos para 150°C.

Finalmente, o tempo de secagem necessário para produzir amostras de banana crocante com um valor de  $a_w \leq 0,3$  na etapa de secagem convencional (AD) a 70°C foi de 420 min (7 horas) para a condição HTST(130°C-30min)/AD e de 360 min (6 horas) para a condição HTST(150°C-15m in)/AD.

A Figura 2.9 apresenta um fluxograma simplificado do processo de secagem realizado no Brasil.

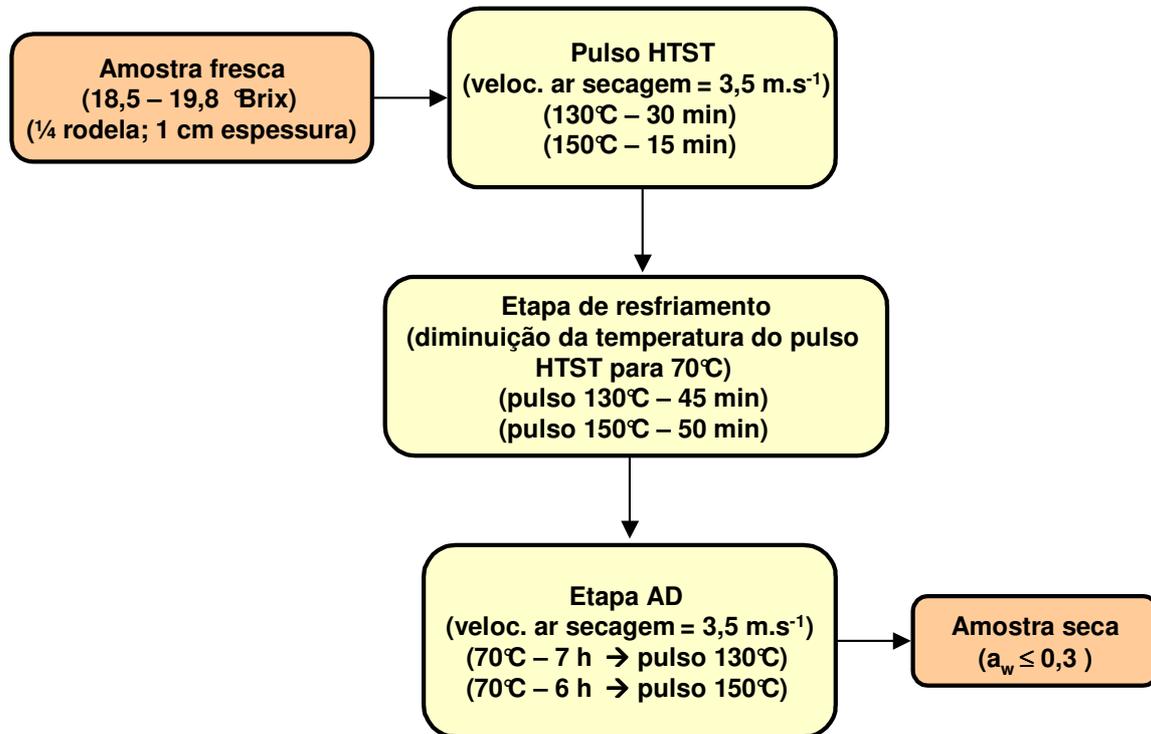


Figura 2.9: Fluxograma simplificado do processo de secagem realizado no Brasil.

A Tabela 2.2 apresenta os tempos de amostragem escolhidos para os processos estudados em Portugal e no Brasil e a nomenclatura dos processos de secagem ficou da seguinte maneira:

- Amostras de origem portuguesa: ADP-70°C-8h – PT, HTST(130°C-23min)/AD – PT, HTST(140°C-15min)/AD – PT e HTST(150°C-12min) /AD – PT.
- Amostras de origem brasileira: HTST(130°C-30min)/AD – BR e HTST(150°C-15min)/AD – BR.

Tabela 2.2: Processos de secagem e tempos de amostragem para as amostras de banana de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR)

<b>Processo ADP<sup>1</sup></b>	<b>Tempos de amostragem (min)</b>																
<b>ADP-70°C-8h – PT</b>	0	15	30	45	60	75	90	105	135	180	240	300	360	420	480		
<b>Processo HTST/AD<sup>2</sup></b>	<b>Tempos de amostragem (min)</b>																
	<b>Pulso HTST</b>							<b>Etapa de resfriamento</b>					<b>Etapa AD (70°C)</b>				
<b>HTST(130°C-23min)/AD – PT</b>	0	1	3	15	18	23	-	28	33	38	43	48	108	168	228	288	348
<b>HTST(140°C-15min)/AD – PT</b>	0	1	3	9	12	15	-	20	25	30	35	40	100	160	220	280	340
<b>HTST(150°C-12min)/AD – PT</b>	0	1	3	7	9	12	-	17	22	27	32	37	97	157	217	277	337
<b>HTST(130°C-30min)/AD – BR</b>	0	5	10	15	20	25	30	38	45	53	59	64	135	255	375	495	
<b>HTST(150°C-15min)/AD – BR</b>	0	3	6	9	12	15	-	23	33	41	48	54	125	245	365	425	

<sup>1</sup>ADP = processo de secagem convencional

<sup>2</sup>HTST = pulso de secagem a alta temperatura e curto tempo; AD = etapa de secagem convencional

## **2.2.4 Determinações experimentais**

### **Caracterização química da matéria-prima: amostras de origem brasileira**

- Açúcares totais e redutores: determinado pela metodologia de Munson-Walker (A.O.A.C. nº 906.03) (AOAC, 1997).
- Proteínas: determinado de acordo com o método de micro-Kjedhal (A.O.A.C. nº 920.152) (AOAC, 1997).
- Lipídeos: determinado pela metodologia de Bligh e Dyer (1959).
- Cinzas: amostras da fruta fresca foram carbonizadas em bico de Bunsen e levadas ao forno mufla a 550°C por aproximadamente 8 horas (A.O.A.C. nº 940.26) (AOAC, 1997).
- Amido: a determinação do teor de amido das amostras de origem brasileira foi realizado pelo Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL) através do método de Ewers modificado por Hardorn e Doewelaar (DIEMAIR, 1963).

### **Sólidos solúveis (°Brix)**

O teor de sólidos solúveis das amostras frescas foi determinado por leitura num refratômetro da marca Bausch e Lomb (modelo Abbe-3L, Rochester, Nova Iorque, EUA) para as amostras de origem portuguesa e, da marca Carl Zeiss (modelo Abbe, Alemanha) para as de origem brasileira, ambas as medidas realizadas na temperatura ambiente.

Rodelas frescas da banana a ser desidratada foram amassadas com o auxílio de um garfo e então colocadas num pequeno pedaço de algodão. Isso feito, o algodão foi torcido até que houvesse a saída de um suco límpido e transparente, sendo este colocado diretamente no prisma do refratômetro. Uma

vez lido o valor do Brix, este foi corrigido para a temperatura marcada no termômetro do aparelho com o uso de tabelas de correção (CARVALHO *et al.*, 1990). As leituras foram feitas em triplicata.

### **Atividade de água ( $a_w$ )**

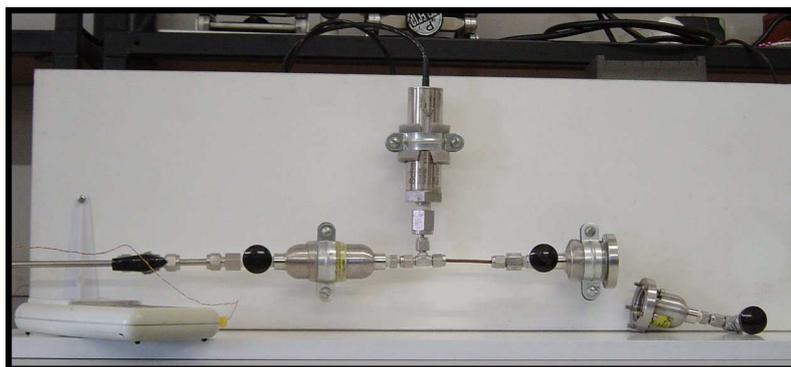
A atividade de água das bananas frescas e secas foi determinada num higrômetro Decagon CX-2T (marca Aqualab® - Decagon Devices Inc., Pullman, WA, EUA) para as amostras de origem portuguesa e, num higrômetro Decagon CX-2T (marca Aqualab®, Model Series 3TE, serial TE 8240, EUA), ambas as medidas a 25°C.

No caso da fruta fresca, a amostra foi amassada com o auxílio de um garfo e colocada numa cápsula especial para leitura de  $a_w$ . Já as amostras secas foram coletadas aleatoriamente da bandeja de secagem e trituradas com auxílio de um conjunto de almofariz e pistilo, sendo então colocadas na cápsula para leitura de  $a_w$ .

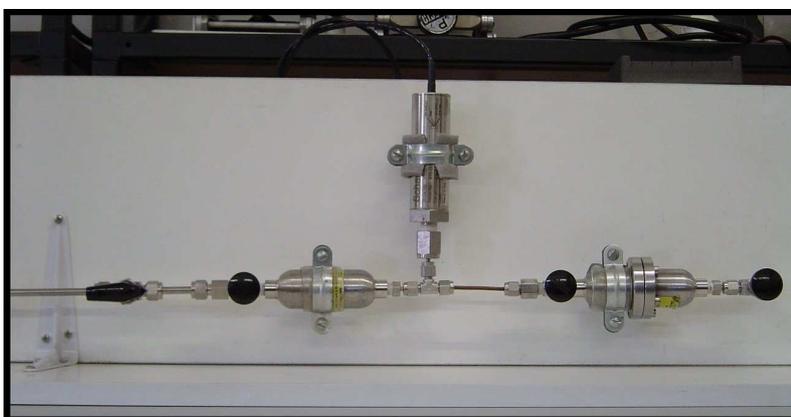
### **Volume de partícula, volume aparente, porosidade e encolhimento**

- Amostras de banana de origem portuguesa

O volume de partícula ( $V_p$ ) foi medido num picnômetro a gás, construído para trabalhar com sólidos úmidos e secos, de acordo com metodologia proposta por Sereno *et al.* (2007). Duas fotos ilustrativas do picnômetro construído no Laboratório REQUIMTE do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (UP) estão apresentadas na Figura 2.10.



(a)



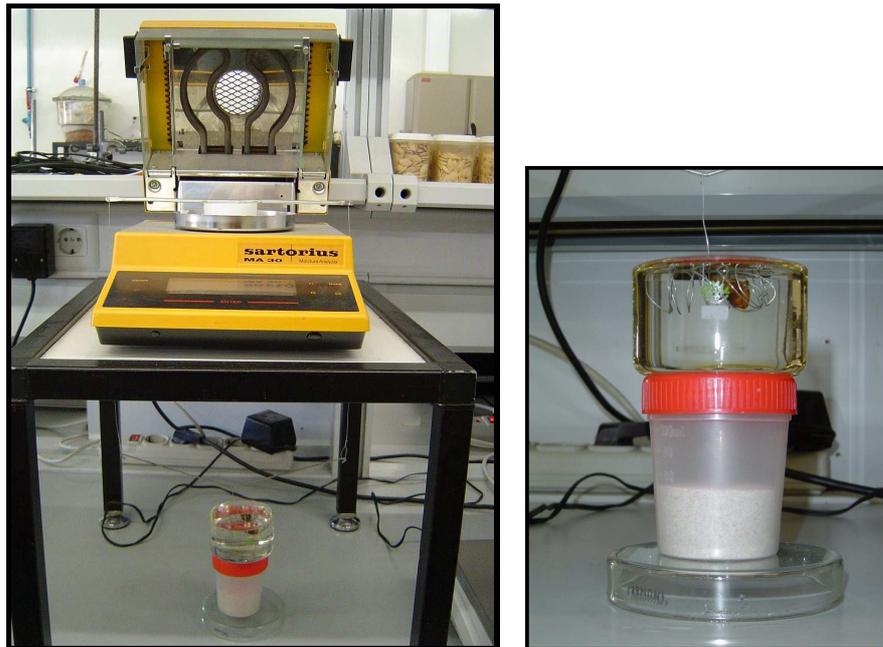
(b)

Figura 2.10: Fotos do picnômetro a gás construído por Sereno *et al.* (2007). (a) câmara de amostragem aberta; (b) câmara de amostragem fechada.

O volume aparente ( $V_b$ ) foi determinado pelo deslocamento de volume das amostras quando imersas em n-heptano (LOZANO *et al.*, 1980). Um arame foi suspenso na parte inferior de uma balança semi-analítica da marca Sartorius GM (modelo MA30,  $\pm 0,0005$  g, Moisture Analyzer, Goettigen, Alemanha) e sua massa no ar ( $W_a$ ) e imersa em n-heptano ( $W_{a,n-hep}$ ) foi registrada. Uma amostra de banana foi colocada no arame e sua massa no ar ( $W_{amos+a}$ ) e imersa em n-heptano ( $W_{amos+a,n-hep}$ ), livre de bolhas de ar, foi registrada. O volume aparente foi calculado de acordo com a equação 2.1. O n-heptano utilizado foi da marca Fluka (pureza  $\geq 99\%$  (GC), Suíça), com a densidade de  $0,68 \text{ g.cm}^{-3}$  a  $22^\circ\text{C}$ .

$$V_b = \frac{(W_{\text{amos+a}} - W_a) - (W_{\text{amos+a,n-hep}} - W_{\text{a,n-hep}})}{\rho_{\text{n-hep}}} \quad (2.1)$$

A Figura 2.11 apresenta uma foto do sistema montado para medir o volume aparente.



(a)

(b)

Figura 2.11: Sistema usado em Portugal para medir o volume aparente. (a) sistema completo; (b) detalhe de uma amostra seca imersa em n-heptano.

A porosidade ( $\epsilon$ ) foi calculada através do volume aparente ( $V_b$ ) e do volume de partícula ( $V_p$ ), conforme mostra a equação 2.2 (MOHSENIN, 1970).

$$\epsilon (\%) = \left[ 1 - \frac{V_p}{V_b} \right] * 100 \quad (2.2)$$

A mudança de porosidade foi apresentada como um incremento da porosidade da amostra num determinado tempo de secagem ( $\varepsilon$ ) em relação a sua porosidade inicial ( $\varepsilon_0$ ) (equação 2.3).

$$\Delta\varepsilon (\%) = \varepsilon - \varepsilon_0 \quad (2.3)$$

A mudança de volume (encolhimento) foi expressa como uma razão do volume aparente da amostra num determinado tempo de secagem em relação ao seu volume aparente inicial, conforme mostra a equação 2.4.

$$S_b = \frac{V_b}{V_{b0}} \quad (2.4)$$

Na equação anterior,  $V_{b0}$  é o volume aparente das amostras frescas, ou volume inicial.

As medidas de volume de partícula e volume aparente foram repetidas para quatro amostras diferentes, retiradas em cada tempo de secagem selecionado (Tabela 2.2). Cada ponto experimental apresentado como resultado de porosidade e encolhimento é o valor médio das quatro amostras.

- Amostras de banana de origem brasileira

O volume aparente ( $V_b$ ) foi determinado pelo deslocamento de volume das amostras quando imersas em n-hexano, conforme metodologia descrita para as amostras de origem portuguesa. A balança semi-analítica utilizada para a medida do deslocamento de volume foi da marca Adventure TM (OHAUS Corp. Pine Brook, NJ, EUA). A densidade do n-hexano utilizado foi de  $0,66 \text{ g.cm}^{-3}$  a  $20^\circ\text{C}$  (marca Synth, pureza  $\geq 98,5\%$ , Brasil). A Figura 2.12 apresenta uma foto do sistema montado para medir o volume aparente.

A porosidade ( $\varepsilon$ ) das fatias de banana secas foi calculada pela equação 2.2, conforme metodologia descrita para as amostras de origem portuguesa, levando

em conta o volume aparente ( $V_b$ ) e o volume de partícula ( $V_p$ ). O volume de partícula ( $V_p$ ) foi medido em um picnômetro de vidro de 25 mL (marca Labcenter, Brasil) com a amostra triturada e imersa em água destilada a 20°C.

A mudança de porosidade e a mudança de volume foram calculadas de acordo com as equações 2.3 e 2.4, respectivamente, apresentadas anteriormente.

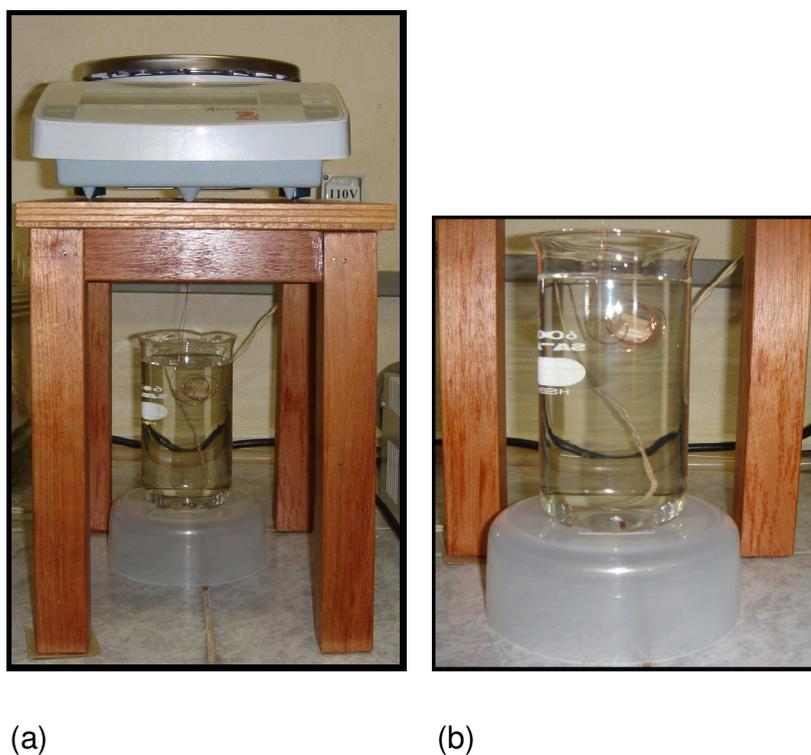


Figura 2.12: Sistema usado no Brasil para medir o volume aparente. (a) sistema completo; (b) detalhe de uma amostra fresca imersa em n-hexano.

O processo HTST/AD foi realizado em dois ensaios para cada condição, ou seja, dois ensaios de secagem completa para a condição HTST(130°-30min)/AD e dois ensaios completos para HTST(150°-15min)/AD. Em cada um dos ensaios as medidas de volume de partícula e volume aparente foram repetidas para quatro amostras diferentes, retiradas em cada tempo de secagem selecionado (Tabela

2.2). Cada ponto experimental apresentado como resultado de porosidade e encolhimento é o valor médio dos dois ensaios realizados.

### **Conteúdo de umidade**

Após a determinação do volume, as amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio previamente tarados e com remoção total da água em estufa durante 2 horas. Os cadinhos contendo as amostras de origem portuguesa foram colocados em estufa a vácuo da marca Vaciotem. J.P. (Selecta S.A. Abrera, Barcelona, Espanha) e, as de origem brasileira, em estufa a vácuo da marca Sulab (modelo EST 920/300, Brasil), ambas a 70°C e 25 inHg, para determinação do conteúdo de umidade, até peso constante, de acordo com as normas A.O.A.C. (AOAC, 1997). A massa das amostras portuguesas foi medida numa balança digital da marca Sartorius GM (modelo BP 211D, ±0,0001 g, Goettigen, Alemanha) e, as de origem brasileira, numa balança digital da marca Gehaka (modelo BG 400, ±0,0001 g, Brasil).

As medidas do conteúdo de umidade de todas as amostras foram repetidas para quatro amostras diferentes, retiradas em cada tempo de secagem selecionado (Tabela 2.2) e correspondem as mesmas amostras submetidas à medida do volume aparente. Cada ponto experimental apresentado como resultado do conteúdo de umidade é o valor médio dessas quatro amostras.

### **Modelagem matemática das curvas de secagem**

A razão do conteúdo de umidade (MR) dos experimentos de secagem, tanto para as amostras de origem portuguesa quanto para as de origem brasileira, foi calculada de acordo com a equação 2.5.

$$MR = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} \quad (2.5)$$

Nesse caso,  $X_0$ ,  $X$  e  $X_e$  são o conteúdo de umidade inicial, ao longo do tempo ( $t$ ) e no equilíbrio, respectivamente, todos eles em base seca.

Para o ajuste dos dados experimentais, o conteúdo de umidade de equilíbrio ( $X_e$ ) considerado foi aquele determinado ao final da secagem, ou seja, quando as amostras atingiram o valor da atividade de água ( $a_w$ )  $\leq 0,3$ , conforme explicado na Seção 2.2.3. Assim sendo, para as amostras de origem portuguesa, o conteúdo de umidade de equilíbrio foi de  $0,05 \text{ kg H}_2\text{O. kg sólido seco}^{-1}$ ,  $0,02 \text{ kg H}_2\text{O. kg sólido seco}^{-1}$ ,  $0,01 \text{ kg H}_2\text{O. kg sólido seco}^{-1}$  e  $0,03 \text{ kg H}_2\text{O. kg sólido seco}^{-1}$ , para os processos HTST(130°C-23min)/AD, HTST(140°C-15min)/AD, HTST(150°C-12min)/AD e ADP-70°C-8h, respectivamente. No caso das amostras de origem brasileira, os valores de  $X_e$  foram de  $0,05 \text{ kg H}_2\text{O. kg sólido seco}^{-1}$  para o processo HTST(130°C-30min)/AD e  $0,03 \text{ kg H}_2\text{O. kg sólido seco}^{-1}$  para o processo HTST(150°C-15min)/AD.

Os dados experimentais do conteúdo de umidade em função do tempo de secagem foram ajustados a um modelo semi-teórico, o modelo Exponencial (equação 2.6), e a um modelo empírico, o modelo de Page (equação 2.7).

$$MR = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \exp(-k * t) \quad (2.6)$$

$$MR = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \exp(-k * t^n) \quad (2.7)$$

Nas equações descritas,  $t$  é o tempo de secagem, em minutos,  $k$  é um parâmetro do modelo, em  $\text{min}^{-n}$ , e  $n$  é um parâmetro adimensional adicionado ao modelo de Page de maneira a melhorar a predição do ajuste.

O ajuste dos modelos foi feito através de um método de regressão não-linear utilizando o *software* Statistica®, versão 5.0, licenciado pelo Departamento de Eng. de Alimentos (FEA-Unicamp). O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e a soma do quadrado dos resíduos (SQR, equação 2.8) foram usados para selecionar o melhor ajuste aos dados da secagem.

$$SQR = \sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{pre,i})^2 \quad (2.8)$$

$MR_{exp,i}$  é a razão  $i$ th do conteúdo de umidade experimental e  $MR_{pre,i}$  é a razão  $i$ th do conteúdo de umidade predito pelo modelo.

### **Mudanças estruturais**

As mudanças estruturais na banana durante a secagem foram estudadas usando microscopia ótica.

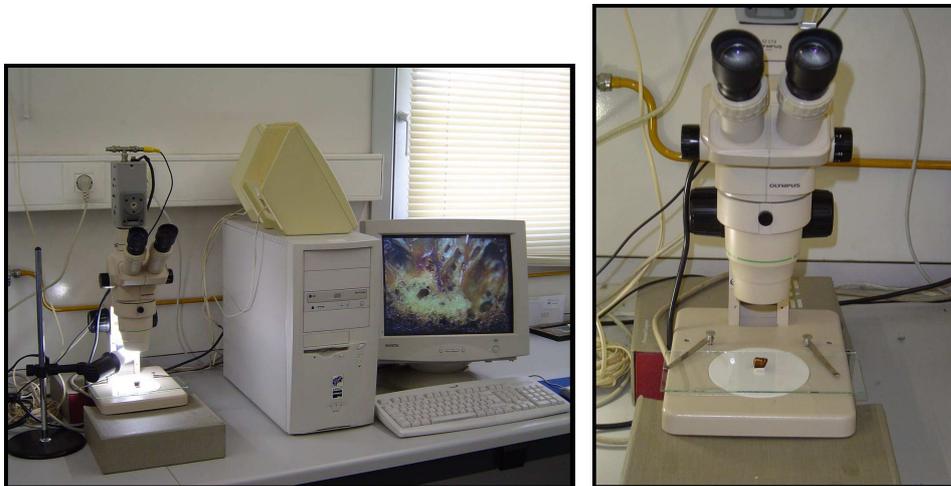
- Amostras de banana de origem portuguesa

Dois experimentos de secagem foram realizados para esta análise. Num dos experimentos as amostras foram submetidas ao processo de secagem combinada HTST(150°C-12min)/AD e, em outro, as amostras foram desidratadas na condição ADP-70°C-8h. As amostras foram retiradas do secador em diferentes tempos de secagem (Tabela 2.2) e cortadas ao meio, com o auxílio de uma lâmina fina de aço inoxidável, de modo a se observar a estrutura interna das mesmas.

As mudanças estruturais das amostras de banana secas foram estudadas através de microimagens captadas num estereomicroscópio (Olympus SZ-11, Tóquio, Japão) localizado no Laboratório REQUIMTE do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (UP). Uma câmara fotográfica digital colorida (Sony Exwavehad, Tóquio, Japão) foi conectada ao estereomicroscópio e então conectada a um monitor de computador, conforme mostrado na Figura 2.13.

Quatro diferentes fotos foram tiradas de uma única amostra cortada (Figura 2.14(a)) de maneira a fotografar toda a estrutura interna. Essas quatro fotos foram juntadas de modo a formar uma foto por inteiro, conforme apresentado na Figura 2.14(b). O processamento de imagem foi feito utilizando o *software* livre Paint

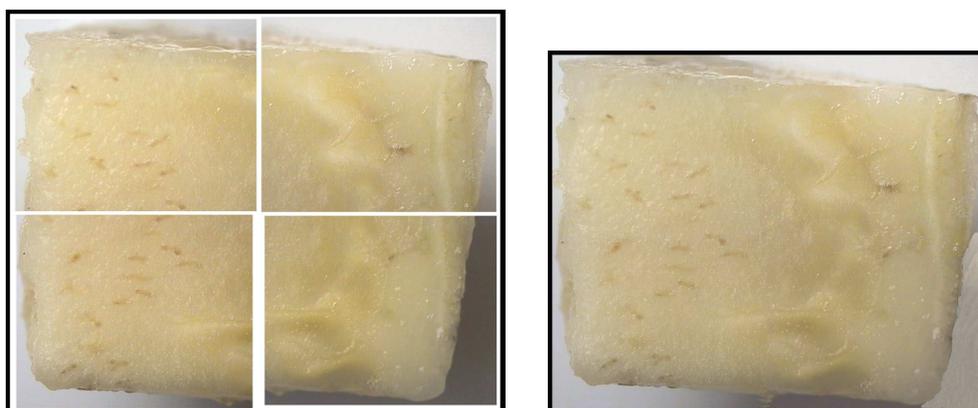
Shop Pro versão 4.12. Foi utilizada uma régua de 2 mm de comprimento e divisões com um intervalo de 0,01 mm como escala (Leitz Wetzlar, Alemanha).



(a)

(b)

Figura 2.13: Sistema usado em Portugal para aquisição de imagens. (a) sistema completo: estereomicroscópio, câmera fotográfica e computador; (b) detalhe do estereomicroscópio com a câmera acoplada.



(a)

(b)

Figura 2.14. Fotos de uma amostra de banana fresca. (a) quatro diferentes fotos de uma única amostra cortada; (b) as quatro fotos coladas para formar uma foto completa.

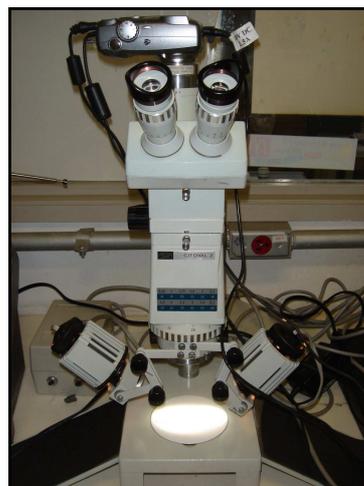
- Amostras de banana de origem brasileira

As amostras foram retiradas do secador em diferentes tempos de secagem (Tabela 2.2) e cortadas ao meio, com o auxílio de uma lâmina fina de aço inoxidável da marca Gillette (Gillette do Brasil Ltda., Brasil), conforme metodologia apresentada para as amostras de origem portuguesa.

As microimagens das amostras foram feitas num estereomicroscópio (Modelo Citoval 2, Carl Zeiss, Jena, Alemanha) localizado no Laboratório de Bioengenharia do Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp. Foi utilizada uma régua de 10 mm de comprimento e divisões com um intervalo de 0,1 mm (Teilung auf Unterserte, Alemanha) como escala. Uma câmera fotográfica digital colorida (Kodak Easy Share DX 4530, EUA) foi conectada ao estereomicroscópio e então conectada a um monitor de computador. A Figura 2.15 apresenta o sistema de aquisição de imagens. Neste caso, foi possível conseguir fotos das amostras por inteiro e, assim, não foi necessário fazer a junção das fotos como mostrado na Figura 2.14. O processamento de imagem foi feito utilizando o *software* livre Paint Shop Pro versão 4.12.



(a)



(b)

Figura 2.15. Sistema usado no Brasil para aquisição de imagens. (a) sistema completo: estereomicroscópio, câmera fotográfica e televisão; (b) detalhe do estereomicroscópio com a câmera acoplada.

## 2.3 Resultados e Discussão

### 2.3.1 Caracterização química da matéria-prima: amostras de origem

#### *brasileira*

A Tabela 2.3 mostra a caracterização da matéria-prima, em base úmida, para 100 g de polpa fresca de banana nanica madura (18,5°Brix a 19,8°Brix). Cabe ressaltar que todas as amostras submetidas à secagem foram caracterizadas.

A composição química da banana nanica aqui estudada (Tabela 2.3), quando comparada com a composição encontrada na literatura (Tabela 2.1, Seção 2.1.1.), apresentou resultados um pouco diferentes, porém dentro da mesma ordem de grandeza. Isso pode ter ocorrido devido às diferenças quanto à origem da fruta, grau de maturação e metodologia empregada nas análises. Além disso, os valores calculados para açúcares totais e redutores apresentam uma

significativa variação. Isso deve-se, provavelmente, ao erro experimental ocorrido durante a análise, uma vez que a metodologia empregada pode resultar em perda de amostra durante os vários passos do procedimento, principalmente na etapa final quando é feita a filtração em cadinhos porosos.

Tabela 2.3: Caracterização química da banana nanica fresca (base úmida) submetida à secagem na condição HTST/AD para análises de encolhimento, porosidade e estrutura - banana de origem brasileira

<b>Constituinte</b>	<b>HTST(130°C-30min)/AD</b>	<b>HTST(150°C-15min)/AD</b>
Açúcares Totais (%)	19,3±0,4 a 23,3±0,03	15,9±0,2 a 22,1±0,4
Açúcares Redutores (%)	4,6±0,18 a 6,2±0,2	4,0±0,04 a 6,2±0,11
Proteínas (%)	1,4±0,00 a 1,7±0,00	1,5±0,02 a 1,8±0,00
Lipídeos (%)	0,13±0,00 a 0,19±0,00	0,17±0,01 a 0,2±0,00
Cinzas (%)	1,2±0,07 a 2,1±0,07	1,2±0,04 a 2,5±0,03
Amido (%) <sup>1</sup>	9,1±0,0	9,1±0,0

<sup>1</sup>A determinação do teor de amido das amostras de origem brasileira foi realizada para uma única amostragem.

O teor de amido deveria corresponder ao do estágio 6 de maturação da fruta (1% - 4% de amido), quando esta se encontra com a casca completamente amarela e o teor de açúcar varia de 16,5% a 19,5% (MEDINA *et al.*, 1985). Entretanto, o valor encontrado foi um pouco superior, correspondente a um estágio de maturação de número 4, quando a fruta se encontra mais verde do que amarela e o teor de açúcar varia de 6% a 12%. Essa diferença entre os valores da literatura e do valor obtido neste trabalho deve-se, provavelmente, às diferenças quanto à origem da fruta, grau de maturação e metodologia empregada na análises. Além disso, os resultados apresentados na literatura não representam o universo das bananas, sendo apenas um indicativo de seu valor nutricional.

### **2.3.2 Conteúdo de umidade inicial**

O conteúdo de umidade inicial das amostras de origem portuguesa foi de  $71,3\pm 0,4\%$  a  $76,5\pm 0,5\%$  (base úmida). Não se encontrou trabalhos na literatura com a banana proveniente da Ilha da Madeira para comparar este resultado, entretanto, os valores de umidade aqui encontrados são semelhantes aos valores encontrados na literatura para a banana madura em geral (MOREIRA, 1987), assim como para bananas originárias da Costa Rica (grupo Cavendish) (PEREIRA *et al.*, 2007).

No caso das amostras de origem brasileira, o conteúdo de umidade inicial foi de  $71,3\pm 0,1\%$  a  $76,5\pm 0,4\%$  (base úmida). Os valores encontrados são similares aos encontrados na literatura para a banana nanica brasileira (MEDINA *et al.*, 1985; MOREIRA, 1987; KATEKAWA, 2006).

### **2.3.3 Atividade de água inicial**

A atividade de água inicial das amostras de origem portuguesa foi de  $0,981\pm 0,001$  e das amostras de origem brasileira apresentou valores entre  $0,985\pm 0,001$  e  $0,992\pm 0,001$ . Na literatura, encontrou-se valores de  $a_w$  para bananas do grupo Cavendish, provenientes da Costa Rica, de  $0,970\pm 0,005$  (PEREIRA *et al.*, 2007). Entretanto, valores de atividade de água para a banana nanica fresca de origem brasileira não foram encontrados na literatura.

### **2.3.4 Cinética de secagem da banana**

A Figura 2.16 apresenta a dependência da razão do conteúdo de umidade (MR) com o tempo de secagem, para as duas origens das bananas, Portugal e Brasil; os resultados foram colocados numa mesma figura para melhor comparação. De maneira a diferenciar as origens, a sigla PT foi usada para identificar os resultados das amostras de banana de origem portuguesa e, a sigla BR, as amostras de banana de origem brasileira.

Cada valor (ponto) de MR apresentado no gráfico representa a média de quatro determinações experimentais, conforme explicado na Seção 2.2.4, no qual o máximo desvio médio foi de 0,006 para o processo ADP-70°C-8h, 0,016 para HTST(130°C-23min)/AD, 0,007 para HTST(140°C-15min)/ AD e 0,008 para HTST(150°C-12min)/AD, para as amostras de origem portuguesa. O máximo desvio médio para as amostras de origem brasileira foi de 0,03 tanto para o processo HTST(130°C-30min)/AD, quanto para HTST(150 °C-15min)/AD. Para uma melhor visualização das curvas, as mesmas estão apresentadas em separado, de acordo com a origem das amostras, no Apêndice B.

Na Figura 2.16, pode-se observar que o processo ADP-70°C-8h apresentou um comportamento típico encontrado na literatura para a secagem de frutas e hortaliças. Inicialmente, o decréscimo do conteúdo de umidade foi rápido, porém, a partir de um certo tempo/MR ( $t = 100 \text{ min}$ ;  $MR = 0,07$ ), esta diminuição foi mais lenta e seguiu assim até o final do processo. Este comportamento é semelhante ao encontrado em outros estudos de secagem convectiva de bananas (MASKAN, 2000; DEMIREL; TURHAN, 2003; KATEKAWA, 2006).

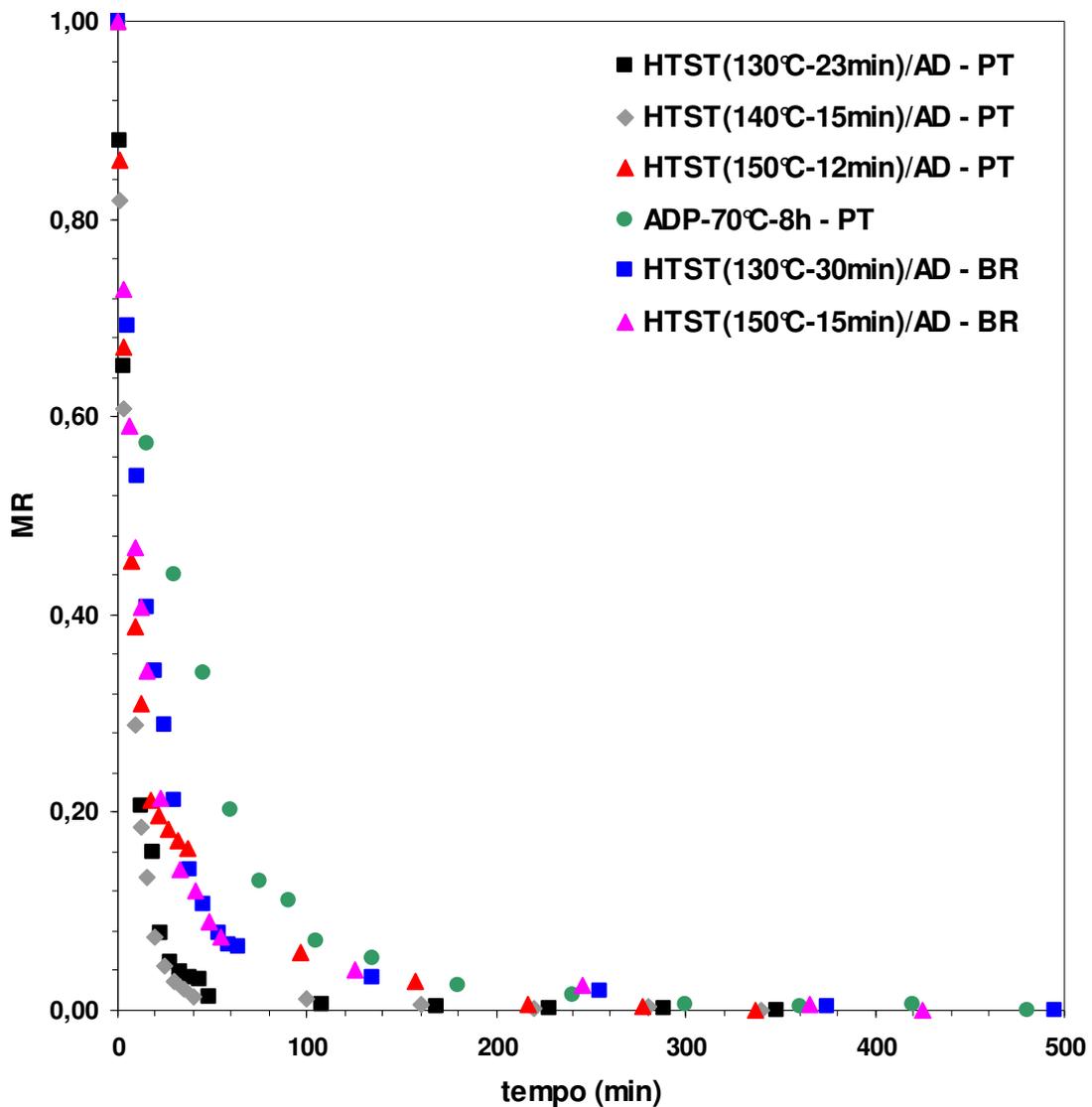


Figura 2.16: Razão do conteúdo de umidade experimental (MR) versus tempo de secagem de bananas de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR).

O comportamento da curva de secagem para as condições com o pulso HTST (130°C, 140°C e 150°C), tanto para as bananas de origem portuguesa quanto para as de origem brasileira, apresentou significativas diferenças quando comparado ao do processo ADP-70°C-8h; além das curvas HTST/AD mostrarem

um declínio gradual semelhante, apresentaram também uma redução do conteúdo de umidade mais significativa do que as amostras sem o pulso HTST, principalmente no estágio inicial da secagem. O pulso HTST realçou a difusão da água através do tecido celular da banana. Além disso, o aumento da evaporação da água, devido à alta temperatura do pulso, e da pressão, devido ao aquecimento do vapor, criaram o “efeito do *puffing*” que acelerou a remoção da água.

Conseqüentemente, o processo ADP-70°C-8h resultou num produto com um conteúdo de umidade final semelhante ao produto obtido pelo processo HTST/AD (amostras de origem portuguesa), mas com um tempo maior de secagem, cujas amostras alcançaram o equilíbrio com valores de  $a_w$  acima de 0,3, depois de 480 min (8 horas) de secagem ( $a_w = 0,386 \pm 0,001$ ;  $MR = 0,01 \pm 0,002$ ). O tempo total de secagem do processo HTST/AD foi de 348 min na condição HTST(130°C-23min)/AD para as amostras atingirem a redução requerida dos valores de atividade de água ( $a_w = 0,291 \pm 0,003$ ;  $MR = 0,015 \pm 0,002$ ), 340 min na condição HTST(140°C-15min)/AD ( $a_w = 0,285 \pm 0,004$ ;  $MR = 0,008 \pm 0,001$ ) e 337 min na condição HTST(150°C-12min)/AD ( $a_w = 0,276 \pm 0,003$ ;  $MR = 0,02 \pm 0,000$ ), para as amostras de origem portuguesa. Como esperado, o processo combinado resultou numa economia de 30% do tempo total de secagem quando comparado ao processo ADP-70°C-8h.

O tempo total de secagem para que as amostras de origem brasileira submetidas ao processo HTST/AD atingissem a redução requerida dos valores de atividade de água foi de 495 min para a condição HTST(130°C-30min)/AD ( $a_w = 0,315 \pm 0,002$ ;  $MR = 0,018 \pm 0,003$ ) e de 425 min para a condição HTST(150°C-15min)/AD ( $a_w = 0,266 \pm 0,003$ ;  $MR = 0,012 \pm 0,001$ ). As amostras obtidas pela condição HTST(130°C-30min)/AD apresentaram valores de  $a_w$  ligeiramente acima de 0,3 após duas leituras seguidas, num intervalo de 30 min entre elas. O processo com o pulso HTST a 150°C resultou numa economia de 15% do tempo total de secagem quando comparado ao processo com o pulso HTST de 130°C.

Ao se comparar as amostras de origem portuguesa e brasileira submetidas à condição HTST/AD, verificou-se que estas últimas atingiram valores de  $a_w$  próximos a 0,3 com um tempo total de secagem maior do que aquele obtido pelas amostras portuguesas. Além disso, a condição HTST(130°C-30min)/AD apresentou um tempo de secagem total maior (495 min) do que o tempo total apresentado pelo processo ADP (480 min) aplicado à banana de origem portuguesa. Isso pode ter acontecido devido às diferenças operacionais dos secadores utilizados (Portugal e Brasil), às diferenças da etapa de resfriamento, às condições de temperatura e umidade do ar de secagem e às diferenças na composição química das amostras, fatores não avaliados neste trabalho.

Schultz *et al.* (2007) observaram semelhante redução do tempo total de secagem em amostras de maçã desidratadas com e sem um pulso HTST. As amostras secaram em 96 min na secagem convencional a 80°C, enquanto que, aplicando um pulso HTST a 120°C ou 140°C por 30 min e posteriormente secando as amostras a 80°C, o tempo total de secagem foi de 66 min e 54 min, respectivamente. Saca e Lozano (1992) aplicaram o método de *explosion puffing* na secagem de bananas e observaram que o método de incorporação do *explosion puffing* ao processo de secagem convencional resultou numa secagem duas vezes mais rápida (120 min de tempo total de secagem) do que utilizando a secagem convencional sozinha (265 min de tempo total de secagem). Segundo os autores, a pressão desenvolvida externamente pelo gás aquecido e, internamente, pelo vapor superaquecido, criou uma estrutura porosa que promoveu uma aceleração da secagem; devido à estrutura porosa formada, a água pode sair ou penetrar mais rapidamente, o que explicaria o fato das amostras submetidas ao efeito do *puffing* secarem mais rapidamente.

Assim como em outros trabalhos com secagem convencional de bananas (MASKAN, 2000; LIMA *et al.*, 2002; DEMIREL; TURHAN, 2003), o processo ADP-70°C-8h resultou numa secagem lenta nos últimos estágios de secagem, provavelmente devido ao encolhimento na estrutura do produto, que resultou em baixas taxas de transferência de massa e prolongado tempo de secagem.

É importante observar na Figura 2.16 que as curvas com o pulso HTST (amostras de origem portuguesa e brasileira) apresentaram um declínio intenso e semelhante até aproximadamente  $MR = 0,20$  e tempo de secagem de 20 minutos. À medida que o tempo de secagem aumentou, as cinco curvas HTST/AD entraram no período de resfriamento e, subseqüentemente, na etapa AD, em diferentes pontos de tempo/MR, o que resultou nas diferenças observadas, uma vez que para um mesmo valor de MR as amostras estavam em diferentes temperaturas. Para o processo HTST(130°C-23min)/AD o período de resfriamento se iniciou com a temperatura em 130°C e um tempo de secagem = 24 min/MR = 0,07 e a etapa AD com a temperatura em 70°C e o tempo de secagem = 49 min/MR = 0,009; para a condição HTST(140°C-15min)/AD o período de resfriamento começou com a temperatura em 140°C e  $t = 16$  min/MR = 0,13 e a etapa AD com a temperatura em 70°C e  $t = 41$  min/MR = 0,01; a condição HTST(150°C-15min)/AD teve o início do seu período de resfriamento com a temperatura em 150°C e  $t = 13$  min/MR = 0,29 e a etapa AD com a temperatura em 70°C e  $t = 38$  min/MR = 0,16 (amostras de origem portuguesa). Já o período de resfriamento das amostras de origem brasileira para a condição HTST(130°C-30min)/AD iniciou com a temperatura em 130°C e um  $t = 31$  min/MR = 0,20 e a etapa AD com a temperatura em 70°C e  $t = 76$  min/MR = 0,06; a condição HTST(150°C-15min)/AD iniciou o período de resfriamento com a temperatura em 150°C e um  $t = 16$  min/MR = 0,30 e a etapa AD com a temperatura em 70°C e  $t = 66$  min/MR = 0,06.

Ao se comparar as diferentes condições de secagem HTST/AD a que foram submetidas as amostras de Portugal (Figura 2.16), o tempo de secagem pareceu ter maior influência na redução do conteúdo de umidade do que a própria temperatura de pulso. Nesse caso, o maior tempo de pulso HTST levou a um maior tempo de *puffing* e, conseqüentemente, a remoção de água do interior do alimento foi maior, devido ao desequilíbrio de pressão causado pelo *puffing*. Entretanto, quando se compara as diferentes condições HTST/AD das amostras de origem brasileira (Figura 2.16), a temperatura do pulso HTST pareceu influenciar um pouco mais a redução de umidade do que o tempo HTST, apesar do decréscimo da MR ser bastante semelhante para as duas temperaturas

estudadas. Por outro lado, ao se comparar a condição de pulso a 130°C das duas origens, verificou-se que a condição com menor tempo de pulso HTST (23 min, amostras de Portugal) apresentou uma maior redução do conteúdo de umidade. Já no caso do pulso a 150°C, a redução foi semelhante para ambas as origens, com as amostras de origem brasileira apresentando uma redução levemente mais acentuada do que as de origem portuguesa. Novamente, supõe-se que essas diferenças podem estar nas condições operacionais dos secadores utilizados, na temperatura e umidade do ar de secagem, além das diferenças na composição química das amostras e etapa de resfriamento, fatores não avaliados neste trabalho. Esses efeitos podem ser melhor observados nas Figuras B1 a B4 do Apêndice B.

Os parâmetros de secagem dos modelos Exponencial (equação 2.6) e Page (equação 2.7), o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e os valores da SQR (equação 2.8) estão apresentados na Tabela 2.4.

Os valores de  $R^2$  foram maiores do que 0,98 para ambos os modelos, o que indicou um bom ajuste dos mesmos aos dados experimentais de secagem. Entretanto, considerando também o critério de que quanto menor o valor de SQR, melhor o ajuste do modelo, o modelo de Page, por apresentar um ajuste matemático ligeiramente melhor que o modelo Exponencial, foi escolhido para prever as características do processo de secagem de todas as amostras, dentro das condições experimentais deste estudo.

Tabela 2.4: Resultados do ajuste dos modelos Exponencial e Page na secagem da banana de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR)

Processo de Secagem	Modelo	Parâmetros			
		k (min <sup>-n</sup> )	n	R <sup>2</sup>	SQR
ADP-70°C-8h – PT <sup>1</sup>	Exponencial	0,0270	1	0,994	0,0009
	Page	0,0549	0,8148	0,998	0,0004
HTST(130°C-23min)/AD – PT <sup>2</sup>	Exponencial	0,1219	1	0,998	0,0005
	Page	0,1595	0,8805	0,999	0,0003
HTST(140°C-15min)/AD – PT	Exponencial	0,1436	1	0,998	0,0004
	Page	0,1945	0,8585	0,999	0,0000
HTST(150°C-12min)/AD – PT	Exponencial	0,0919	1	0,999	0,0045
	Page	0,2161	0,6423	0,998	0,0011
HTST(130°C-30min)/AD – BR	Exponencial	0,0545	1	0,994	0,0009
	Page	0,0959	0,8151	0,999	0,0002
HTST(150°C-15min)/AD – BR	Exponencial	0,0736	1	0,988	0,0020
	Page	0,1469	0,7315	0,999	0,0002

<sup>1</sup>ADP = processo de secagem convencional

<sup>2</sup>HTST = pulso de secagem a alta temperatura e curto tempo; AD = etapa de secagem convencional

A comparação dos dados experimentais com os preditos pelo modelo de Page estão apresentados na Figura 2.17 e mostraram uma boa relação entre os valores preditos e experimentais. De maneira a se observar melhor este ajuste no período inicial da secagem, quando a remoção de umidade é mais rápida e intensa, a Figura 2.17 também apresenta a primeira hora de secagem em destaque.

O parâmetro n é um parâmetro empírico e alguns autores relacionam este parâmetro com as condições do processo, como a velocidade do ar de secagem e o conteúdo de umidade inicial (AZZOUZ *et al.*, 2002). O parâmetro k é um indicativo do comportamento da taxa de secagem, relacionado à transferência de umidade do material e, desta forma, um aumento do parâmetro k com o aumento

da temperatura de processo tem sido relatado durante a secagem convencional de produtos agrícolas (KARATHANOS; BELESSIOTIS, 1999; DANDAMRONGRAK *et al.*, 2002; SIMAL *et al.*, 2005). Logo, um aumento na temperatura de secagem aumenta a taxa de transferência de umidade do material, o que resulta num aumento dos valores obtidos para o parâmetro k.

Neste trabalho, é interessante observar que os valores de k aumentaram com o aumento da temperatura, para todos os processos (Portugal e Brasil), conforme relatado na literatura, enquanto que os valores de n diminuíram com o aumento da temperatura do pulso HTST e com o decréscimo do tempo no pulso HTST (Tabela 2.4).

Os valores de n estimados pelo modelo de Page para as amostras de origem portuguesa foram semelhantes para duas das três condições HTST/AD:  $n = 0,8805$  para HTST(130°C-23min)/AD e  $n = 0,8585$  para HTST(140°C-15min)/AD) (Tabela 2.4). Para a condição HTST(150°C -12min)/AD o valor de n foi um pouco mais baixo ( $n = 0,6423$ ). Para o processo ADP-70°C-8h,  $n = 0,8148$ . Já as amostras de origem brasileira apresentaram valores de n iguais a 0,8151 e 0,7315 para as condições HTST(130°C-30min)/AD e HTST(150°C-15min)/AD, respectivamente. Estes valores são semelhantes aos encontrados na literatura para secagem convectiva de bananas (DANDAMRONGRAK *et al.*, 2002).

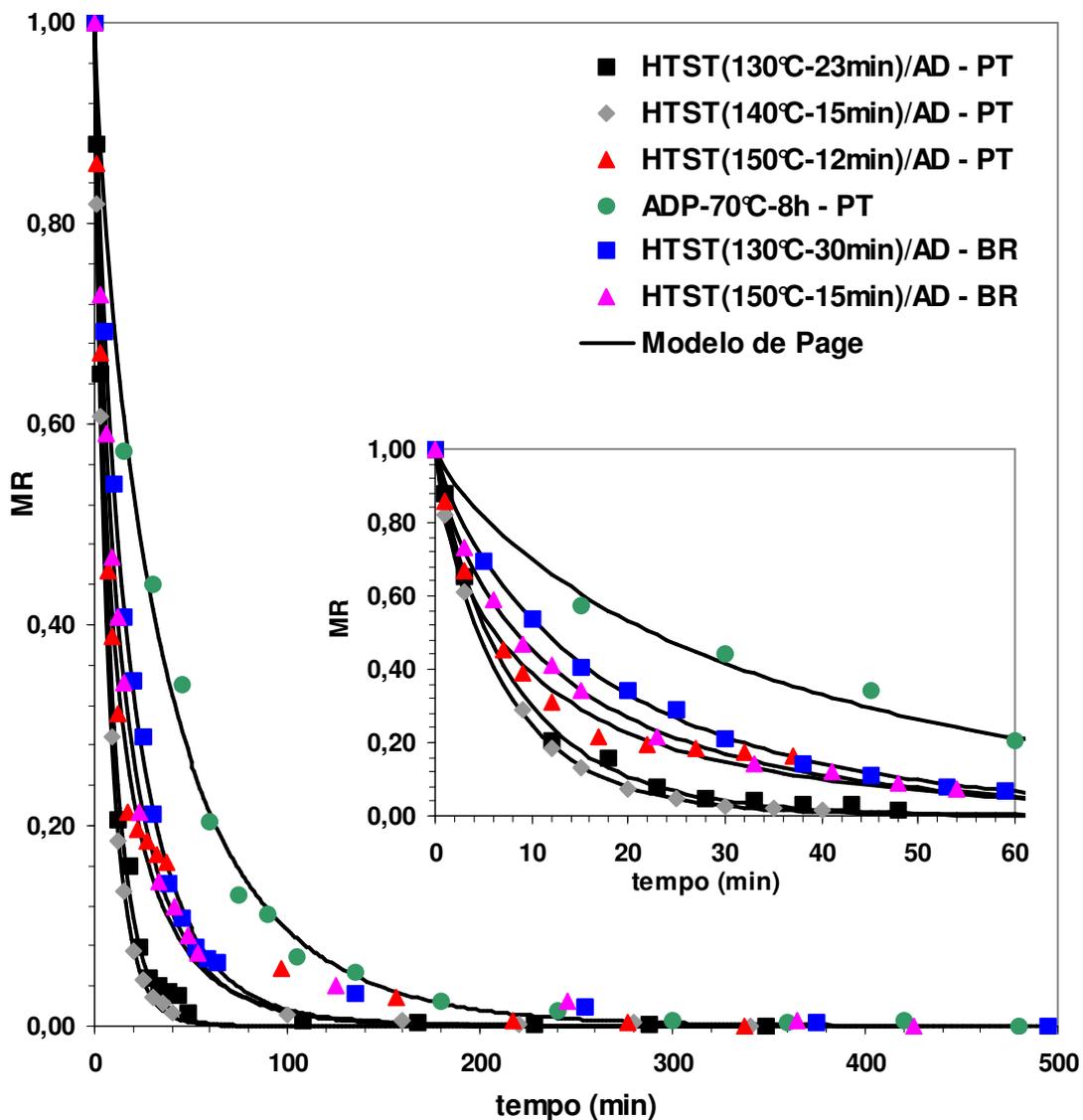


Figura 2.17. Dados experimentais *versus* preditos pelo modelo de Page na cinética de secagem da banana de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR).

Os valores do parâmetro de secagem  $k$  obtido pelo modelo de Page para as amostras de origem portuguesa aumentaram com o aumento da temperatura, com e sem pulso HTST:  $k = 0,0549 \text{ min}^{-n}$  (ADP-70°C-8h),  $k = 0,1595 \text{ min}^{-n}$

(HTST(130°C-23min)/AD),  $k = 0,1945 \text{ min}^{-n}$  (HTST(140°C-15min)/AD), e  $k = 0,2161 \text{ min}^{-n}$  (HTST(150°C-12min)/AD). A mesma dependência do parâmetro  $k$  com o aumento da temperatura do ar de secagem no pulso HTST foi observada nas amostras de origem brasileira ( $k = 0,0959 \text{ min}^{-n}$  para HTST(130°C-30min)/AD e  $k = 0,1469 \text{ min}^{-n}$  HTST(150°C-15min)/AD), comprovando que um aumento na temperatura do ar de secagem aumenta a taxa de transferência de umidade e, por sua vez, aumenta o valor do  $k$ . Os valores do parâmetro  $k$  encontrados neste estudo são semelhantes aos encontrados na literatura para secagem convectiva de bananas (DANDAMRONGRAK *et al.*, 2002).

Ao se comparar os parâmetros obtidos pelo modelo de Page para a condição de pulso a 130°C das duas origens, verificou-se que os valores de  $k$  e  $n$  são maiores para a condição HTST(130°C-23min)/AD - PT ( $k = 0,1595 \text{ min}^{-n}$ ,  $n = 0,8805$ ) do que para a condição HTST(130°C-30min)/AD - BR ( $k = 0,0959 \text{ min}^{-n}$ ,  $n = 0,8151$ ), esta última com menor tempo de pulso HTST. No caso do pulso HTST a 150°C, o valor de  $k$  é maior ( $k = 0,2161 \text{ min}^{-n}$ ) e o valor de  $n$  é menor ( $n = 0,6423$ ) para a condição HTST(150°C-12min)/AD - PT, quando comparados à condição HTST(130°C-30min)/AD - BR ( $k = 0,1469 \text{ min}^{-n}$ ,  $n = 0,7315$ ). Esses resultados indicam que a banana de origem portuguesa, com maior valor de  $k$ , apresenta uma taxa de transferência de umidade maior, quando comparada às amostras brasileiras. Por outro lado, o valor de  $n$  das amostras portuguesas, relacionado às condições do processo, foi maior no pulso a 130°C e menor para o pulso a 150°C. Uma vez que tanto a umidade inicial das amostras, quanto a velocidade do ar de secagem foram iguais (para ambas as origens), esta diferença pode estar relacionada às condições da etapa de resfriamento (que foi menor para as amostras portuguesas) ou mesmo às diferenças na composição química das amostras e de temperatura e umidade do ar de secagem, estes dois últimos efeitos não avaliados neste trabalho.

### **2.3.5 Encolhimento e porosidade das amostras de banana durante a secagem**

A Figura 2.18 mostra os dados experimentais do encolhimento volumétrico ( $S_b$ ) em função da razão do conteúdo de umidade experimental (MR). Os círculos ao redor dos pontos, que seguem as respectivas cores dos dados experimentais para cada condição, indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD. As flechas, também com as respectivas cores, apontam o final da secagem (final da etapa AD, a 70°C) do processo HTST/AD e também o final da secagem da condição ADP-70°C-8h. Cada valor (ponto) de encolhimento ( $S_b$ ) apresentado no gráfico representa a média de quatro determinações experimentais, conforme explicado na Seção 2.2.4, no qual o máximo desvio médio foi de 0,027 para a condição HTST(130°C-23min)/AD, 0,025 para HTST(140°C-15min)/AD, 0,024 para HTST(150°C-12min)/AD e 0,029 para o processo ADP-70°C-8h, todos referentes aos dados das amostras de origem portuguesa. As amostras de origem brasileira tiveram o máximo desvio médio de 0,037 para a condição HTST(130°C-30min)/AD e 0,032 para HTST(150°C-15min)/AD.

Para uma melhor visualização das curvas, as mesmas estão apresentadas em separado, de acordo com a origem das amostras, no Apêndice C.

Novamente os resultados de ambas as origens das bananas (Portugal e Brasil) foram colocados num mesmo gráfico, sendo a sigla PT usada para identificar os resultados das amostras de banana de origem portuguesa e, a sigla BR, as amostras de banana de origem brasileira.

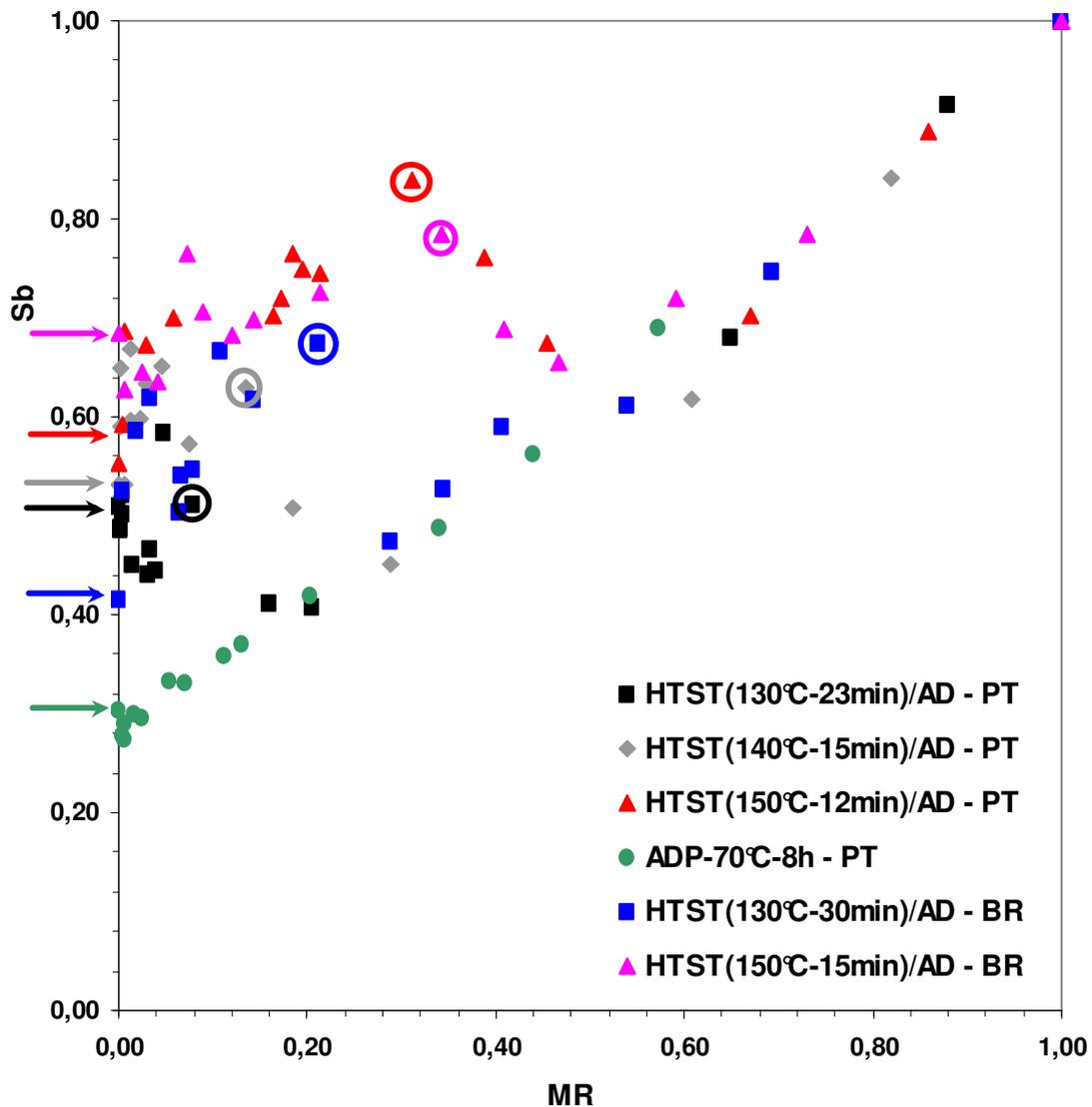


Figura 2.18: Dados experimentais do encolhimento volumétrico ( $S_b$ ) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR) na secagem da banana de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR). Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem.

Observando a Figura 2.18, pode-se verificar que o volume das amostras de banana de origem portuguesa durante o processo ADP-70°C-8h apresentou um declínio linear à medida que o conteúdo de umidade diminuía, chegando, nos

últimos estágios da secagem, a se desviar ligeiramente da linearidade, alcançando um valor de 30% do volume inicial da amostra. Segundo Mayor e Sereno (2004), este desvio da linearidade nos últimos estágios da secagem é consequência de uma tensão de ruptura produzida pela remoção da água. Este comportamento linear do encolhimento nos estágios iniciais da secagem, seguido de um ligeiro desvio da linearidade para valores baixos de conteúdo de umidade, foi observado por Katekawa (2006) na secagem a ar quente de bananas a 40°C e 50°C. Uma variação linear até o final da secagem foi observada por Wang e Brennan (1995) na secagem de batatas; na secagem de batatas, maçãs e cenouras (RATTI, 1994), assim como na secagem de outros produtos agrícolas (LOZANO *et al.*, 1983), e corresponde a um equilíbrio mecânico que é alcançado quando o encolhimento do material se iguala à perda do mesmo volume de água (MAYOR; SERENO, 2004). Na desidratação de alimentos, quando a água é removida do material, um desequilíbrio de pressão é produzido entre o interior do mesmo e a pressão externa exercida, gerando tensões de ruptura que levam ao encolhimento ou colapso da estrutura do material, mudando a forma do produto e, ocasionalmente, formando rachaduras no alimento (MAYOR; SERENO, 2004). Por outro lado, nos estágios iniciais da secagem, o tecido celular é elástico o suficiente para encolher dentro do espaço deixado pela umidade evaporada. À medida que o processo de secagem continua, as mudanças estruturais no tecido celular resultam numa forma rígida que favorecerá o desenvolvimento da porosidade (KROKIDA *et al.*, 1997).

Na Figura 2.18, para todas as condições de secagem HTST/AD, o encolhimento volumétrico apresentou um mesmo comportamento de dependência não linear com o conteúdo de umidade. No caso das amostras de origem portuguesa, a curva HTST(130°C-23min)/AD mostra que inicialmente o volume decresceu, quando MR foi de 0,16 a 0,05 ocorreu um aumento do volume e este voltou a decrescer, chegando a 51% do volume inicial da amostra. Para a condição HTST(140°C-15min)/AD o volume decresceu no início da secagem, de MR = 0,18 a 0,13 ocorreu um aumento do volume e depois um outro decréscimo, chegando a 53% do volume inicial da amostra. A condição HTST(150°C-

12min)/AD também apresentou um decréscimo no volume na fase inicial da secagem, um aumento quando MR foi de 0,40 para 0,30 e, da mesma maneira que nas outras duas condições HTST/AD, o volume voltou a diminuir, chegando a 59% do valor inicial. Este mesmo comportamento do encolhimento volumétrico em função da razão do conteúdo de umidade foi observado nas amostras de origem brasileira (Figura 2.18), submetidas à secagem HTST/AD: na condição HTST(130°C-30min)/AD inicialmente o volume diminuiu, quando MR foi de 0,20 a 0,14 ocorreu um aumento do volume e este voltou a decrescer, apresentando flutuações no seu valor e, chegando por fim, em torno de 42% do volume inicial da amostra. Para a condição HTST(150°C-15min)/AD o volume decresceu no início da secagem, quando MR foi de 0,40 a 0,30 ocorreu um aumento do volume e depois um outro decréscimo, chegando a 68,5% do volume inicial da amostra. Essas mudanças de volume podem ser melhor observadas nas Figuras C1 a C4 do Apêndice C.

Como se pode observar, o encolhimento durante o processo combinado HTST/AD foi menos acentuado se comparado ao processo ADP-70°C-8h. Saca e Lozano (1992) observaram o mesmo comportamento em amostras de banana submetidas à incorporação do *explosion puffing*, quando esse processo promoveu menor encolhimento nas amostras quando comparado com uma secagem convencional; no final do processo as amostras submetidas ao *explosion puffing* atingiram 43% do seu volume inicial e as amostras submetidas ao processo convencional encolheram até 16% do seu volume inicial.

A Figura 2.19 mostra os resultados dos dados experimentais de porosidade em função da razão do conteúdo de umidade. Os círculos ao redor dos pontos, que seguem as respectivas cores dos dados experimentais para cada condição, indicam o final do pulso HTST para o processo HTST/AD. As flechas, também com as respectivas cores, apontam o final da secagem (final da etapa AD, a 70°C) do processo HTST/AD e também o final da secagem da condição ADP-70°C-8h. Cada valor (ponto) de porosidade apresentado no gráfico representa a média de quatro determinações experimentais, conforme explicado na Seção 2.2.4, no qual

o máximo desvio médio foi de 2,1% para a condição HTST(130°C-23min)/AD, 2,4% para HTST(140°C-15min)/AD, 2,6% para HTST(150°C-12min)/AD e 3,1% para o processo ADP-70°C-8h, para as amostras de origem portuguesa; e de 1,8% para a condição HTST(130°C-30min)/AD e 2,2% para HTST(150°C-15min)/AD (amostras de origem brasileira).

Novamente, para uma melhor visualização das curvas, as mesmas estão apresentadas em separado, de acordo com a origem das amostras, no Apêndice D.

Convém lembrar que a medida de volume de partícula, utilizado no cálculo da porosidade, difere para as origens distintas: o volume de partícula ( $V_p$ ) das amostras de origem portuguesa foi medido num picnômetro a gás, construído para trabalhar com sólidos úmidos e secos (SERENO *et al.*, 2007); o volume de partícula das amostras de origem brasileira foi medido em um picnômetro de vidro de 25 mL, com água destilada a 20°C, conforme descrito na Seção 2.2.4.

Antes da secagem as amostras frescas de origem portuguesa apresentavam valores de porosidade médios de 10% e as de origem brasileira, de 19%.

Na Figura 2.19, pode-se observar que a porosidade das amostras submetidas ao processo ADP-70°C-8h aumentou continuamente até um incremento de 32% no final da secagem. Um aumento contínuo dos valores de porosidade também foi observado por Saca e Lozano (1992) (10,3%), Krokida e Maroulis (1997) (25%) e Katekawa e Silva (2004) (17%), na secagem convectiva de bananas. O decréscimo do volume (Figura 2.18) concomitante com a formação dos poros no alimento durante a desidratação pode ter sido a causa deste aumento da porosidade.

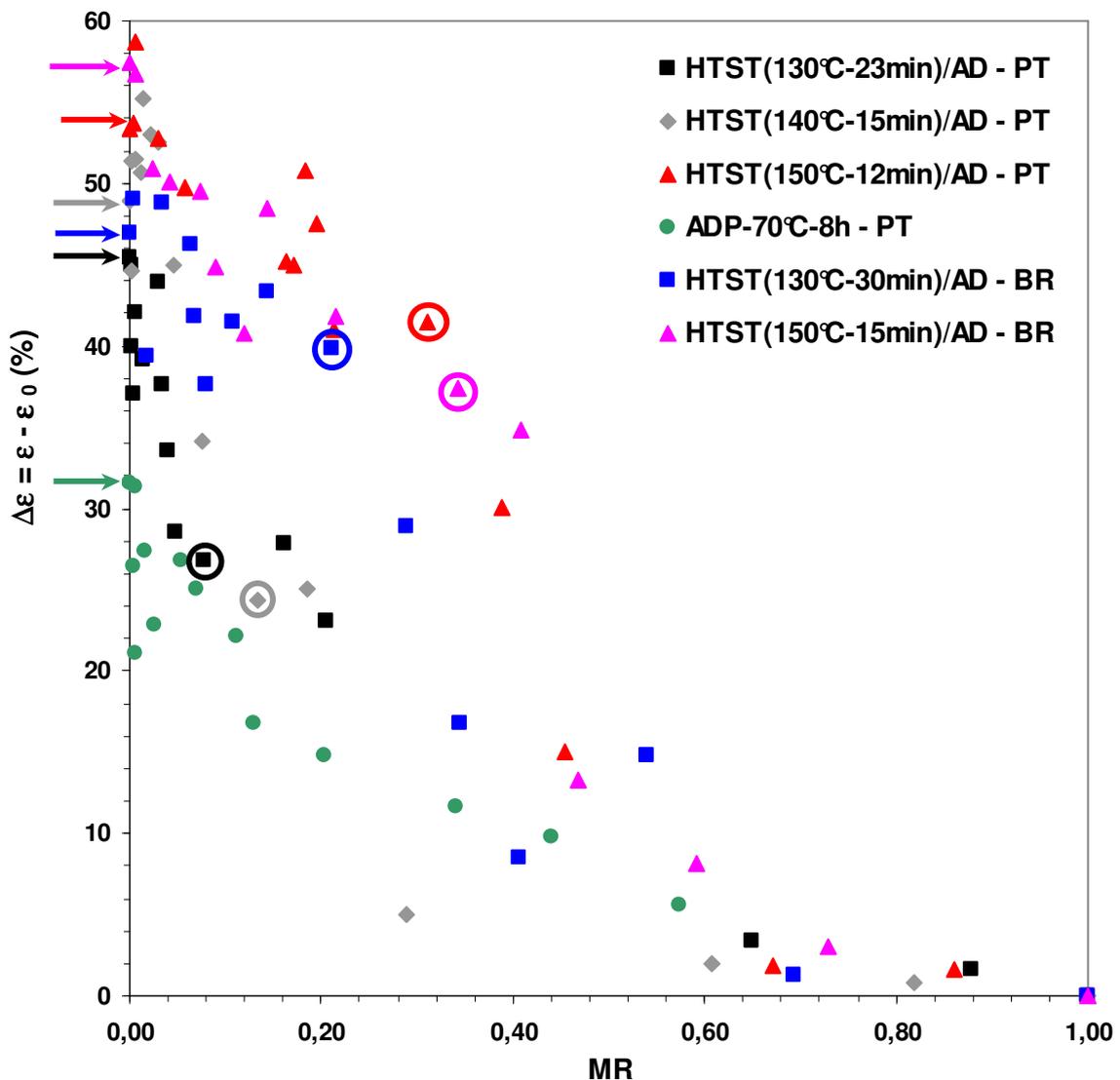


Figura 2.19: Dados experimentais da porosidade, apresentada como um incremento ( $\Delta\varepsilon$ ), na secagem de banana de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR). Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem.

No caso das curvas HTST/AD (Figura 2.19), o comportamento da variação da porosidade foi semelhante para todos os processos (Portugal e Brasil).

Inicialmente, acima de  $MR > 0,7$ , a porosidade manteve-se praticamente constante e, à medida que a secagem avançou, apresentou um incremento significativo que aconteceu durante o pulso HTST, quando os valores de porosidade chegaram, ao final do pulso, aproximadamente a 27% para 130°C, 25% para 140°C e 41% para 150°C (amostras de Portugal); 40% para o pulso a 130°C e 38% para o pulso a 150°C (amostras do Brasil). Durante o pulso HTST, as mudanças no volume parecem estar relacionadas com as mudanças na porosidade, para ambas as origens (Portugal e Brasil), pois este aumento da porosidade acontece devido ao efeito do *puffing* que ocorre durante o pulso HTST e promove o aumento do volume da banana a partir da liberação da água em seu interior, propiciando a expansão da estrutura. Pode-se verificar esse contínuo aumento da porosidade até um pouco depois do pulso a alta temperatura devido mínimo grau de encolhimento das mesmas, quando  $S_b$  (Figura 2.18) foi de 1 para 0,44 na condição HTST(130°C-23min)/AD, de 1 para 0,66 na condição HTST(140°C-15min)/AD e de 1 para 0,76 na condição HTST(150°C-12min)/AD para as amostras de Portugal; e quando  $S_b$  diminuiu de 1 para 0,61 na condição HTST(130°C-30min)/AD e de 1 para 0,70 na condição HTST(150°C-15min)/AD, para as amostras do Brasil.

Da etapa de resfriamento até o início da etapa AD, os valores de incremento da porosidade sofreram flutuações e chegaram, no final do processo de secagem, a 45,5% para a condição HTST(130°C-23min)/AD, 49% para HTST(140°C-15min)/AD e 54% para HTST(150°C-12min)/AD (amostras de Portugal); 47% para a condição HTST(130°C-30min)/AD e 57,5% para HTST(150°C-15min)/AD. A porosidade alcançada no final do processo de secagem foi bastante alta, semelhante à porosidade obtida em amostras de banana liofilizadas – entre 70% e 80% (KROKIDA; MAROULIS, 1997; KROKIDA *et al.*, 1998).

Entretanto, a medida de porosidade das amostras estudadas no Brasil pode estar comprometida para alguns poucos pontos de amostragem, devido ao erro experimental na medida do volume de partícula ( $V_p$ ). Isso pode ter acontecido

porque em algumas medidas ocorria a formação de bolhas de ar quando o picnômetro era preenchido com água destilada. Ao se retirar essas bolhas de ar havia perda de massa da amostra, algumas vezes significativa, para alguns pontos de amostragem.

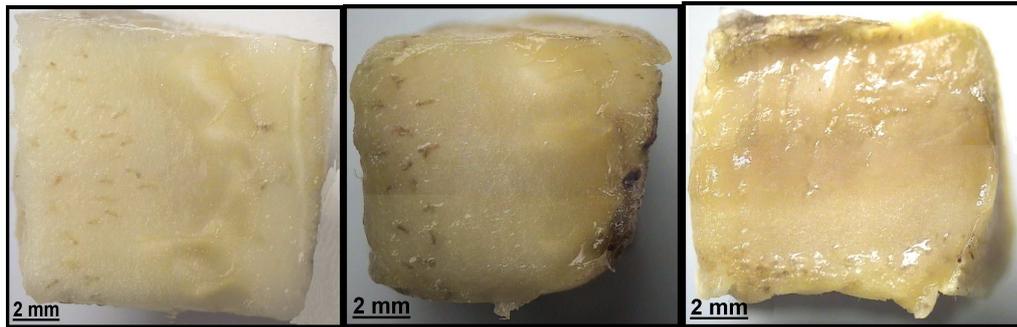
### **2.3.6 Mudanças estruturais nas amostras de banana durante a secagem**

As Figuras 2.20 e 2.21 mostram as mudanças estruturais nos pedaços de banana durante diferentes tempos de secagem (Tabela 2.2) para o processo ADP-70°C-8h e para o processo HTST(150°C-12min)/AD, respectivamente (amostras de origem portuguesa); e as Figuras 2.22 e 2.23 para os processos HTST(130°C-30min)/AD e HTST(150°C-15min)/AD para as amostras de origem brasileira.

É importante dizer que as Figuras 2.20 e 2.21, apesar de apresentadas a cores, podem não mostrar a cor original da fruta no decorrer da secagem. Como dito anteriormente (Seção 2.2.4), quatro diferentes fotos foram tiradas de uma única amostra cortada (Figura 2.14(a)) e essas quatro fotos foram unidas de modo a formar uma foto por inteiro (Figura 2.14(b)). No momento da captação da imagem (fotografia), a incidência da luz e brilho era a mesma para cada foto e, ao se fazer a junção das quatro fotos (Figura 2.14(b)), ocorreu uma diferença de luminosidade e brilho que precisou ser ajustada de maneira a não se perceber o local de junção das mesmas. Isso ocorreu principalmente nas amostras iniciais (mais úmidas), que apresentavam uma coloração original mais clara, o que tornava mais difícil a junção das fotos (Figuras 2.20 (a)-(d) e 2.21 (a)-(e)). Nas demais, o ajuste necessário foi mínimo e pode-se considerar que a cor apresentada corresponde a cor original adquirida no decorrer da secagem.

No caso das amostras de origem brasileira, foi possível conseguir fotos das amostras por inteiro e, assim, não foi necessário fazer uma junção de fotos. Assim sendo, neste caso, a cor das amostras é a cor original produzida durante a secagem.

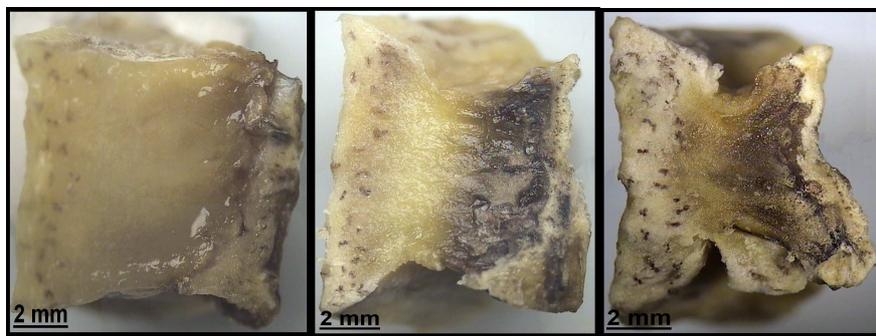




(a)

(b)

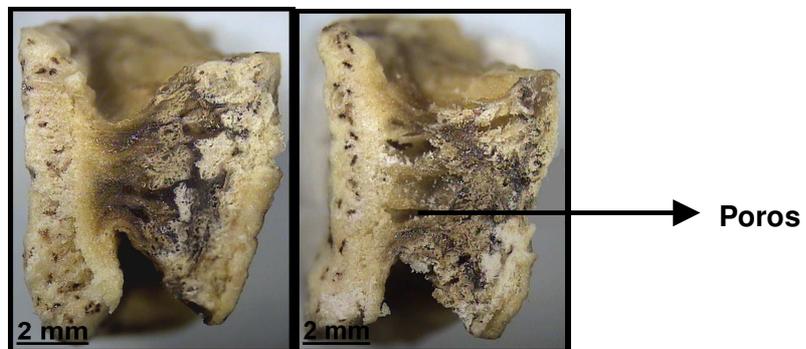
(c)



(d)

(e)

(f)



(g)

(h)

Figura 2.20: Mudanças estruturais nas amostras de bananas de origem portuguesa submetidas ao processo ADP-70°C-8h. (a) amostras frescas; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 45 min; (e) 2 h a; (f) 4 h; (g) 5 h; (h) 8 h.



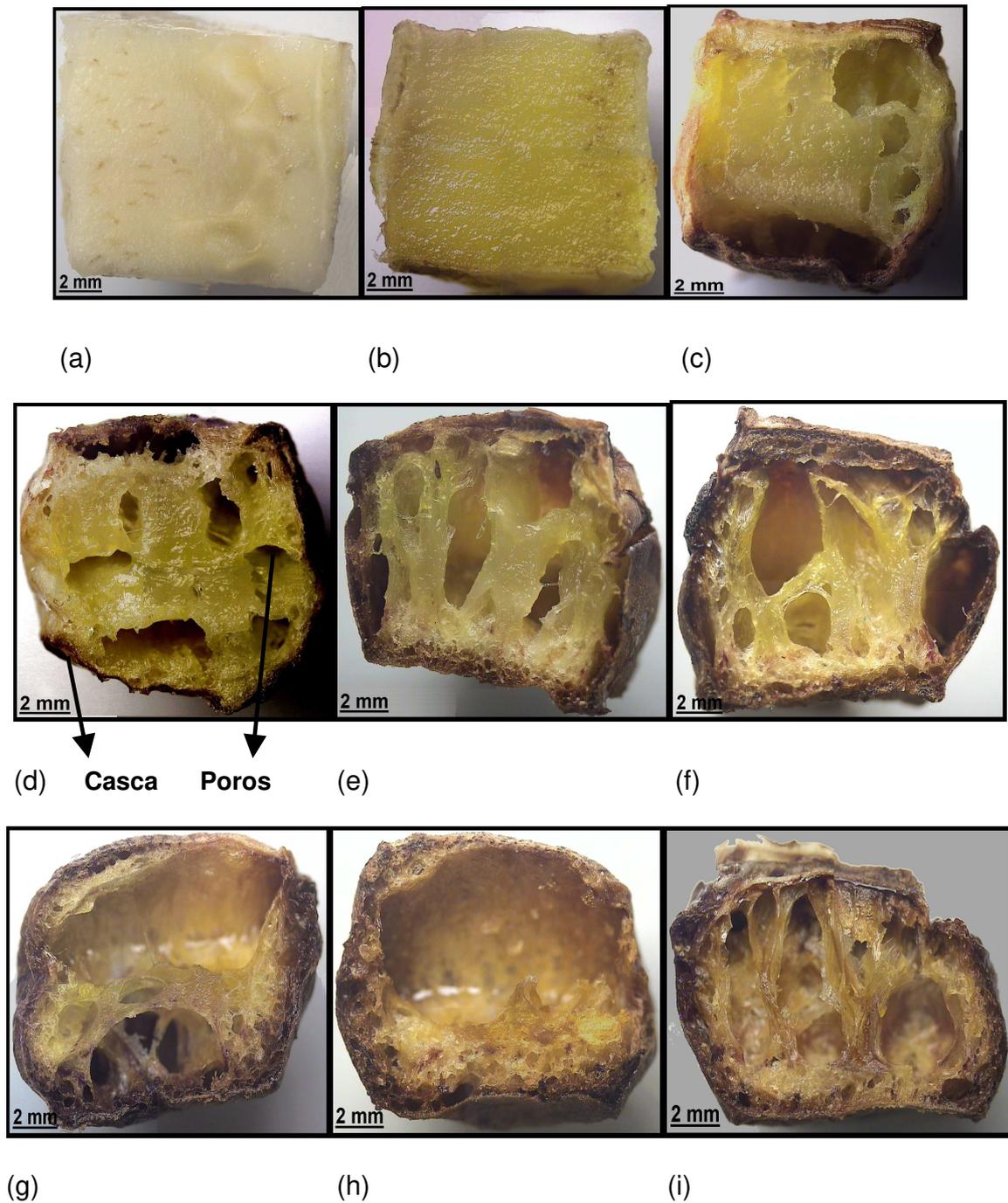


Figura 2.21: Mudanças estruturais nas amostras de bananas de origem portuguesa submetidas ao processo HTST(150°C-12min)/AD. (a) amostra fresca; (b) 3 min de pulso HTST; (c) 9 min de pulso HTST; (d) 12 min de pulso HTST; (e) 10 min da etapa de resfriamento; (f) 25 min da etapa de resfriamento; (g) 1 h da etapa AD; (h) 3 h da etapa AD; (i) 5 h da etapa AD.



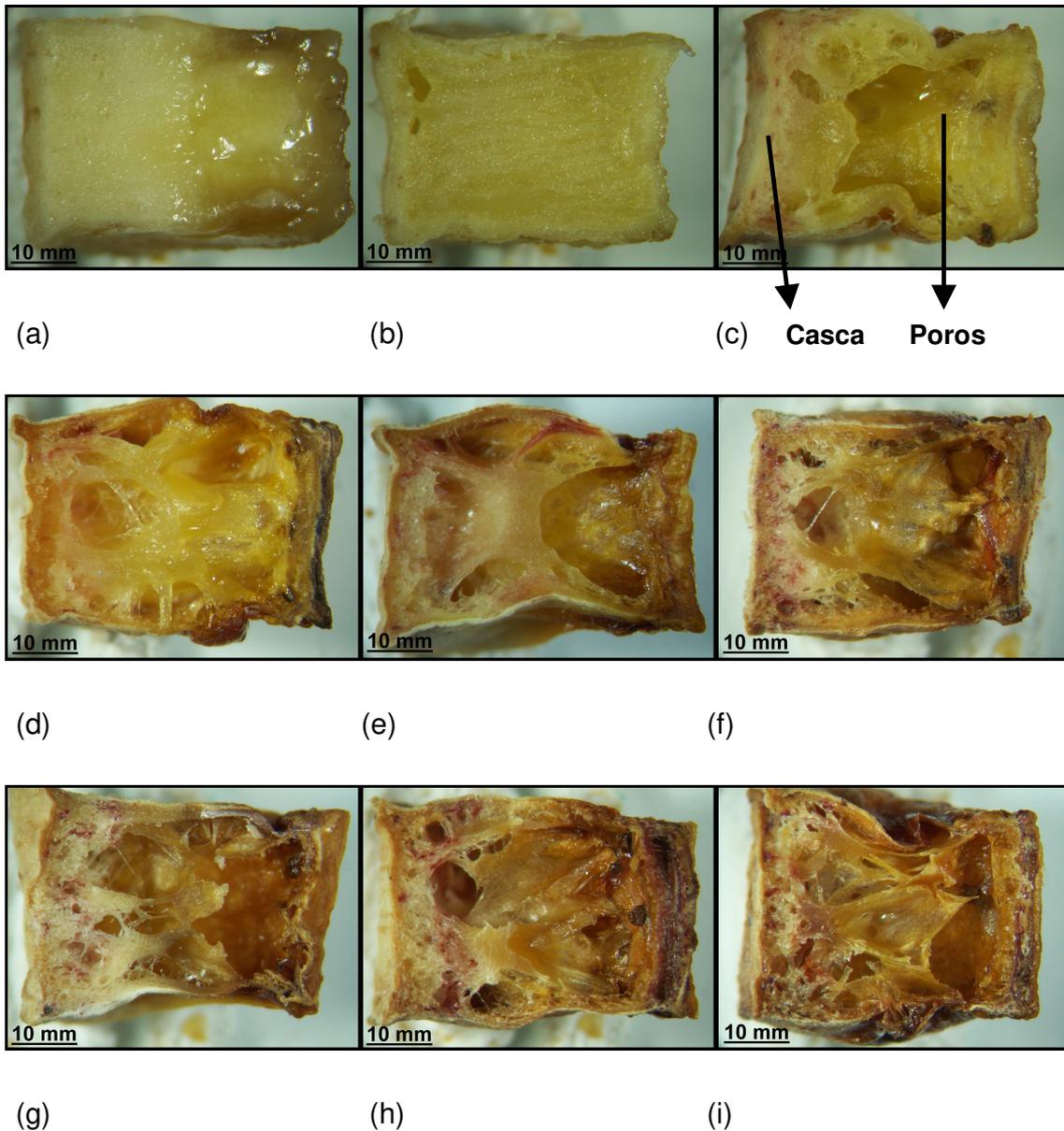


Figura 2.22: Mudanças estruturais nas amostras de bananas de origem brasileira submetidas ao processo HTST(130°C-30min)/AD. (a) 5 min de pulso HTST; (b) 15 min de pulso HTST; (c) 30 min de pulso HTST; (d) 15 min da etapa de resfriamento; (e) 34 min da etapa de resfriamento; (f) 1 h da etapa AD; (g) 3 h da etapa AD; (h) 5 h da etapa AD; (i) 7 h da etapa AD.



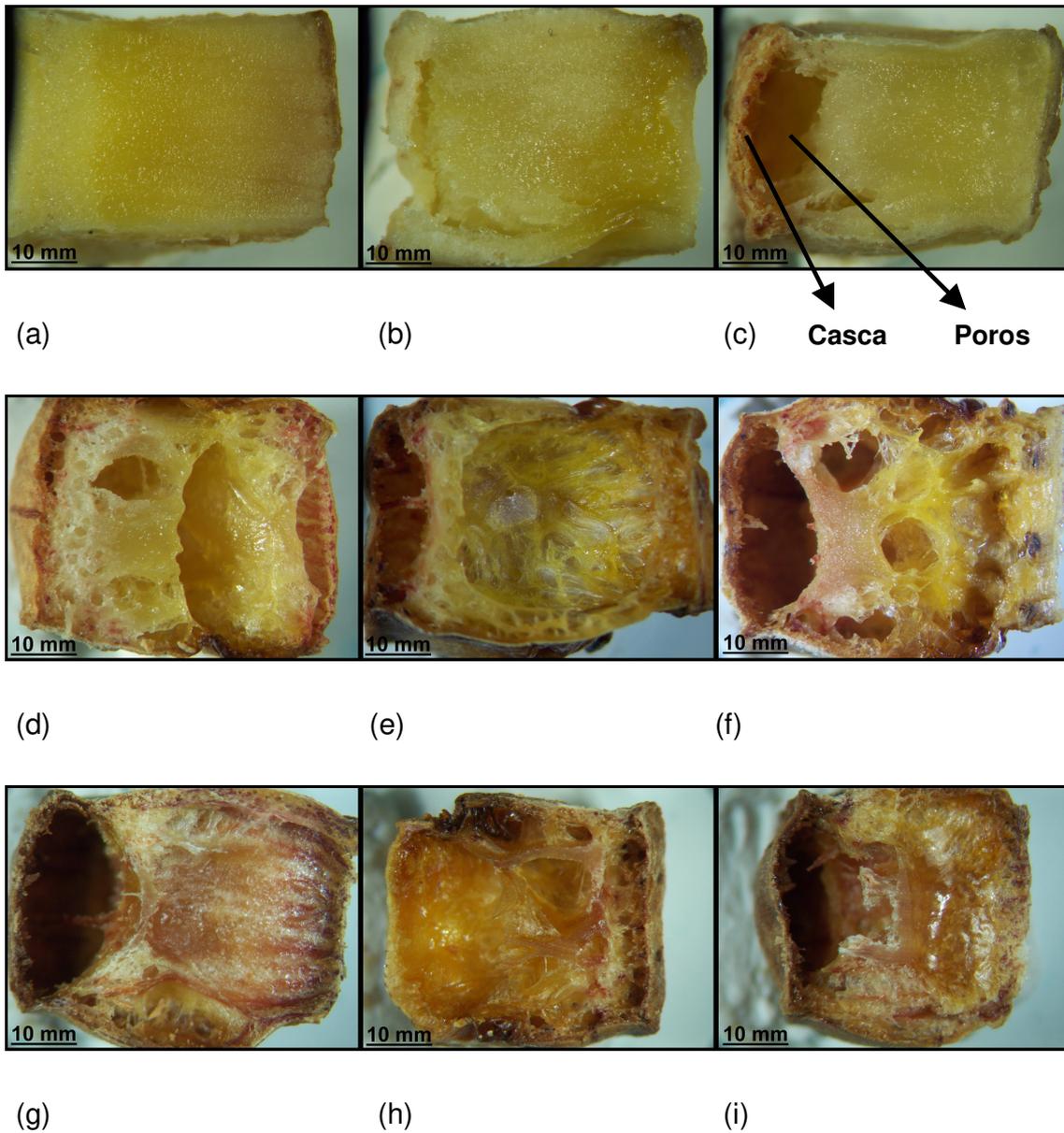


Figura 2.23. Mudanças estruturais nas amostras de bananas de origem brasileira submetidas ao processo HTST(150°C-15min)/AD. (a) 6 min de pulso HTST; (b) 9 min de pulso HTST; (c) 15 min de pulso HTST; (d) 18 min da etapa de resfriamento; (e) 38 min da etapa de resfriamento; (f) 1 h da etapa AD; (g) 3 h da etapa AD; (h) 5 h da etapa AD; (i) 6 h da etapa AD.



Nas Figuras 2.20 a 2.23, pode-se observar que os diferentes processos promoveram diferentes mudanças estruturais nas amostras, o que acabou por afetar suas características macroscópicas.

Na Figura 2.20, que apresenta as mudanças estruturais para o processo ADP-70°C-8h, um decréscimo contínuo no volume das amostras foi observado durante a secagem, mas foi um processo anisotrópico e mais acentuado em algumas zonas do que em outras (topo e base das amostras nas Figuras 2.20 (d)-(h)). Devido a este encolhimento anisotrópico, a forma das amostras mudou consideravelmente. Foi possível observar a formação de poros médios durante os últimos estágios da secagem e um elevado grau de encolhimento (Figuras 2.20 (g)-(h)).

Quando se compara todas as amostras submetidas ao processo HTST/AD (amostras de Portugal e do Brasil, Figuras 2.21 a 2.23), verifica-se que o pulso HTST foi fundamental para promover a criação de uma estrutura porosa e de uma casca externa, que tomou a forma e o volume das amostras durante o processo de secagem (efeito do *puffing*). Entretanto, pode-se compreender melhor as mudanças estruturais durante o processo HTST/AD se os fenômenos de encolhimento e porosidade forem explicados juntos. No início do pulso HTST, o volume diminuiu uniformemente (Figura 2.18) e a porosidade manteve-se praticamente constante (Figura 2.19). Este decréscimo inicial do volume aconteceu devido a um encolhimento uniforme do material perante a perda de água. As Figuras 2.21(b), 2.22(a) e 2.23(a) mostram uma foto das amostras neste ponto do processo. Com o avanço da secagem, ainda sob a aplicação do pulso HTST, o processo do *puffing* começou a ocorrer. Este processo promoveu a vaporização e a expansão de água dentro da fruta devido a alta temperatura aplicada, e a formação de poros pôde ser observada (Figuras 2.21(c), 2.22(b) e 2.23(b)). Verificou-se também a formação de uma fina casca na superfície externa, provavelmente devido as reações de Maillard e caramelização (WILFORD *et al.*, 1997; GOGUS *et al.*, 1998) dos polissacarídeos presentes no tecido da banana, principalmente açúcares e amido, devido às altas temperaturas alcançadas

nessas zonas. Durante o efeito do *puffing*, o volume começou a aumentar, compensando, parcialmente, o encolhimento inicial da amostra (Figura 2.18), enquanto que a porosidade aumentou rapidamente (Figura 2.19). No final do pulso HTST, a porosidade continuou aumentando, mas não houve mais um aumento do volume. Neste ponto, observou-se um considerável aumento na quantidade de grandes poros e formação quase completa de uma casca na superfície externa das amostras (Figuras 2.21(d), 2.22(c) e 2.23(c)). O efeito do *puffing* terminou (final do pulso HTST) no momento em que se iniciou o período da etapa de resfriamento, quando não houve mais um aumento do volume, mas sim o desenvolvimento completo da casca externa, que ofereceu resistência ao encolhimento nos últimos estágios da secagem (Figuras 2.21(e)-(f), 2.22(d)-(e) e 2.23(d)-(e)). Entretanto, esta casca não foi forte o suficiente para evitar um encolhimento durante a etapa AD, na qual se observou um ligeiro decréscimo no volume até o final da secagem (Figuras 2.21(g)-(i), 2.22(f)-(i) e 2.23(g)-(i)).

Comparando-se os processos de secagem das amostras de origem portuguesa, ADP e HTST/AD (Figuras 2.20 e 2.21), pode-se observar que o grau de encolhimento das amostras com o pulso HTST foi menor do que as amostras submetidas somente a secagem convencional (ADP). Já a porosidade alcançada, devido ao efeito do *puffing*, foi maior para as amostras submetidas ao pulso HTST.

Comparando-se as duas condições do processo HTST/AD para as amostras de origem brasileira (Figuras 2.22 e 2.23), observa-se que as amostras submetidas ao pulso a 150°C apresentaram poros maiores do que as amostras a 130°C. Pode-se verificar também que o grau de encolhimento foi menor para a condição HTST(150°C-15min)/AD, principalmente a partir da etapa de resfriamento (Figura 2.22(c)-(i)) quando as amostras da condição HTST(130°C-30min)/AD (Figura 2.23(c)-(i)) apresentaram uma diminuição do volume de forma anisotrópica e mais acentuada em algumas zonas do que em outras (topo e base). Essas mudanças podem ser observadas nos dados experimentais de encolhimento volumétrico (Figura 2.18) e de porosidade (Figura 2.19), com as amostras da condição HTST(130°C-30min)/AD atingindo 42% do volume inicial e

47% de porosidade final e a condição HTST(150°C-15m in)/AD atingindo 68,5% do volume inicial e 57,5% de porosidade final.

De acordo com a literatura (PAYNE *et al.*, 1989; VARNALIS *et al.*, 2001a,b; ZAPOTOCZNY *et al.*, 2006), as forças internas que atuam durante o *puffing* são altas devido ao aumento de pressão do vapor de água dentro do material. O rápido aumento dessas forças produz um rápido aumento na dimensão das amostras e mudanças na sua forma. A temperatura e a velocidade do ar afetam o nível e as características dessas mudanças, assim como o tempo de duração do *puffing* nas condições de alta temperatura. Neste trabalho, uma estrutura porosa é formada principalmente devido ao efeito do *puffing* e à conseqüente formação de uma barreira (casca), que mantém a expansão do volume e a forma das amostras. Nas amostras submetidas ao processo ADP não existiu uma aplicação de alta temperatura e, por conseqüência, não existiu um efeito do *puffing*; assim sendo, a porosidade final, como esperado, foi menor.

Apesar das reações de Maillard e de caramelização não terem sido estudadas neste projeto, é importante comentar que as observações estruturais mostraram a ocorrência dessas reações de degradação térmica. No caso das amostras de origem brasileira, pode-se observar regiões onde a reação de Maillard ocorreu de forma pronunciada (Figuras 2.22(e)-(i) e 2.23(f)-(i)), fenômeno não observado nas amostras de origem portuguesa. A reação de Maillard, que ocorre durante aquecimento ou prolongado tempo de estocagem de alimentos e é a maior fonte do escurecimento e da produção de aromas, acontece, normalmente, em temperaturas acima de 50°C (MORTON; MACLEOD, 1982) devido à presença de açúcares redutores (glicose e frutose), amido, assim como de proteínas. O alto conteúdo de umidade e a alta temperatura presentes nos estágios iniciais da secagem favorecem a hidrólise da sacarose, liberando glicose e frutose, que, por sua vez, sofrem a reação de degradação de Maillard (WILFORD *et al.*, 1997; GOGUS *et al.*, 1998). Por outro lado, a reação de degradação térmica caramelização requer temperaturas acima de 120°C (KROH, 1994) e ocorreu em todas as amostras submetidas ao pulso HTST (Portugal e

Brasil), devido à presença de açúcares que caramelizaram e escureceram quando submetidos as altas temperaturas. A caramelização ocorre especialmente quando a secagem atinge a temperatura de fusão ( $T_m$ ) dos açúcares, que em geral não têm uma temperatura exata de fusão e cujo processo (fusão) pode ocorrer numa faixa de temperaturas (por exemplo, a  $T_m$  da frutose pode ocorrer de 103°C a 127°C, e da glicose de 140°C a 158°C) (ROOS, 1995). A caramelização foi visível ainda no pulso HTST, fato que também foi percebido pelo aroma de açúcar queimado liberado durante o pulso HTST, sendo mais pronunciado nos últimos estágios da secagem (etapa AD) (Figuras 2.21(g)-(i), 2.22(f)-(i) e 2.23(g)-(i)), quando se observa a coloração marrom-caramelo típica deste fenômeno.

## 2.4 Conclusões

Em relação ao estudo realizado em Portugal, o processo HTST/AD resultou na economia de pelo menos 30% do tempo total de secagem das bananas quando comparado ao processo ADP. Já o processo estudado no Brasil mostrou que o pulso HTST a 150°C teve uma economia de 15% do tempo total de secagem, quando comparado ao processo com o pulso HTST a 130°C.

Comparando as amostras de banana de origem portuguesa com as amostras da banana brasileira, verifica-se que o processo de secagem empregado em Portugal foi mais eficiente na redução do tempo total de secagem. As bananas trabalhadas em Portugal secaram em 348 min para a condição HTST(130°C-23min)/AD, 340 min para HTST(140°C-15min)/AD e 337 min para HTST(150°C-12min)/AD) para atingir a redução de atividade de água requerida ( $a_w \leq 0,3$ ). As bananas da variedade nanica levaram 495 min (HTST(130°C-30min)/AD) e 425 min (HTST(150°C-15min)/AD). Essa diferença pode ter ocorrido porque as amostras de Portugal permaneceram um menor tempo no período da etapa de resfriamento (período que inicia com a diminuição da temperatura do pulso HTST e vai até a temperatura de início da etapa de secagem convencional, a 70°C) (25 minutos) do que as amostras do Brasil (45 a 50 minutos). Além disso, a diferença

de composição química das frutas pode ter tido alguma influência no tempo total de secagem, entretanto, como a matéria-prima de Portugal não foi caracterizada, essa hipótese não foi verificada. Outras causas prováveis podem ser as diferenças na construção do equipamento de secagem que podem levar a diferenças operacionais no processo de secagem, além das diferenças das condições de umidade relativa do ar de secagem, todos esses fatores não avaliados neste projeto.

Tanto o modelo Exponencial quanto o modelo de Page tiveram um bom ajuste aos dados experimentais de secagem. Entretanto, o modelo de Page apresentou um ajuste matemático ligeiramente melhor que o Exponencial. Os parâmetros obtidos na cinética de secagem foram semelhantes para todas as amostras submetidas ao processo HTST/AD, com valores de  $n$  variando de 0,6423 a 0,8805, e valores de  $k$  variando de  $0,0549 \text{ min}^{-n}$  a  $0,2161 \text{ min}^{-n}$ , para as amostras de Portugal; e valores de  $n$  de 0,8151 e 0,7315, e  $k$  de  $0,0959 \text{ min}^{-n}$  e  $0,1469 \text{ min}^{-n}$  para as amostras de banana nanica (Brasil). Verificou-se que o valor de  $k$  obtido pelo modelo de Page, para as amostras de origem portuguesa e brasileira, aumentou à medida que a temperatura do ar de secagem aumenta, enquanto que os valores de  $n$  diminuíram com o aumento da temperatura e com o decréscimo do tempo no pulso HTST.

As condições de secagem combinada HTST/AD (amostras de Portugal e do Brasil) apresentaram um comportamento semelhante nas mudanças de encolhimento e porosidade durante a secagem. O grau de encolhimento mostrou um comportamento não-linear em função da razão do conteúdo de umidade para todas as amostras submetidas ao processo HTST/AD. Os valores alcançados foram de 51% do volume original para o pulso a  $130^{\circ}\text{C}$ , 53% para o pulso a  $140^{\circ}\text{C}$  e 59% para o pulso a  $150^{\circ}\text{C}$  (amostras de Portugal); e de 42% e 68,5% para os pulsos a  $130^{\circ}\text{C}$  e  $150^{\circ}\text{C}$ , respectivamente (amostras d o Brasil). Observa-se que os valores dos processos HTST/AD são elevados e similares, o que indica um grau de encolhimento relativamente pequeno e mostra que o pulso HTST é um fator determinante para fixar o volume das amostras.

A porosidade inicial das amostras de origem portuguesa e brasileira foi de 10% e 19%, respectivamente. Os valores de porosidade, como um incremento, obtidos no decorrer da secagem foram bastante elevados para os dois estudos, chegando a 45,5%, 49% e 54% para as condições HTST(130°C-23min)/AD, HTST(140°C-15min)/AD e HTST(150°C-12min)/AD, respectivamente (amostras de Portugal); e 47% e 57,5% para HTST(130°C-30min)/AD e HTST(150°C-15min)/AD, respectivamente (amostras de banana nanica). Entretanto, apesar dos resultados apresentarem valores bastante próximos, o cálculo da medida da porosidade pode estar comprometido para a etapa realizada no Brasil, para alguns poucos pontos de amostragem, devido ao erro experimental na medida do volume de partícula em picnômetro.

As frutas de origem portuguesa secas pelo processo ADP-70°C-8h apresentaram menor porosidade e maior grau de encolhimento quando comparadas ao processo HTST/AD. No processo ADP o volume apresentou um declínio linear em função da razão do conteúdo de umidade e alcançou 30% do seu volume inicial no final da secagem. A porosidade chegou a 32% no final da secagem.

As análises de imagem da estrutura das amostras de banana mostraram que a secagem combinada HTST/AD, tanto para as amostras de origem portuguesa quanto para as de origem brasileira, promoveu a formação de uma casca na superfície externa e grandes poros na sua estrutura interna, comprovando os resultados dos valores elevados de porosidade e mínimo grau de encolhimento. Acredita-se que esta casca ofereceu uma resistência ao efeito de encolhimento nos últimos estágios do processo HTST/AD. Por outro lado, as amostras submetidas ao processo ADP-70°C-8h (amostras de Portugal) não apresentaram formação visível de uma barreira (casca), mas verificou-se a formação de poros médios em sua estrutura, apresentando, no final da secagem, um maior grau de encolhimento e menor valor de porosidade, quando comparadas às demais.

## Capítulo 3 ISOTERMAS DE SORÇÃO E TRANSIÇÕES DE FASE DA BANANA

### RESUMO

Este capítulo trata do estudo das isotermas de sorção de bananas frescas e de bananas submetidas a uma secagem combinada (pulso de secagem inicial a alta temperatura a 150°C por 12 min, seguido de uma secagem convencional a 70°C), obtidas em Portugal, assim como das isotermas de sorção da banana desidratada obtida por uma secagem inicial com um pulso a alta temperatura (150°C por 12 min; 130°C por 30 min) seguido de uma secagem convencional a 70°C em ensaios realizados no Brasil. Serão mostrados os resultados das transições de fase para a banana fresca de Portugal e para amostras de banana estudadas no Brasil e submetidas à secagem com pulso inicial a 150°C por 12 min seguido de secagem convencional a 70°C. Neste último caso, amostras do meio (interior) da fruta e da superfície externa formada durante a secagem foram coletadas aleatoriamente ao longo de todo o processo de secagem. Os modelos de BET e de GAB forneceram bons ajustes aos resultados das isotermas de sorção das amostras frescas de origem portuguesa, sendo o modelo de GAB o mais indicado para os dados experimentais das bananas secas das duas origens. A ocorrência da temperatura de transição vítrea foi verificada em todas as amostras estudadas, resultando em valores mais baixos para maiores conteúdos de água, comprovando o efeito plasticizante da mesma. A temperatura de transição vítrea da banana fresca (origem portuguesa) foi facilmente prevista pelo modelo de Gordon-Taylor. Já para as amostras de origem brasileira foi encontrada uma relação de dependência linear do parâmetro  $k_{GT}$  do modelo de Gordon-Taylor com a temperatura de transição vítrea experimental. O conteúdo de umidade não-congelável ( $X_g'$ ) das bananas frescas de origem portuguesa ficou próximo aos valores encontrados na literatura para outras frutas.

### 3.1 Revisão bibliográfica

#### 3.1.1 Transições de fase

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* ( $T_g$ ). A  $T_g$  envolve a transição de um estado amorfo sólido-vítreo para um estado amorfo de semi-líquido-gomoso, conhecido como estado gomoso (ROOS, 1995). No estado vítreo as moléculas apresentam um grau de imobilidade semelhante aos 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, constitui-se 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) por uma descontinuidade no coeficiente de expansão térmico, e (3) por uma descontinuidade na capacidade calorífica (SLADE; LEVINE, 1995; MARTINEZ *et al.*, 1998). A Figura 3.1 esquematiza, sobre um hipotético eixo de temperatura, os estados mais freqüentes em que podem encontrar-se os constituintes mais importantes dos alimentos sólidos (carboidratos, proteínas, água e lipídeos) e suas correspondentes transições de fase.

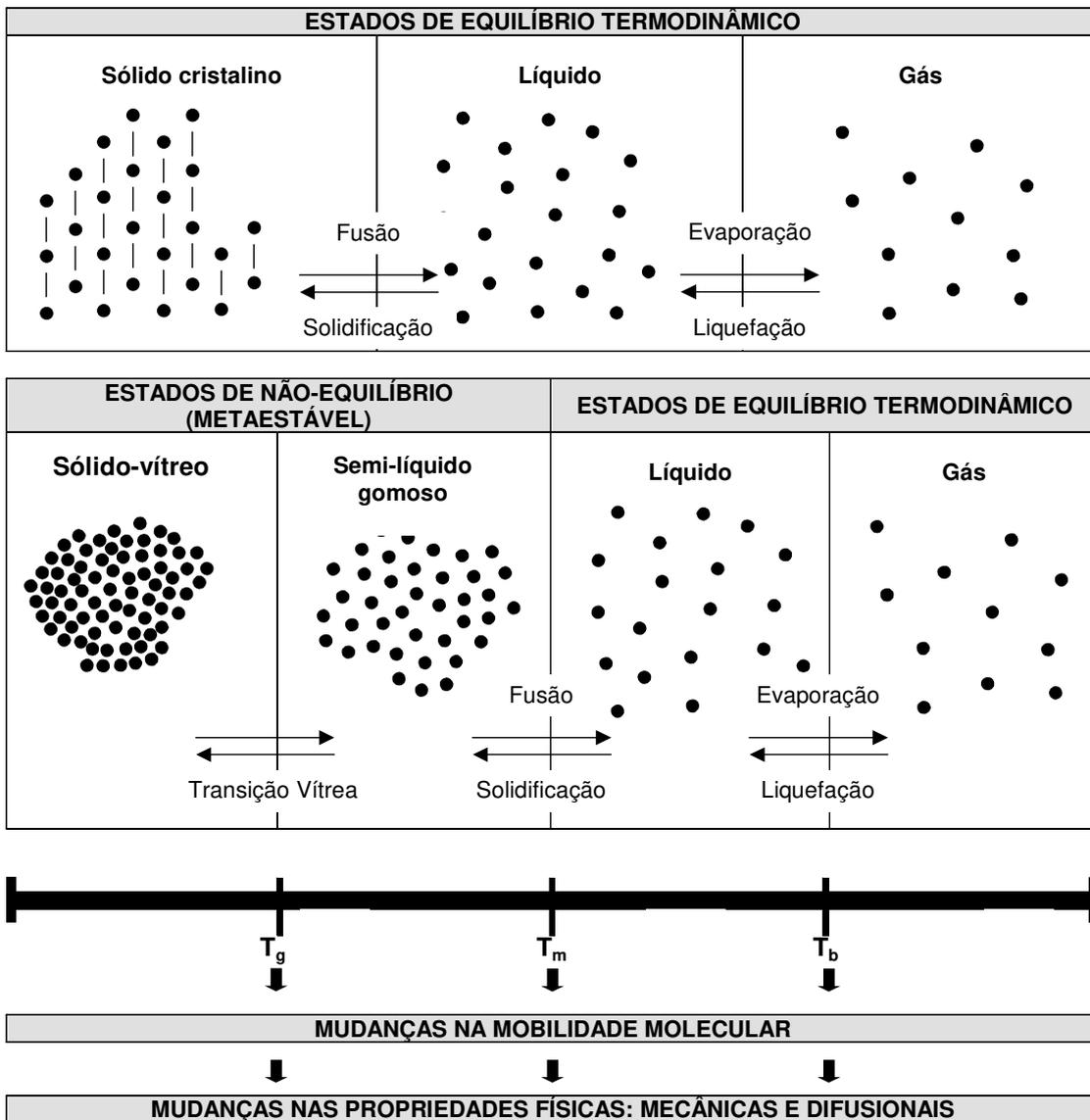


Figura 3.1: Estados em que podem encontrar-se os constituintes mais importantes dos alimentos sólidos em função da temperatura ( $T_g$  é a temperatura de transição vítrea,  $T_m$  é a temperatura de fusão e  $T_b$  é a temperatura de ebulição). Fonte: Martinez *et al.* (1998).

A origem da abordagem da ciência dos polímeros no estudo das transições de fase data de 1950, quando Fox Jr. e Flory (1950) estudaram a transição vítrea

e relacionaram a mesma às propriedades do poliestireno. Entretanto, a primeira descrição do fenômeno da  $T_g$  em alimentos e a sua importância nas interações estruturais água-alimento foi feita por White e Cakebread em 1966, ao reportarem as amplas implicações do estado amorfo de não-equilíbrio, vítreo ou gomoso, aos estados de qualidade, segurança e estabilidade de armazenamento de uma série de sistemas alimentares constituídos por substâncias com efeito plasticizante. Entretanto, foi somente na década de 1980 que houve um significativo aumento no estudo e aplicação desse conceito, quando um crescente número de publicações abordou a  $T_g$  e houve um reconhecimento de uma série de elementos-chave estudados na ciência dos polímeros e de sua relevância no comportamento de uma ampla faixa de diferentes tipos de alimentos, como por exemplo, alimentos com conteúdo de umidade intermediário, baixa umidade, congelados, a base de amido, gelatina, glúten, entre outros (SLADE *et al.*, 1993; SLADE; LEVINE, 1995).

Desde então, vários estudos têm ilustrado o uso da temperatura de transição vítrea e demonstrado a utilidade tecnológica dessa nova abordagem para entender e explicar os fundamentos relacionados à estrutura do alimento e prever a qualidade, segurança e estabilidade dos mesmos.

### **3.1.2 Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )**

Como visto, o termo *temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )* é uma propriedade específica de um material amorfo e refere-se à temperatura de mudança de fase, na qual um sólido vítreo é transformado em uma forma gomosa, e vice-versa.

Um material amorfo ou parcialmente amorfo é formado em condições de não-equilíbrio quando ocorre uma rápida mudança física do produto, que pode ser pela rápida remoção da água, que ocorre no processamento de alimentos como a desidratação, ou um rápido resfriamento, que ocorre no processo de congelamento (ROOS *et al.*, 1996; BHANDARI; HOWES, 1999).

O resfriamento de um material abaixo da temperatura de fusão do componente com efeito plasticizante conduz a um estado gomoso, no qual ainda são permitidos movimentos moleculares. Prosseguindo o resfriamento, o material

atinge uma  $T_g$  na qual esses movimentos cessam e todo o material passa para o estado vítreo. Nesse estado, o material é capaz de suportar a própria estrutura, o que lhe confere as características de firmeza e fragilidade. Um aumento nessa temperatura acima da  $T_g$  pode causar a transformação desse material para o estado gomoso, no qual ele pode deformar ou mesmo fluir (ROOS, 1995).

A importância do conhecimento da  $T_g$  nos alimentos amorfos é justamente obter informações que permitam um 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 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.

Uma vez que a temperatura aumente acima da  $T_g$ , muitas das propriedades físicas dos alimentos alteram-se subitamente. Como uma transição de fase de segunda ordem, a transição vítrea não envolve calor latente, mas é detectada pela variação das propriedades dielétricas (aumento da constante dielétrica), mecânicas (mudanças nas propriedades viscoelásticas) e termodinâmicas (entalpia, aumento no volume molecular livre, aumento da capacidade calorífica, aumento do coeficiente de expansão térmico) (ROOS, 1995; ROOS *et al.*, 1996). As teorias do volume livre, da cinética e da termodinâmica que estudam a ocorrência da  $T_g$  não são as únicas usadas para explicar este fenômeno, porém, são as mais aplicadas na avaliação das mudanças observadas na  $T_g$ .

### **3.1.3 O estado vítreo e o estado gomoso**

Materiais amorfos no estado vítreo são praticamente sólido-líquidos que tem uma viscosidade extremamente alta, acima de  $10^{12}$  Pa.s. 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, 1995). 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, 1995).

### **3.1.4 O efeito da água como plasticizante**

Nos materiais amorfos, os plasticizantes podem ser considerados como 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, 1995)

A abordagem da ciência dos polímeros sobre a análise de sistemas de alimentos envolve o reconhecimento do papel crítico da água como um plasticizante efetivo de alimentos amorfos. Já vem sendo pesquisado que a plasticização pela água diminui a  $T_g$  de produtos e ingredientes alimentícios completamente amorfos e que este decréscimo na  $T_g$  pode ser vantajoso ou não tanto para o processamento de produtos e ingredientes, quanto para as propriedades funcionais e estabilidade no armazenamento (SLADE *et al.*, 1993).

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 dos açúcares e proteínas, também presentes nos alimentos. Geralmente, esses materiais e alimentos não-gordurosos são suscetíveis à plasticização pela água (ROOS; KAREL, 1991; KOKINI *et al.*, 1994; SLADE; LEVINE, 1995).

A predição da diminuição da  $T_g$  em função da plasticização da água é muito usada na avaliação de efeitos em alimentos, uma vez que as mudanças na transição vítrea podem afetar a vida de prateleira e a qualidade dos mesmos. Logo, essa relação pode ser escrita de acordo com a equação empírica de Gordon-Taylor (equação 3.1) (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.

$$T_g = \frac{W_{ms}T_{gs} + k_{GT} W_{mw} T_{gw}}{W_{ms} + k_{GT}W_{mw}} \quad (3.1)$$

Na equação 3.1,  $W_{ms}$  e  $W_{mw}$  são as frações mássicas do sólido e da água,  $T_g$ ,  $T_{gs}$  e  $T_{gw}$  são as temperaturas de transição vítrea da amostra, da matriz sólida e da água, respectivamente, em °C, e  $k_{GT}$  é a constante empírica da equação.

### **3.1.5 Temperatura de transição vítrea – Aplicação**

Uma vez que a estabilidade dos alimentos é principalmente dependente do conteúdo de água e que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é também altamente sensível a esse parâmetro, o conceito de  $T_g$  aparece como uma poderosa ferramenta para a compreensão dos mecanismos de processos em alimentos e no controle de sua vida de prateleira.

Em estudos anteriores, a temperatura de transição vítrea era considerada como uma temperatura de referência: abaixo da  $T_g$  esperava-se que o alimento estivesse numa condição estável, acima desta temperatura, a diferença entre a  $T_g$  e a temperatura de armazenamento  $T$ , ( $T-T_g$ ), era o que controlava a taxa de mudanças químicas, físicas e biológicas. A  $T_g$  também era vista como aquela que

permitia a identificação do domínio de conteúdo de água e de temperatura no qual o produto poderia exibir tanto uma textura dura e crocante (vítrea), como plasticizada e viscosa (gomosa). Além disso, as variações das propriedades mecânicas e de transporte na faixa da  $T_g$  poderiam contribuir para um melhor controle de alguma operação no processamento de alimentos, como a secagem, liofilização e extrusão (SLADE *et al.*, 1993; KERR *et al.*, 1993).

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, de um ponto de vista termodinâmico, bastante complexa (ROSS *et al.*, 2002; KATEKAWA, 2006; MARQUES *et al.*, 2007).

### **3.1.6 Temperatura de transição vítrea e desidratação**

Algumas pesquisas têm mostrado que qualquer mudança no estado físico de um alimento seco pode afetar as características físico-químicas e a estrutura do mesmo. Um dos fatores que causa esta mudança estrutural, tornando a estrutura do alimento amorfa, é a temperatura do produto. Acima da  $T_g$ , a estrutura sólida vítrea começa a passar para um estado plasticizado (gomoso), o que acaba influenciando a qualidade do produto final.

Os alimentos são constituídos principalmente por proteínas, gordura e carboidratos e a temperatura de transição vítrea de um alimento seco é bastante sensível a este último constituinte, pois os açúcares comuns, frutose, glicose e sacarose, apresentam uma  $T_g$  baixa, na ordem de 5°C, 31°C e 62°C, respectivamente (ROOS, 1995). Além disso, a água é a maior responsável na diminuição da  $T_g$  dos alimentos secos, uma vez que a sua própria  $T_g$  é em torno de -135°C (BHANDARI; HOWES, 1999; SERENO *et al.*, 1999).

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, 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. Tsourouflis *et al.* (1976), sugeriram que a perda da estrutura (colapso) está relacionada ao decréscimo da viscosidade, sendo, portanto, um fenômeno parecido ao da transição vítrea nos polímeros e que 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 e Flink (1978), também encontraram significativas semelhanças entre as temperaturas de colapso e de transição vítrea de polímeros. Roos e 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 do colapso ser uma 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, 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).

No caso de secagem a ar quente, não existem muitas pesquisas que relatam a influência da temperatura de transição vítrea ao longo do processo de secagem ou mesmo no produto final. Porém, alguns pesquisadores dizem que o que se sabe em relação aos outros tipos de desidratação pode ser aplicado de maneira análoga neste processo. A desidratação de frutas e outros alimentos viscosos e ricos em açúcares e água resulta em alimentos que apresentam uma textura dura e um aspecto encolhido, justamente devido ao efeito plasticizante da água e de açúcares de baixa massa molecular que abaixam a  $T_g$  (LEVI; KAREL, 1995; ROOS, 1995; BHANDARI; HOWES, 1999; CHAMPION *et al.*, 2000). Karathanos *et al.* (1993), observaram um contínuo encolhimento durante a

secagem de aipo e atribuíram este fenômeno à temperatura do ar de secagem, que estava acima da  $T_g$  do alimento.

### **3.1.7 Temperatura de transição vítrea e atividade de água**

Uma das primeiras relações entre a atividade de água e a temperatura de transição vítrea foi estabelecida por Roos (1987) ao estudar o efeito da água no estado físico de morangos liofilizados. O autor observou que os morangos apresentaram um comportamento típico de materiais que sofrem a plasticização pela água. Nesse mesmo estudo, ao mostrar a relação da temperatura de transição vítrea com o valor da atividade de água, a 25°C, o autor observou uma correlação linear entre a  $T_g$  e  $a_w$ . Mais tarde essa relação linear foi aplicada para vários outros alimentos sólidos (ROOS; KAREL, 1991; JOUPELLA; ROOS, 1994; SÁ, 1997; BARONI, 2004).

Essa relação linear entre a  $T_g$  e  $a_w$ , numa temperatura constante, fornece um método simples para predição do efeito da umidade relativa na  $T_g$  de alimentos. Tais previsões são úteis na análise da estabilidade de vários alimentos com conteúdos de umidade baixo ou intermediário, tais como cereais, *snacks*, alimentos crocantes e em pó. O conhecimento dessa relação  $T_g$  versus  $a_w$  ajuda a estabelecer um critério para a embalagem e condições de armazenamento de produtos. Entretanto, essa linearidade se aplica numa faixa de  $a_w$  que vai de 0,10 a 0,80; acima e abaixo desses valores a relação  $T_g$  versus  $a_w$  segue uma forma sigmoïdal, conforme apresentado na Figura 3.2 (ROOS, 1995). Segundo o autor, a porção linear da queda da  $T_g$  com o aumento da  $a_w$  é dependente da massa molecular ou do valor da  $T_g$  do material.

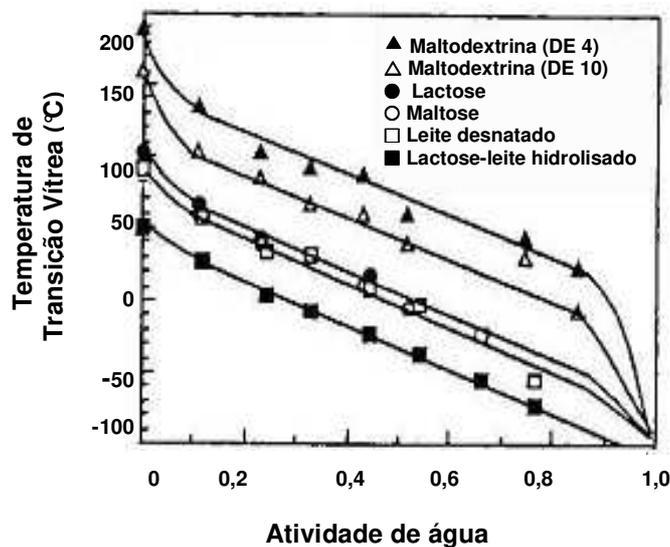


Figura 3.2: Temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , de alimentos em função do valor de atividade de água, a 25°C. Fonte: Roos e Karel (1991); Jouppila e Roos (1994).

### 3.1.8 Temperatura de transição vítrea e isotermas de sorção

As isotermas de sorção estabelecem a relação de equilíbrio, a uma dada temperatura constante, entre o conteúdo de umidade do produto e a umidade relativa do ambiente que o envolve (CHIRIFE; IGLESIAS, 1978; LABUZA, 1980).

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 (ROOS, 1995).

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).

O modelo de BET (equação 3.2), proposto por Brunauer *et al.* (1938), é geralmente usado 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). Este modelo é normalmente trabalhado na sua forma linearizada, mas sua aplicação se limita a uma faixa de  $a_w$  que vai de 0,10 a 0,50 para a maioria dos alimentos (ROOS, 1995).

$$X = \frac{X_{bm} \cdot C_b \cdot a_w}{(1 - a_w)(1 + (C_b - 1) \cdot a_w)} \quad (3.2)$$

Na equação 3.2, X representa o conteúdo de umidade do produto ( $\text{kgH}_2\text{O} \cdot \text{kgsólidos}^{-1}$ ),  $a_w$  a atividade de água,  $X_{bm}$  um parâmetro representativo do conteúdo de umidade da monocamada ( $\text{kgH}_2\text{O} \cdot \text{kgsólidos}^{-1}$ ) e  $C_b$  é uma constante relacionada ao excesso de entalpia de sorção.

O modelo de GAB (equação 3.3) é semelhante ao modelo de BET, sendo um dos modelos 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 usado para ajustar dados experimentais de várias temperaturas e também fornece uma boa estimativa para o conteúdo de água da monocamada (ROOS, 1995; SÁ, 1997).

$$X = \frac{X_{gm} \cdot C_g \cdot K_g \cdot a_w}{(1 - K_g \cdot a_w)(1 - K_g \cdot a_w + C_g \cdot K_g \cdot a_w)} \quad (3.3)$$

Nesse caso, X representa o conteúdo de umidade do produto ( $\text{kgH}_2\text{O} \cdot \text{kgsólidos}^{-1}$ ),  $a_w$  a atividade de água,  $X_{gm}$  um parâmetro representativo do conteúdo de umidade da monocamada ( $\text{kgH}_2\text{O} \cdot \text{kgsólidos}^{-1}$ ),  $C_g$  é a constante de Guggenheim relacionada com o calor de sorção da primeira camada e, por fim,  $K_g$  é o parâmetro de correção das propriedades das moléculas na multicamada com relação ao volume do líquido.

A determinação da  $T_g$  em função do conteúdo de água permite estabelecer diagramas de estado que relacionam a temperatura com a concentração do constituinte do alimento, mostrando as regiões de estabilidade do processo. Entretanto, um diagrama de estado modificado, ou seja, que também apresente os dados das isotermas de sorção, também é muito útil no sentido de servir como um mapa para a seleção das condições de armazenamento de alimentos com conteúdos de umidade baixo ou intermediário. Nesse caso, a dependência da temperatura com a atividade de água deve ser levada em conta durante todo o ajuste e interpretação dos dados das isotermas de sorção (ROOS, 1995).

### **3.1.9 Temperatura de transição vítrea e crocância**

A característica de crocância é fundamental para a qualidade de vários alimentos secos e crocantes, como os *snacks*, cereais, biscoitos, frutas desidratadas, entre outros. Um aumento na quantidade de água reduz a  $T_g$  do alimento e, devido à plasticização da estrutura física, esta característica de crocância é perdida (BHANDARI; HOWES, 1999). Isso acontece devido à adsorção de umidade: a água afeta a textura de alimentos secos através do amaciamento e plasticização da matriz protéica, o que altera a resistência mecânica do produto. Como a estrutura plasticizada não desintegra facilmente, permite que a amostra permaneça intacta e ofereça maior resistência à ruptura (DUIDZER; CAMPANELLA, 1998; FILLION; KILCAST, 2002).

Segundo Roos *et al.* (1996), a perda da crocância é normalmente considerada como um fenômeno governado pela temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e pode ocorrer durante o armazenamento quando o conteúdo de água crítico, ou  $a_w$  crítica, é excedido. O valor desta atividade de água crítica é específica para cada produto, entretanto, essa mudança geralmente ocorre em valores de atividade de água de 0,35 a 0,50, na qual a crocância é perdida e o alimento desidratado passa a não ser aceito sensorialmente (KATZ; LABUZA, 1981). Durante o armazenamento, se o valor da  $a_w$  crítica for excedido, isto é, se ocorrer um aumento do conteúdo de água (efeito plasticizante), isto causará a queda da

$T_g$  do alimento para a temperatura ambiente e, por consequência, a perda da crocância (CHAMPION *et al.*, 2000; LUYTEN *et al.*, 2003).

### **3.1.10 Métodos usados para determinação de $T_g$**

O método analítico mais usado para determinar a  $T_g$  é a Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry* – 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, 1995; ROOS *et al.*, 1996; BHANDARI; HOWES, 1999).

No caso do DSC, o método consiste em medir a diferença de energia necessária à substância e a 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).

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 ( $\Delta C_p$ ). O DSC pode proporcionar informações sobre caracterização e medidas específicas como a temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização, temperatura de fusão, cinética de reação, entre outros (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

A temperatura de transição vítrea produz degraus endotérmicos no fluxo de calor, conforme apresentado na Figura 3.3 (ROOS, 1995; 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 relata a literatura (ROOS, 1995). As mudanças nos degraus endotérmicos no fluxo de calor durante o aquecimento de materiais vítreos ocorre devido a mudanças na capacidade calorífica, na faixa de temperatura de transição vítrea (ROOS, 1995).

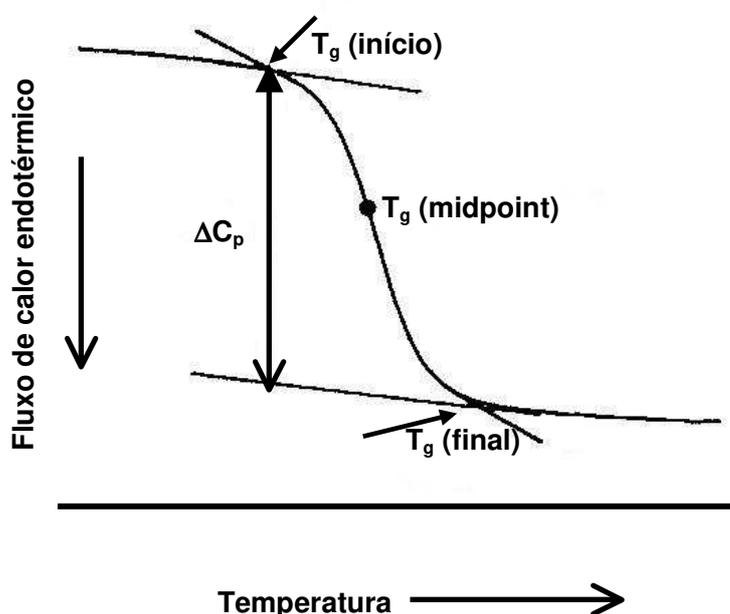


Figura 3.3: Representação esquemática de um termograma obtido por DSC mostrando um pico endotérmico correspondente a uma temperatura de transição vítrea e a respectiva mudança na capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ). Fonte: Roos (1995).

## **3.2 Material e Métodos**

### ***3.2.1 Caracterização química da matéria-prima: amostras de origem brasileira***

A caracterização química das bananas frescas de origem brasileira foi feita com base no teor de açúcares, proteínas, lipídeos e cinzas, conforme metodologia descrita no Capítulo 2 – Seção 2.2.4. Todas as frutas caracterizadas foram submetidas à secagem combinada – secagem com pulso inicial de alta temperatura e curto tempo (HTST), seguido de uma secagem convencional a 70°C. Esta secagem combinada foi denotada por secagem em HTST/AD.

### ***3.2.2 Isotermas de sorção***

#### **Preparação das amostras**

- Amostras de Portugal

A banana utilizada em Portugal foi a variedade proveniente da Ilha da Madeira. As frutas frescas, com o estágio de maturação de 20°Brix, foram descascadas, ambos os extremos foram descartados e o restante foi cortado manualmente em rodela de 1 cm de espessura.

**Preparação da fruta fresca:** as rodela de 1 cm de banana fresca, com 72,4% de umidade (bu), foram partidas ao meio e fatias finas foram cortadas com uma lâmina fina de aço inoxidável perpendicularmente ao eixo da fruta. Quantidades de 2 g a 3 g dessas fatias foram introduzidas em pesa-filtros de 25 mL com tampa.

**Preparação da fruta seca:** as rodela de banana fresca foram preparadas para a secagem na condição HTST(150°C-12 min)/AD, conforme descrito no Capítulo 2 – Seções 2.2.1 e 2.2.3. Amostras do produto final, com 6% de umidade (bu), foram coletadas aleatoriamente da bandeja de secagem e trituradas com o auxílio de um

conjunto de almofariz e pistilo. Aproximadamente 0,5 g de amostra triturada foi colocado em pesa-filtros de 25 mL com tampa.

- Amostras do Brasil

No caso do trabalho realizado no Brasil, não foi feita a determinação das isotermas de sorção para a fruta fresca, como no trabalho desenvolvido em Portugal. Assim sendo, trabalhou-se somente com a fruta seca resultante do processo de secagem.

**Preparação da fruta seca:** amostras frescas de banana nanica, com o estágio de maturação de 18,5°Brix a 18,7°Brix, foram preparadas para a secagem, conforme descrito no Capítulo 2 – Seção 2.2.1, e submetidas às condições de secagem HTST(130°C-30min)/AD e HTST(150°C-15min)/AD detalhadamente explicadas no Capítulo 2 – Seção 2.2.3. Amostras secas do produto final (com 3,5% de umidade (bu) para a condição HTST(130°C-30min)/AD e 5,5% de umidade (bu) para HTST(150°C-15min)/AD), foram coletadas aleatoriamente da bandeja de secagem e trituradas com o auxílio de um conjunto de almofariz e pistilo. Aproximadamente 0,8 g de amostra de banana seca triturada foi colocada em cadinhos de alumínio previamente tarados e com remoção total da água em estufa durante 2 horas. Os cadinhos contendo as amostras foram colocados dentro de cápsulas plásticas inertes aos efeitos do ambiente saturado de sal.

### **Determinação das isotermas de sorção – Método Estático-Gravimétrico**

As isotermas de sorção foram construídas na temperatura de 25°C, tanto para as amostras de Portugal quanto para as do Brasil, utilizando a técnica gravimétrica mediante o método estático, com registro descontínuo da variação de peso. Para tal fim, utilizaram-se saís selecionados que promovem ambientes com diferentes umidades relativas em seu interior (GREENSPAN, 1977).

- Amostras de Portugal

A determinação experimental das isotermas de sorção foi feita de acordo com o trabalho desenvolvido por Sá (1997), baseado nas recomendações do programa COST 90 (SPIESS; WOLF, 1983).

Inicialmente, foram preparadas doze soluções saturadas de sais (LiCl, MgCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaBr, SrCl<sub>2</sub>, NaCl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, BaCl<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)) com atividades de água variando de 0,113 a 0,973, a 25°C. Estas soluções foram preparadas com sais puros e água destilada, de acordo com as especificações do Greenspan (1977). Na Tabela E1 do Apêndice E encontram-se os valores da atividade de água das soluções salinas preparadas.

Os pesa-filtros contendo as amostras (amostras da banana fresca e amostras da banana seca) foram colocados sobre a solução saturada de sal já preparada dentro de frascos higrostáticos de um litro. As tampas dos pesa-filtros foram mantidas abertas dentro dos frascos, sendo fechadas somente no momento de pesagem das amostras. Cada frasco higrostático podia conter até quatro pesa-filtros, entretanto, neste trabalho, foram utilizados três pesa-filtros contendo as amostras para uma análise em triplicata. Os frascos higrostáticos foram armazenados numa câmara com temperatura controlada a 25°C ±3°C (controlador de temperatura modelo EC-3-130 P012, Every Control, srl., Sedico (BL) Itália).

De maneira a prevenir a proliferação de fungos, principalmente nas amostras submetidas a soluções salinas com umidades mais elevadas, foram colocados cristais de timol (Thymol, marca RiedeldeHaën AG, D-3061 Seelze, Alemanha) dentro de todos os frascos higrostáticos e também algumas gotas de clorofórmio (marca Fluka, Suíça). O clorofórmio foi colocado toda vez que os frascos eram abertos para pesagem das amostras.

As amostras frescas e secas foram pesadas pela primeira vez após decorridos quinze dias do seu armazenamento e, após este período, foram pesadas sucessivamente até se observar uma variação de peso inferior a 0,2%.

Após as amostras atingirem o equilíbrio, uma delas foi destinada a ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e as outras duas foram pesadas numa balança digital da marca Sartorius GM (modelo BP 211D,  $\pm 0,0001$  g, Goettigen, Alemanha) e colocadas em estufa a vácuo da marca Vaciotem. J.P. (Selecta S.A. Abrera, Barcelona, Espanha) a  $70^{\circ}\text{C}$  e 25 inHg, até peso constante, de acordo com as normas A.O.A.C. (AOAC, 1997), para determinação do seu conteúdo de umidade.

- Amostras do Brasil

Inicialmente, foram preparadas onze soluções saturadas de sais (LiCl,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , NaBr,  $\text{SrCl}_2$ , NaCl,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , KCl,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{K}_2(\text{SO}_4)$ ) com atividades de água variando de 0,113 a 0,973 (Tabela E1 do Apêndice E), a  $25^{\circ}\text{C}$ . Estas soluções foram preparadas com sais puros e água destilada, de acordo com as especificações do Greenspan (1977).

As cápsulas contendo os cadinhos de alumínio com as amostras de banana seca foram colocadas sobre a solução saturada de sal já preparada dentro de frascos herméticos de 120 g (125 mL). Cada frasco podia armazenar somente uma amostra e, portanto, neste trabalho foram preparados três frascos para cada um dos sais para uma análise em triplicata. Os frascos foram armazenados numa sala com temperatura de  $23^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ . A temperatura da sala foi medida a cada três dias com o uso de um termo-higrômetro digital da marca Homis (modelo 823, Brasil).

De maneira a prevenir a proliferação de fungos, foram colocadas algumas gotas de clorofórmio (marca Ecibra, Brasil) dentro dos frascos contendo as amostras. O clorofórmio foi colocado toda vez que os frascos eram abertos para pesagem das amostras. Neste caso, não foram utilizados cristais de timol pela limitação de espaço do sistema contendo as amostras.

As amostras secas foram pesadas pela primeira vez após decorridos quinze dias do seu armazenamento e, após este período, foram pesadas

sucessivamente até se observar uma variação de peso inferior a 0,2%. Após as amostras atingirem o equilíbrio, estas foram pesadas numa balança analítica da marca Sartorius (modelo PRO 33/34A,  $\pm 0,0001$  g, Alemanha) e colocadas em estufa a vácuo da marca Sulab (modelo EST 920/300, Brasil), a 70°C e 25 inHg, até peso constante, de acordo com as normas A.O.A.C. (AOAC, 1997), para determinação do seu conteúdo de umidade.

### **Ajuste matemático dos resultados das isotermas de sorção**

Os dados das isotermas de sorção obtidos, tanto para as amostras de Portugal, quanto para as do Brasil, foram ajustados aos modelos de BET (equação 3.2) e GAB (equação 3.3), apresentados na Seção 3.1.8 deste capítulo.

O ajuste dos modelos foi feito através do método de regressão não-linear utilizando o *software* Statistica®, versão 5.0, licenciado pelo Depto. de Eng. de Alimentos (FEA-Unicamp). O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e a soma do quadrado dos resíduos (SQR, equação 2.8, Capítulo 2) foram usados para avaliar o ajuste dos modelos aos dados experimentais das isotermas.

### **3.2.3 Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )**

#### **Preparação das amostras**

- Amostras de Portugal

**Preparação da fruta fresca:** após as amostras atingirem o equilíbrio nas soluções saturadas de sal, parte foi destinada aos ensaios de calorimetria diferencial de varredura. Para estes ensaios, foram utilizadas amostras equilibradas em oito dos doze sais utilizados na determinação das isotermas de sorção, são eles: LiCl,  $K_2CO_3$ , NaBr,  $SrCl_2$ , NaCl,  $(NH_4)_2SO_4$ , KCl e  $BaCl_2$ .

Fatias finas das amostras foram cortadas com uma lâmina fina de aço inoxidável. Aproximadamente 25 mg de amostra foram pesados numa balança

digital da marca Sartorius GM (modelo BP 211D,  $\pm 0,0001$  g, Goettigen, Alemanha) e colocados em cadinhos herméticos de alumínio da marca Shimadzu (Alemanha), especiais para análise de DSC, com capacidade para até 30  $\mu$ L de amostra. As amostras foram preparadas em triplicata.

- Amostras do Brasil

**Preparação da fruta seca:** amostras frescas de banana nanica foram preparadas para a secagem conforme descrito no Capítulo 2 – Seção 2.2.1, e submetidas ao processo de secagem HTST(150°C-15min)/AD (Capítulo 2 – Seção 2.2.3). Cinco amostras foram retiradas do secador em diferentes tempos de amostragem, conforme mostra a Tabela 3.1 a seguir. Fatias finas foram cortadas da parte interna das amostras (meio – parte mais úmida) e da casca externa formada ao longo da secagem (superfície – parte mais seca). Essas fatias foram cortadas com uma lâmina fina de aço inoxidável da marca Gillette (Gillette do Brasil Ltda., Brasil). Aproximadamente 10 mg das fatias de amostra, meio e superfície, foram pesados, separadamente, numa balança da *Cahn Instruments* (modelo CAHN C-35 microbalance, EUA) e colocados em cadinhos herméticos de alumínio da DP Union Instrumentação Analítica e Científica, especiais para análise em DSC, com capacidade para até 20  $\mu$ L de amostra. As amostras foram preparadas em quintuplicata para o meio e em quintuplicata para a superfície. No caso das amostras secas do produto final (6<sup>a</sup> hora de secagem = 425 min – Tabela 3.1), não foi possível a separação entre superfície e meio pelo fato das amostras estarem bastante secas e quebrarem na tentativa do corte. Neste caso, estas foram trituradas com o auxílio de um conjunto de almofariz e pistilo, pesadas e colocadas nos cadinhos de alumínio. As amostras foram preparadas em quintuplicata.

Tabela 3.1: Tempos de amostragem para as amostras de banana de origem brasileira (BR) submetidas à secagem HTST(150°C-15m in)/AD - BR<sup>1</sup> para posterior análise em DSC

Etapa de secagem	Tempos de amostragem (min)	
Amostra fresca	0	
Pulso HTST	6	15
Etapa de resfriamento	33	65
Etapa AD (70°C)	245	425

<sup>1</sup>HTST = pulso de secagem a alta temperatura e curto tempo; AD = etapa de secagem convencional

### Conteúdo de umidade

Conforme descrito na Seção 3.2.2, ao final do equilíbrio nas isotermas de sorção, uma parte das amostras de origem portuguesa foi para análise no DSC e, a outra parte disposta nos pesa-filtros, foi pesada numa balança digital da marca Sartorius GM (modelo BP 211D,  $\pm 0,0001$  g, Goettigen, Alemanha) e colocada em estufa a vácuo da marca Vaciotem. J.P. (Selecta S.A. Abrera, Barcelona, Espanha) a 70°C e 25 inHg até peso constante, de acordo com as normas A.O.A.C. (AOAC, 1997), para determinação do seu conteúdo de umidade. Essa determinação foi feita em duplicata.

No caso da banana de origem brasileira, uma parte das amostras coletada em diferentes tempos de secagem (Tabela 3.1) para análise no DSC foi colocada em cadinhos de alumínio previamente tarados e com remoção total da água em estufa durante 2 horas. Os cadinhos contendo as amostras secas foram colocados em estufa a vácuo da marca Sulab (modelo EST 920/300, Brasil) a 70°C e 25 inHg, para determinação do conteúdo de umidade, até peso constante, de acordo com as normas A.O.A.C. (AOAC, 1997). Cabe ressaltar que o conteúdo de umidade das amostras de origem brasileira não foi determinado para as fatias retiradas do meio e da superfície separadamente, mas sim para a amostra como

um todo (ver foto exemplificando a amostra inteira na Figura 2.3(c) do Capítulo 2 – Seção 2.2.1). A determinação do conteúdo de umidade foi feita em triplicata.

### **Atividade de água ( $a_w$ )**

A atividade de água das amostras de origem brasileira foi determinada num higrômetro Decagon CX-2T (marca Aqualab®, Model Series 3TE, serial TE 8240, EUA), a 25°C, com fatias cortadas da parte interna das amostras (meio) e da casca externa formada ao longo da secagem (superfície). Para análise da  $a_w$ , as amostras foram colocadas em cápsulas especiais para leitura de  $a_w$ . Já para as amostras secas do produto final (6ª hora de secagem = 425 min - Tabela 3.1) não foi possível a separação entre superfície e meio e, neste caso, estas foram trituradas, com o auxílio de um conjunto de almofariz e pistilo, e colocadas na cápsula para leitura de  $a_w$ . A leitura foi feita em triplicata.

### **Condições dos ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

- Processo realizado em Portugal

O calorímetro empregado foi um aparelho da *Shimadzu Corp.* (modelo DSC-50), conforme mostra a Figura 3.4, equipado com uma unidade de resfriamento LTC-50, utilizando nitrogênio líquido para promover o resfriamento. O nitrogênio líquido era adicionado manualmente numa cápsula de ensaio especial para este tipo de substância.



Figura 3.4: Foto do calorímetro da *Shimadzu Corp.* (modelo DSC-50) usado em Portugal.

O equipamento foi inicialmente calibrado para a temperatura e fluxo de calor com Índio ( $T_m = 156,6^\circ\text{C}$ ;  $\Delta H_m = 28,5 \text{ J.g}^{-1}$ ; Metler Standard) e Estanho ( $T_m = 231,9^\circ\text{C}$ ;  $\Delta H_m = 0,17 \text{ J.g}^{-1}$ ; Metler Standard).

Os cadinhos de alumínio utilizados nas análises foram hermeticamente fechados e, em todas as medições, foi utilizado um cadinho vazio como referência.

Para cada amostra foram feitos três termogramas independentes a uma velocidade de aquecimento de  $5^\circ\text{C.min}^{-1}$ , de  $-120^\circ\text{C}$  a  $30^\circ\text{C}$   $\sim 40^\circ\text{C}$ . As amostras foram resfriadas até  $-120^\circ\text{C}$  com nitrogênio líquido sendo colocado contínua e manualmente, tendo sido utilizado o hélio (entre  $30$  e  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ ) como gás de arraste dentro da câmara do DSC, de modo a se obter um resfriamento mais

rápido e evitar a condensação da umidade do ar no interior da célula. Assim, inicialmente resfriava-se a amostra até  $-120^{\circ}\text{C}$ , mantinha-se nesta temperatura por 3 minutos e, em seguida, aquecia-se a amostra até  $30^{\circ}\text{C}$  ~  $40^{\circ}\text{C}$ . Cabe ressaltar que uma vez iniciado o aquecimento o nitrogênio líquido não era mais adicionado ao sistema, uma vez que o equipamento conseguia manter a taxa de aquecimento até o final do ensaio.

Os termogramas obtidos foram analisados na faixa de temperatura de  $-120^{\circ}\text{C}$  a  $30^{\circ}\text{C}$  ~  $40^{\circ}\text{C}$  com a ajuda do software *TA Analysis* da Shimadzu, versão 1.14, determinando-se as temperaturas de transição de início (*initial*), central (*midpoint*) e fim (*final*) da faixa de transição vítrea, assim como as temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) e fusão ( $T_m$ ) e as entalpias de cristalização ( $\Delta H_c$ ) e fusão ( $\Delta H_m$ ). Para o cálculo da  $T_g$  média entre as triplicatas, escolheu-se trabalhar com a temperatura central da transição vítrea ( $T_{g \text{ midpoint}}$ ).

- Processo realizado no Brasil

O calorímetro empregado foi um aparelho da *TA Instruments* (modelo TA-MDSC-2920), equipado com uma unidade de resfriamento mecânico controlado RCS (*Refrigerated Cooling Accessory*), operando com gás hélio. Como as análises foram feitas em temperaturas inferiores a  $-60^{\circ}\text{C}$ , no lugar do RCS, utilizou-se nitrogênio líquido que era adicionado manualmente numa *DSC Cooling Can*, uma célula com um reservatório interno específico para adição de um agente resfriante. A Figura 3.5 mostra uma foto do equipamento utilizado.



(a)

(b)

Figura 3.5: Foto do calorímetro da *TA Instruments* (modelo TA-MDSC-2920) usado no Brasil. (a) equipamento completo sem a célula *DSC Cooling Can*; (b) equipamento com a célula: nitrogênio sendo colocado na *DSC Cooling Can*.

Considerando que, para atingir a temperatura de  $-100^{\circ}\text{C}$  e manter a amostra nesta temperatura era necessário colocar nitrogênio líquido repetidamente, o que causava uma série de picos e alterações nos termogramas, esta faixa inicial (de  $-100^{\circ}\text{C}$  a  $-90^{\circ}\text{C}$ ) foi desconsiderada para a análise dos mesmos. Cabe ressaltar que uma vez iniciado o aquecimento, o nitrogênio líquido não era mais adicionado ao sistema. Essa escolha de não adicionar nitrogênio durante o aquecimento foi feita após vários testes, quando se observou que toda vez que o nitrogênio era adicionado ocorria uma alteração significativa nos termogramas (formação de picos). A temperatura inicialmente definida como término do ensaio foi de  $80^{\circ}\text{C}$ , porém, à medida que ocorria o aquecimento e a temperatura chegava próxima aos  $80^{\circ}\text{C}$ , o equipamento não conseguia manter a taxa de aquecimento e interrompia a análise. Isso resultava numa diferença de  $-20^{\circ}\text{C}$  com a temperatura definida para o final do ensaio e aconteceu em todos os testes. Como o objetivo era analisar a amostra até  $80^{\circ}\text{C}$ , estabeleceu-se como ponto final do ensaio a temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  para garantir que a análise fosse completada.

Para cada amostra foram feitos cinco termogramas independentes a uma velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , de  $-100^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ . O resfriamento até  $-100^{\circ}\text{C}$  foi feito com nitrogênio líquido, tendo sido utilizado o hélio como gás de purga ( $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) na câmara do DSC. Assim, inicialmente resfriava-se a amostra até  $-100^{\circ}\text{C}$ , mantinha-se nesta temperatura por 3 minutos e, em seguida, aquecia-se a amostra até  $100^{\circ}\text{C}$ .

O equipamento foi inicialmente calibrado para a temperatura e o fluxo de calor com Índio ( $T_m = 156,6^{\circ}\text{C}$ ;  $\Delta H_m = 28,71\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e Azobenzol ( $T_m = 68^{\circ}\text{C}$ ).

Os cadinhos de alumínio utilizados nas análises foram hermeticamente fechados e, em todas as medições, foi utilizado um cadinho vazio como referência.

Como a parte inicial dos termogramas, de  $-100^{\circ}\text{C}$  até aproximadamente  $-65^{\circ}\text{C}$ , não apresentou a ocorrência de nenhum evento térmico, o mesmo acontecendo após os  $65^{\circ}\text{C}$ , os termogramas obtidos foram analisados na faixa de temperatura de  $-65^{\circ}\text{C}$  a  $65^{\circ}\text{C}$ . Para isso, utilizou-se o software *Universal Analysis* da *TA Instruments*, versão 2.6, determinando-se as temperaturas de início, central e fim da transição vítrea, assim como a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ). Para cálculo da  $T_g$  média entre as quintuplicatas, escolheu-se trabalhar com a temperatura central da transição vítrea ( $T_{g\text{ midpoint}}$ ).

### **3.3 Resultados e discussão**

#### ***3.3.1 Caracterização química da matéria-prima: amostras de origem brasileira***

A Tabela 3.2 apresenta os resultados da caracterização química da matéria-prima de origem brasileira submetida à análise de DSC e determinação das isotermas de sorção. Os valores são mostrados em base úmida para 100 g de polpa fresca de banana nanica madura ( $18,5^{\circ}\text{Brix}$  a  $18,7^{\circ}\text{Brix}$ ).

Tabela 3.2: Caracterização química da banana nanica fresca (base úmida), de origem brasileira (BR), submetida à secagem na condição HTST/AD para determinação das isotermas de sorção e análises no DSC

Constituinte	HTST(150°C-15min)/AD <sup>a,b</sup>	HTST(130°C-30min)/AD <sup>b</sup>
Umidade (b.u.) (%)	72,7±0,00 a 77,1±0,13	74,6±0,09
Açúcares Totais (%)	20,3±0,06 a 23,6±0,16	22,1±0,5
Açúcares Redutores (%)	4,7±0,00 a 6,8±0,08	5,8±0,00
Proteínas (%)	---	---
Lipídeos (%)	0,14±0,03 a 0,21±0,01	0,04±0,00
Cinzas (%)	1,2±0,03 a 2,1±0,00	1,4±0,00

<sup>a</sup>Amostras submetidas à análise no DSC

<sup>b</sup>Amostras submetidas a determinação das isotermas de sorção

Os valores estão de acordo com aqueles encontrados para a banana nanica caracterizada na primeira parte deste trabalho (Tabela 2.3), proveniente do mesmo fornecedor, e submetida às análises de encolhimento, porosidade e estrutura.

A atividade de água inicial das amostras foi de  $0,987 \pm 0,001$ , similar aos valores encontrados para a mesma variedade de banana caracterizada na primeira parte deste trabalho (Capítulo 2 – Seção 2.3.3).

### **3.3.2 Isotermas de sorção**

A Tabela 3.3 apresenta os resultados experimentais das isotermas de sorção das bananas fresca e seca de origem portuguesa, assim como das amostras secas de origem brasileira, todas a 25°C.

Os resultados aqui obtidos mostraram que os valores de umidade de equilíbrio da amostra fresca foram superiores aos das amostras secas, em todas as faixas de atividade de água estudadas (de 0,113 a 0,973). Já as bananas secas com o pulso HTST (Portugal e Brasil) apresentaram valores de umidade de

equilíbrio bastante próximos aos apresentados por Luccas (1996) na secagem de amostras de banana prata em leite fluidizado com pulso HTST a 130°C por 12 min e desidratadas até um conteúdo de umidade de 41% (bu). Segundo Okada *et al.* (1987), em geral a umidade de equilíbrio obtida por perda de umidade (processo de dessorção) é maior do que aquela obtida por adsorção e, para os cálculos de secagem, os valores obtidos por dessorção são preferidos.

Tabela 3.3: Isotermas de sorção, a 25°C, para a banana fresca com 20°Brix e para a banana seca na condição HTST(150°C-12min)/AD<sup>1</sup> - banana de origem portuguesa (PT); e para a banana seca nas condições HTST(130°C-30min)/AD e HTST(150°C-15min)/AD - banana de origem brasileira (BR)

Solução saturada de sal	a <sub>w</sub> (25°C)	Umidade de equilíbrio (bs)			
		Amostras de Portugal		Amostras do Brasil	
		Fruta fresca (20°Brix) - PT	HTST(150°C-12min)/AD) - PT	HTST(130°C-30min)/AD) - BR	HTST(150°C-15min)/AD) - BR
LiCl	0,113	0,070±0,002	0,013±0,001	0,025±0,000	0,033±0,001
MgCl <sub>2</sub>	0,328	0,081±0,002	0,043±0,001	0,055±0,000	0,066±0,002
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,432	0,105±0,002	0,070±0,000	0,082±0,001	0,094±0,002
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,529	0,148±0,000	0,096±0,001	0,111±0,002	0,128±0,001
NaBr	0,576	0,159±0,016	0,115±0,001	0,129±0,003	0,150±0,002
SrCl <sub>2</sub>	0,709	0,272±0,003	0,183±0,004	0,201±0,001	0,228±0,005
NaCl	0,753	0,329±0,022	0,211±0,003	0,227±0,003	0,265±0,004
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,810	0,407±0,010	0,267±0,005	0,281±0,007	0,303±0,011
KCl	0,843	0,548±0,009	0,331±0,003	0,343±0,005	0,389±0,026
BaCl <sub>2</sub>	0,902	0,860±0,006	0,499±0,003	0,491±0,009	0,555±0,017
KNO <sub>3</sub>	0,936	1,191±0,026	0,563±0,009	---	---
K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )	0,973	3,002±0,108	1,472±0,008	0,997±0,018	1,284±0,031

<sup>1</sup>HTST = pulso de secagem a alta temperatura e curto tempo; AD = etapa de secagem convencional

Aos dados experimentais apresentados na Tabela 3.3, ajustaram-se os modelos de BET (equação 3.2) e GAB (equação 3.3), de maneira a escolher o que melhor representa o fenômeno de sorção. Os parâmetros dos modelos, assim como os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e a soma do quadrado dos resíduos (SQR, equação 2.8, Capítulo 2) estão apresentados na Tabela 3.4 a seguir.

Tabela 3.4: Parâmetros de ajuste das isotermas de sorção aos modelos de BET e GAB para a banana fresca (20°Brix) e para a banana seca na condição HTST(150°C-12min)/AD<sup>1</sup> - banana de origem portuguesa (PT); e para a banana seca nas condições HTST(130°C-30min)/AD e HTST(150°C-15min)/AD - banana de origem brasileira (BR)

Modelo	Condição da fruta	Parâmetros do modelo			$R^2$	SQR
		$X_{bm}$	$C_b$			
BET	Fruta fresca (20°Brix) - PT	0,081	8,795		0,999	0,010
	HTST(150°C-12min)/AD - PT	0,040	579,276		0,985	0,027
	HTST(130°C-30min)/AD - BR	0,030	1813613		0,855	0,113
	HTST(150°C-15min)/AD - BR	0,038	4004008		0,918	0,104
GAB	Fruta fresca (20°Brix) - PT	$X_{gm}$	$C_g$	$K_g$		
	HTST(150°C-12min)/AD - PT	0,080	10,705	1,000	0,999	0,010
	HTST(130°C-30min)/AD - BR	0,046	16,316	0,995	0,991	0,021
	HTST(150°C-15min)/AD - BR	0,071	3,201	0,956	0,999	0,000
	HTST(150°C-15min)/AD - BR	0,072	5,533	0,971	0,999	0,001

<sup>1</sup>HTST = pulso de secagem a alta temperatura e curto tempo; AD = etapa de secagem convencional

No caso das amostras de banana fresca (Portugal) com 20°Brix, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi igual a 0,999 para os dois modelos ajustados. Entretanto, ao analisar-se a soma do quadrado dos resíduos (SQR), outro parâmetro verificado para selecionar o melhor ajuste aos dados experimentais, verificou-se que ambos os modelos apresentaram valores de SQR iguais a 0,010. Assim, apesar do modelo de BET normalmente apresentar um bom ajuste somente para uma faixa de  $a_w < 0,50$ , tanto este quanto o modelo de GAB

descreveram com precisão a isoterma de sorção da banana fresca para valores de atividade de água de 0,113 a 0,973.

As amostras de banana de origem portuguesa submetidas à secagem HTST(150°C-12min)/AD apresentaram um bom ajuste dos dados experimentais ( $R^2 > 0,985$ ). Dentre os dois modelos ajustados, o modelo de GAB foi o que apresentou o maior coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,991$ ) e menor valor de SQR (0,021), o que é desejável, e foi escolhido para descrever o comportamento da isoterma de sorção da banana seca de origem portuguesa, dentro da faixa de  $a_w$  estudada.

As amostras de origem brasileira submetidas à secagem HTST(130°C-30min)/AD e HTST(150°C-15min)/AD apresentaram um bom ajuste dos dados experimentais para o modelo de GAB, com  $R^2 = 0,999$  (para as duas condições) e SQR igual a 0,000 e 0,001, respectivamente. Já o modelo de BET não apresentou um bom ajuste, com  $R^2$  igual a 0,855 e 0,918 para HTST(130°C-30min)/AD e HTST(150°C-15min)/AD, respectivamente, o que explicaria os valores elevados encontrados para a constante  $C_b$ . Logo, assim como para as amostras secas de Portugal, o modelo de GAB foi o que melhor descreveu a isoterma de sorção da banana seca de origem brasileira, dentro da faixa de  $a_w$  estudada.

Os valores experimentais das isotermas de sorção preditos pelos modelos escolhidos de acordo com os critérios anteriormente citados (maior  $R^2$  e menor SQR) são mostrados na Figura 3.6, para as todas as amostras estudadas, e comprovam o bom ajuste aos dados experimentais.

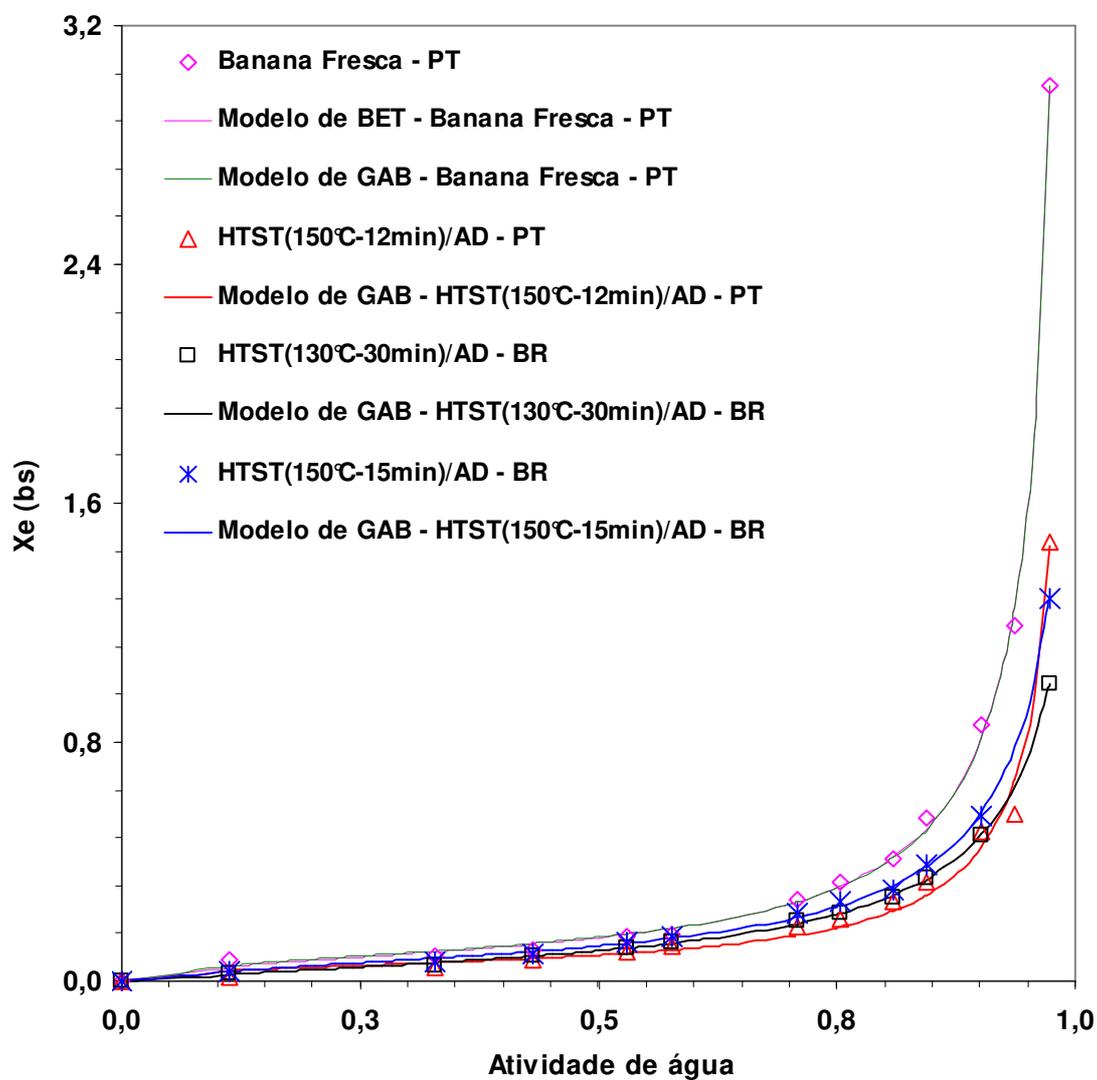


Figura 3.6: Isothermas de sorção, a 25°C, da banana fresca (20°Brix) e da banana seca na condição HTST(150°C-12min)/AD - banana de origem portuguesa (PT); e da banana seca nas condições HTST(130°C-30min)/AD e HTST(150°C-15min)/AD - banana de origem brasileira (BR).

Na Figura 3.6 é possível verificar que as curvas de adsorção (amostras secas) estão abaixo da curva de dessorção (amostra fresca), para um mesmo

valor de  $a_w$ , em toda a faixa de  $a_w$  estudada. Esse comportamento já vem sendo observado em trabalhos anteriores (PIXTON; WARBURTON, 1971; DENLOYE; ADE-JOHN, 1983; ROOS, 1995) e é relatado como um mecanismo no qual, durante a adsorção, ocorre a condensação de água nos poros capilares do produto e que, durante a dessorção, esta água fique retida nos poros. Isto acontece devido ao fenômeno de histerese, que faz com que seja necessária uma menor pressão de vapor para se atingir um certo teor de umidade por um processo de dessorção do que por adsorção.

Os parâmetros  $X_{bm} = 0,081$  e  $C_b = 8,795$ , do modelo de BET, e  $X_{gm} = 0,080$ ,  $C_g = 10,705$  e  $K_g = 1$ , do modelo de GAB, ajustados para a banana fresca de origem portuguesa, estão próximos aos valores encontrados na literatura para algumas frutas frescas, como por exemplo no trabalho Moraga *et al.* (2006) com kiwi fresco (BET:  $X_{bm} = 0,058$  e  $C_b = 7$ ; GAB:  $X_{gm} = 0,047$ ,  $C_g = 8,7$  e  $K_g = 1,20$ ) e de Ertekin e Gedik (2004) com batatas frescas (BET:  $X_{bm} = 0,066$  e  $C_b = 36,250$ ; GAB:  $X_{gm} = 0,073$  e  $K_g = 0,235$ ; porém o valor de  $C_g$  encontrado pelos autores foi  $3,44 \cdot 10^{-8}$ ) e abricós frescos (BET:  $X_{bm} = 0,137$  e  $C_b = 19,747$ ; GAB:  $X_{gm} = 0,105$ ,  $K_g = 1,049$ ; com uma constante  $C_g$  de  $8,91 \cdot 10^{-11}$ ). Já o estudo de Talla *et al.* (2005) com banana fresca encontrou como melhor ajuste o modelo de GAB ( $X_{gm} = 0,127$ ,  $C_g = 9295,7$  e  $K_g = 0,979$ ), enquanto que o modelo de BET foi adequado somente para uma faixa de  $a_w$  inferior a 0,35 ( $X_{bm} = 0,181$  e  $C_b = 74,49$ ), cujos únicos parâmetros semelhantes a esse trabalho foram  $X_{gm}$  e  $X_{bm}$  e a constante  $K_g$ , o que pode ser devido à faixa de  $a_w$  estudada pelos autores que foi de 0,082 a 0,843, enquanto que nesse trabalho foi de 0,113 a 0,846, ou mesmo ao conteúdo de umidade inicial ( $X_{0média}$  igual a  $3,77 \text{ kg H}_2\text{O} \cdot \text{kg sólido seco}^{-1}$  das amostras de Talla *et al.* (2005) e  $X_{0média}$  igual a  $2,89 \text{ kg H}_2\text{O} \cdot \text{kg sólido seco}^{-1}$  neste trabalho) e às diferentes características físico-química das frutas, algo não estudado para a fruta de origem portuguesa deste trabalho e nem pelos autores citados. Kechaou e Maalej (1999) ajustaram os dados experimentais das isotermas de banana fresca equilibradas em diferentes umidades relativas ao modelo de GAB e encontraram  $X_{gm} = 0,346$ ,  $K_g = 0,834$  e  $C_g = 34,394$  (a  $35^\circ\text{C}$ ), parâmetros diferentes dos

encontrados neste trabalho provavelmente devido à temperatura de equilíbrio (35°C) utilizada no ensaio.

No caso das amostras de origem portuguesa submetidas à secagem HTST(150°C-12min)/AD e colocadas em soluções saturadas de sais, os parâmetros de GAB ( $X_{gm} = 0,046$ ,  $C_g = 16,316$  e  $K_g = 0,995$ ) encontrados foram muito semelhantes aos de Luccas (1996) para amostras de banana prata ( $X_{gm} = 0,0406$ ,  $C_g = 22,8552$  e  $K_g = 1,0057$ ) e de Katekawa (2006) para banana nanica seca em DVS (*Dynamic Vapour Sorption*) com temperatura de secagem de 50°C e tempo de processo de 6 h ( $X_{gm} = 0,057$ ,  $C_g = 14$  e  $K_g = 0,964$ ). Além disso, Moraga *et al.* (2006) encontraram  $X_{gm} = 0,042$ ,  $C_g = 13,3$  e  $K_g = 1,23$  com o ajuste de GAB para amostras de kiwi liofilizadas, valores esses na mesma ordem de grandeza aos encontrados para a banana seca deste trabalho (amostras de Portugal), cujas características de alta porosidade e crocância, associadas ao pouco encolhimento, podem ser comparadas aos produtos liofilizados (KROKIDA; MAROULIS, 1997; KROKIDA *et al.*, 1998; HOFSETZ, 2003), conforme mostrado no capítulo anterior.

Os parâmetros do modelo de GAB para as amostras de origem brasileira foram  $X_{gm} = 0,071$ ,  $C_g = 3,201$  e  $K_g = 0,956$  para a condição HTST(130°C-30min)/AD e  $X_{gm} = 0,072$ ,  $C_g = 5,533$  e  $K_g = 0,971$  para a condição HTST(150°C-15min)/AD. Observando os valores do conteúdo de água da monocamada ( $X_{gm}$ ), não se verificou diferença entre as duas condições de secagem, o que mostra que as amostras possuem higroscopiedades semelhantes. Já o valor da constante  $C_g$  foi semelhante para as duas condições, sendo um pouco maior para a condição com pulso a 150°C. Esta diferença poderia ser atribuída à granulometria das amostras, uma vez que a constante  $C_g$  está relacionada às propriedades físicas do material (PELEG, 1993), sendo o valor da constante  $C_g$  função das interações entre os sítios ativos do produto e as moléculas de água (RIGANAKOS *et al.*, 1994). Assim, pode-se supor que produtos com análise granulométrica mais fina apresentariam maior superfície de contato e, em consequência, maior número de sítios ativos. Entretanto, uma vez que não foi realizada uma análise

granulométrica das amostras trituradas, não foi possível afirmar se esta foi a razão da pequena diferença na constante  $C_g$ . No caso do valor de  $K_g$ , que representa o fator de correção das propriedades das moléculas na multicamada com relação ao volume do líquido, observou-se valores próximos a um (1), com um leve aumento desse parâmetro com o aumento da temperatura HTST aplicada. Valores de  $K_g$  menores que 1,0 são uma característica de produtos alimentícios, indicando que a isoterma tende a uma assíntota em atividade igual a 1,0 (LOMAURO *et al.*, 1985). Os valores de  $X_{gm}$  e  $K_g$  estão de acordo com os apresentados por Luccas (1996) para a banana prata. Já o valor da constante  $C_g$  foi maior para o trabalho deste autor. Entretanto, os valores de  $C_g$  e  $K_g$  estão de acordo com os encontrados por Sobral *et al.* (2001) para caqui liofilizado ( $C_g = 3,415$  e  $K_g = 0,989$ ) e por Sereno *et al.* (1999) para maçãs liofilizadas ( $X_{gm} = 0,112$ ,  $C_g = 2,093$ ,  $K_g = 0,985$ ), produtos com características de porosidade e encolhimento semelhantes às do produto final deste trabalho.

Comparando-se amostras secas (Portugal e Brasil) em relação aos parâmetros do modelo de GAB, que foi o melhor ajuste para o produto final das duas origens, as amostras de banana de origem brasileira apresentaram quase o dobro do valor do conteúdo de umidade na monocamada ( $X_{gm} = 0,071$  e  $0,072$  para os pulsos a  $130^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$ , respectivamente) quando comparado as amostras de origem portuguesa ( $X_{gm} = 0,046$ ), o que significa que estas últimas são menos higroscópicas nas condições de ensaio estudadas. Já o valor da constante  $C_g$  das amostras de Portugal ( $C_g = 16,316$ ) foi bem maior que o valor apresentado pelas amostras brasileiras ( $C_g = 3,201$  e  $C_g = 5,533$ , para os pulsos a  $130^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$ , respectivamente), o que poderia ser explicado pela granulometria das amostras, fator não avaliado neste trabalho, conforme explicado anteriormente. O valor de  $K_g$  foi próximo a 1,0 para todas as amostras ( $K_g = 0,995$  para o pulso a  $150^\circ\text{C}$  das amostras de Portugal;  $K_g = 0,956$  e  $0,971$  para os pulsos a  $130^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$ , respectivamente), valores característicos de produtos alimentícios.

Observando o bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de GAB (Figura 3.6), conclui-se que este modelo pode ser usado para representar a isoterma de sorção de banana na temperatura de 25°C obtendo-se, a partir do mesmo, a umidade de equilíbrio para esta fruta em outras condições de umidade relativa do ar. Esse bom ajuste do modelo de GAB aos dados de sorção era esperado, uma vez que este modelo tem se mostrado o de maior aplicação a uma série de alimentos que apresentam uma ampla faixa de valores de atividade de água. Além do mais, segundo a literatura (ROOS, 1995), este modelo fornece um valor numérico para a monocamada e pode ser usado para prever os efeitos do conteúdo de água sobre a atividade de água, relação que pode ser usada diretamente na avaliação dos efeitos do conteúdo de água sobre a estabilidade dos alimentos, pois sabe-se que um aumento nesse conteúdo de água, mantendo uma temperatura de estocagem constante, resultaria numa rápida deterioração do alimento, uma vez que as taxas de reação aumentam em conteúdos de água intermediários. Mas é claro que não só essa relação, mas também as informações sobre as propriedades mecânicas, a temperatura e o conteúdo de água de alimentos amorfos fornecem, juntos, uma grande melhoria dos critérios para a predição da vida de prateleira dos alimentos.

Segundo Labuza *et al.* (1970) e Labuza (1980), a principal suposição para a máxima estabilidade de um alimento é aquela em que o material se encontra com um conteúdo de água próximo (ou abaixo) ao valor da monocamada encontrado pelo modelo de BET. Com o conhecimento deste valor ( $X_{bm}$ ) seria possível evitar a embalagem ou estocagem do alimento em conteúdos de água acima do valor da monocamada, evitando, assim, uma deterioração do alimento. No caso deste trabalho, os valores encontrados para a monocamada foram  $X_{bm} = 0,081$  para as amostras frescas (Portugal) e, para as secas,  $X_{bm} = 0,040$  (HTST(150°C-12min)/AD - PT),  $X_{bm} = 0,030$  (HTST(130°C-30min)/AD - BR),  $X_{bm} = 0,038$  (HTST(150°C-15min)/AD - BR), indicando que a máxima estabilidade destes alimentos se daria na ordem de 3% a 8% de umidade.

É importante observar que se o alimento for seco até um conteúdo de umidade menor do que normalmente possui quando em equilíbrio com o ambiente, ele retornará ao seu equilíbrio na estocagem ou manipulação. Como a banana é um alimento altamente higroscópico, a determinação das isotermas de sorção é de grande importância no estudo de sua estabilidade (LIMA *et al.*, 2000), pois estas informações serão aplicáveis à elaboração de embalagens adequadas ao produto, estabelecendo um teor de umidade (umidade de equilíbrio) que possibilite aumentar a vida de prateleira. É por isso que é importante saber o ponto de equilíbrio final do produto para poder fazer uma previsão de sua estabilidade. Em relação ao processo de secagem, as isotermas são usadas na escolha do ponto final de processamento e no dimensionamento do próprio secador, sendo uma das aplicações mais importantes das isotermas de sorção. Uma  $a_w$  muito alta ao final do processo implica numa estabilidade reduzida do alimento quando em temperatura ambiente; uma  $a_w$  muito baixa já irá requerer um alto gasto de energia durante o processo, justamente o caso das amostras finais do processo de secagem aqui estudado. Entretanto, o custo energético não foi analisado neste trabalho.

### **3.3.3 Transições de fase**

#### **Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )**

Como as condições dos ensaios no DSC das amostras de Portugal e do Brasil foram bastante particulares e os termogramas obtidos foram bem distintos, optou-se por mostrar os resultados da temperatura de transição vítrea em separado.

- Amostras de Portugal – Banana fresca com 20°Brix

A Figura 3.7 apresenta os termogramas para as amostras de banana de origem portuguesa após o equilíbrio da fruta fresca (20°Brix) em oito sais com diferentes umidades de equilíbrio (LiCl,  $K_2CO_3$ , NaBr,  $SrCl_2$ , NaCl,  $(NH_4)_2SO_4$ , KCl

e BaCl<sub>2</sub>). A fruta in natura ( $a_w = 0,981$ ) também foi analisada no DSC e serviu como termograma padrão para as demais amostras, isto é, analisou-se qualquer evento térmico nas demais amostras que fosse diferente daquele apresentado pela fruta in natura. Os valores de  $T_g$  apresentados são os obtidos durante um dos ensaios em triplicata e, portanto, não são valores médios. A Tabela 3.5 apresenta os resultados da temperatura de transição vítrea central (*midpoint*) e os valores indicados são uma média dos valores correspondentes aos três termogramas obtidos e são acompanhados do desvio médio.

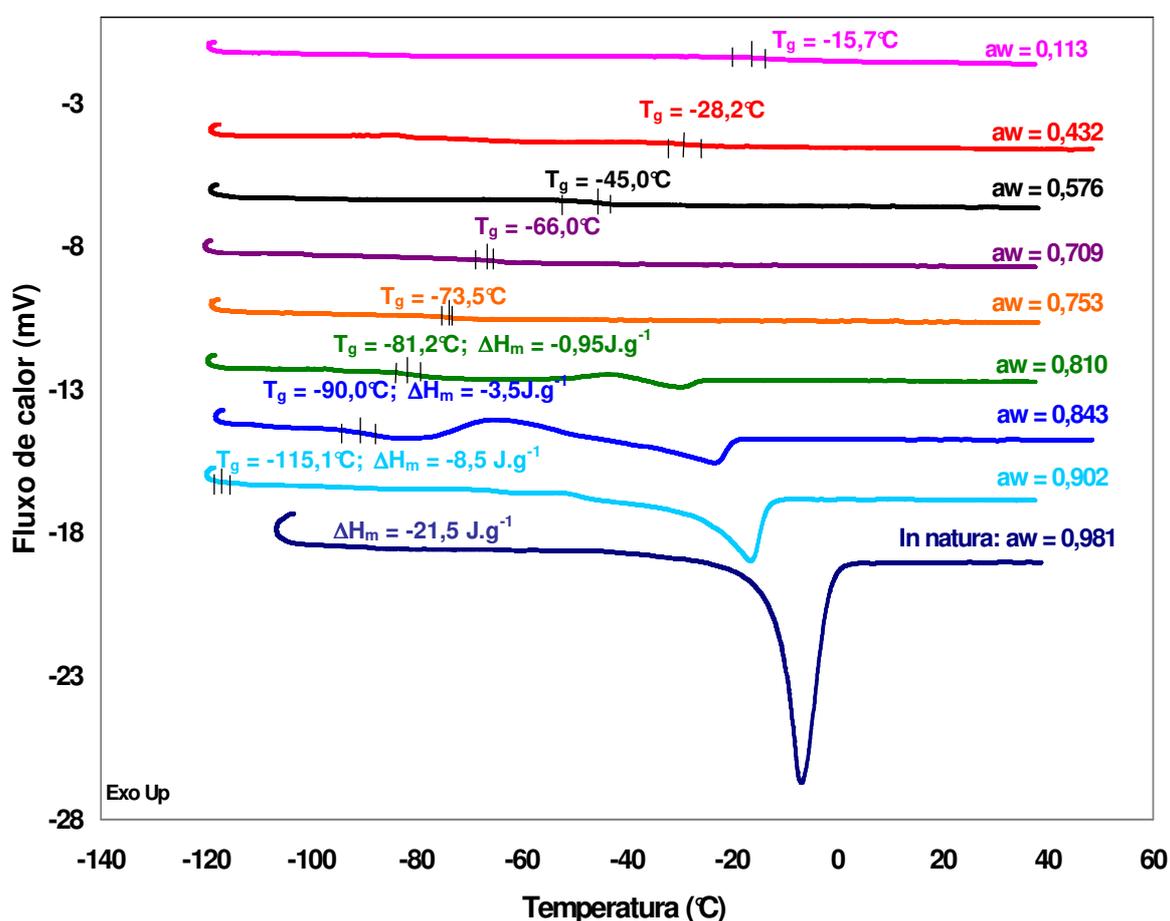


Figura 3.7: Termogramas de banana fresca de origem portuguesa equilibrada em soluções saturadas de sais, a 25°C, com  $a_w$  variando de 0,113 a 0,902 (taxa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup>).

Tabela 3.5: Temperatura de transição vítrea (valores médios) de banana fresca (20°Brix) de origem portuguesa após o equilíbrio em soluções saturadas de sal a 25°C

<b>Solução saturada de sal</b>	<b><math>a_w</math> (25°C)</b>	<b><math>X_e</math> (bs)</b>	<b><math>T_g</math> (<i>midpoint</i>) (°C) (valores médios)</b>
<b>LiCl</b>	0,113	0,070±0,002	-14,5±1,2
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	0,432	0,105±0,002	-28,6±0,5
<b>NaBr</b>	0,576	0,159±0,016	-45,7±0,6
<b>SrCl<sub>2</sub></b>	0,709	0,272±0,003	-65,2±0,7
<b>NaCl</b>	0,753	0,329±0,022	-72,0±1,2
<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0,810	0,407±0,010	-80,8±0,9
<b>KCl</b>	0,843	0,548±0,009	-89,0±1,0
<b>BaCl<sub>2</sub></b>	0,902	0,860±0,006	-111,9±3,1

Na Figura 3.7 verificou-se que a banana in natura não apresentou a existência de uma  $T_g$ , somente o pico de fusão da água. Essa não-deteção da  $T_g$  não significa que a banana in natura não apresente essa temperatura de transição vítrea, uma vez que a fruta fresca poderia apresentar uma  $T_g$  próxima da água (-135°C), já que é composta na sua maior parte de água (acima de 70%, em base úmida) e açúcares (entre 20% e 25%), que também exercem um efeito plasticizante, ambos diminuindo o valor da  $T_g$ . Como os ensaios foram realizados entre -120°C e 40°C, temperatura um pouco acima da temperatura de transição vítrea da água, só é possível afirmar que a banana in natura não apresenta uma  $T_g$  dentro das condições do ensaio estudadas. Entretanto, alguns autores que trabalharam com frutas e legumes também não encontraram a ocorrência de  $T_g$  em amostras in natura, somente o pico de fusão, como Baroni (2004) ao estudar as transições térmicas do tomate fresco e Sá (1997) ao estudar os termogramas de cebola, uva e morango in natura; as duas autoras trabalharam com

temperaturas mínimas de  $-130^{\circ}\text{C}$ . Com base nisso, pode-se concluir que a banana fresca provavelmente também não apresenta  $T_g$  em temperatura inferior a estudada.

Analisando a Figura 3.7 e a Tabela 3.5 juntas, pode-se verificar que a água agiu como um forte plasticizante na banana fresca, uma vez que a  $T_g$  das amostras decresceu de  $-14,5^{\circ}\text{C}$  a  $-111,9^{\circ}\text{C}$  (valores médios) com o aumento da quantidade de água (quando  $a_w$  aumentou de 0,113 para 0,902). Além disso, as amostras apresentaram apenas uma transição vítrea, cuja temperatura aumentou com a diminuição deste valor de atividade de água ( $-111,9^{\circ}\text{C}$  para  $-14,5^{\circ}\text{C}$  para  $a_w$  igual a 0,113 para 0,902, respectivamente), conforme era esperado.

A fusão e a cristalização são fenômenos opostos e sensíveis ao conteúdo de água, sendo que esta última normalmente ocorre em temperaturas acima da  $T_g$  e abaixo da temperatura de fusão (ROOS, 1995). Neste trabalho, as amostras com  $a_w$  igual a 0,810 e 0,846 apresentaram após uma transição vítrea um pico exotérmico de cristalização seguido de um pico endotérmico de fusão. As amostras com  $a_w$  igual a 0,902 pareceram também apresentar um pico exotérmico, mas foi quase imperceptível.

Sá (1997) observou que suas amostras de uva com 85% de umidade relativa apresentavam um valor de entalpia de cristalização, em valores absolutos, aproximadamente igual à entalpia de fusão, significando que após o resfriamento toda a água existente no produto se encontrava no estado amorfo e, com o aquecimento, essa água cristalizou, fundindo logo em seguida. Isso significa que o pico exotérmico foi devido à cristalização da água que ficou imobilizada na matriz sólida amorfa devido ao processo de rápido resfriamento. Neste trabalho, para as amostras com  $a_w$  igual a 0,810 e 0,843, verificou-se que o pico exotérmico existente (entalpia de cristalização igual a  $0,85 \text{ J.g}^{-1}$  e  $4,7 \text{ J.g}^{-1}$ , respectivamente) foi aproximadamente igual, em valores absolutos, à entalpia de fusão ( $0,95 \text{ J.g}^{-1}$  e  $3,5 \text{ J.g}^{-1}$ , respectivamente), o que significaria que após o resfriamento das amostras até  $-120^{\circ}\text{C}$  toda a água existente no produto se encontrava no estado amorfo e, com o aquecimento, essa água cristalizou, fundindo logo em seguida.

No caso das amostras equilibradas em atividade de água igual a 0,810 e 0,843 deste trabalho, para as quais se verificou este pico exotérmico de cristalização, foi realizado um processo de *annealing* isotérmico, também chamado de *têmpera*, de maneira a eliminar este pico (ABLETT *et al.*, 1992). Já as amostras com  $a_w$  igual a 0,902 também apresentaram um pico exotérmico, mas como este foi quase imperceptível, não foi realizado o processo de *annealing*.

Segundo Ablett *et al.* (1992), para se realizar este processo, deve-se manter a amostra acima da temperatura de transição vítrea por um considerável período de tempo, de maneira a permitir a formação da máxima quantidade de gelo. Conseqüentemente, isso faz com que a matriz amorfa atinja uma concentração de sólidos máxima que corresponde a um conteúdo de umidade  $X_g'$  à temperatura da matriz maximamente congelada ( $T_g'$ ). Para Roos (1995), a matriz maximamente congelada se forma somente em temperaturas acima da  $T_g$  e abaixo da  $T_m$  e, neste caso, aquece-se a amostra até a temperatura onde ocorre a cristalização ( $T_g < T_c < T_m$ ), mantendo-se a mesma nesta temperatura durante um tempo suficientemente longo até a amostra sofrer uma cristalização, formando-se, com isso, a matriz maximamente congelada. Isto significa que à medida que se aquece a amostra no estado vítreo, a mobilidade molecular aumenta e a estrutura desordenada, característica do estado amorfo, passa a uma estrutura ordenada, característica do estado cristalino, em um nível de menor energia. Em geral, ao se reaquecer a amostra, o novo termograma apresenta um pico exotérmico de tamanho reduzido, ou mesmo inexistente, confirmando a formação da matriz vítrea de concentração máxima, juntamente com um aumento das temperatura de transição vítrea e de fusão e um aumento no tamanho pico endotérmico da entalpia de fusão. Esses valores das propriedades de fase após o *annealing*, são chamados de  $T_g'$ ,  $T_c'$ ,  $T_m'$ ,  $\Delta H_c'$  e  $\Delta H_m'$ . A existência deste pico exotérmico seguido de um pico endotérmico foi também observada por Sereno *et al.* (1999) em maçãs liofilizadas e Sobral *et al.* (2001) em caqui liofilizado ( $a_w$  igual a 0,80 para ambos os trabalhos).

Assim, neste trabalho, após um primeiro ensaio em DSC (Figura 3.7) nas condições descritas na Seção 3.2.3, em que se verificou a existência do pico exotérmico nas amostras com  $a_w$  igual a 0,810 e 0,843, foi realizado o processo de *annealing*. As mesmas amostras submetidas ao primeiro ensaio foram novamente resfriadas com nitrogênio líquido até  $-120^\circ\text{C}$  e aquecidas até as temperaturas de  $-70^\circ\text{C}$  ( $a_w = 0,810$ ) e  $-80^\circ\text{C}$  ( $a_w = 0,843$ ), nas quais testou-se o tempo de *annealing* isotérmico de 60 minutos para eliminar o pico de cristalização da amostra com  $a_w$  igual a 0,810 e de 60 e 90 minutos para a amostra com  $a_w$  igual a 0,843. Após este *annealing* isotérmico, as amostras foram novamente resfriadas a  $-120^\circ\text{C}$ , sendo, então, reaquecidas até  $30^\circ\text{C}$ – $40^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os novos termogramas apresentados na Figura 3.8 são referentes aos obtidos durante um dos ensaios em triplicata.

Como é possível observar (Figura 3.8), ao se reaquecer a amostra, os novos termogramas apresentaram um pico exotérmico de tamanho menor, quando comparados aos termogramas sem *annealing*. Entretanto, apesar dos tempos de *annealing* terem sido de 60 minutos para a amostra com  $a_w$  de 0,810 e de 60 e 90 minutos para a amostra com  $a_w$  de 0,843, este tempo ainda não foi o suficiente para eliminar o pico de cristalização por completo. Apesar disso, o *annealing* de 90 minutos para a amostra com  $a_w$  de 0,843 se mostra um pouco melhor do que o tempo de 60 minutos, pois o pico de cristalização deste último é um pouco maior. Assim sendo, o tempo de *annealing* deveria ter sido maior de maneira a tentar se eliminar totalmente o pico exotérmico de cristalização. Sá (1997) chegou a usar tempos de *annealing* de até 5 horas para obter a matriz maximamente concentrada de suas amostras.

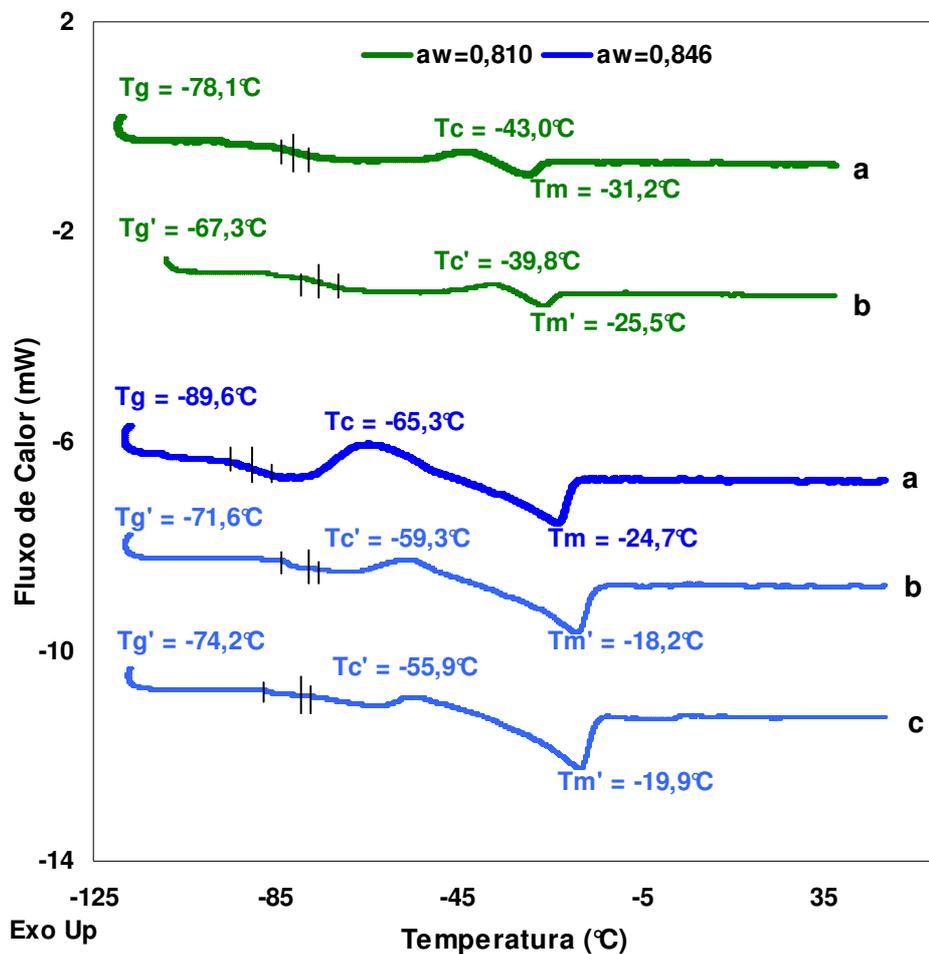


Figura 3.8: Termogramas de banana fresca de origem portuguesa com  $a_w$  igual a 0,810 (—) e 0,846 (—). a) antes do *annealing*; b) depois do *annealing* de 60 min; c) depois do *annealing* de 90 min (taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

A Tabela 3.6 apresenta os resultados das propriedades de fase antes e depois do *annealing* para as amostras de banana fresca de origem portuguesa com  $a_w$  igual a 0,810 e 0,843. No caso das amostras com  $a_w$  igual a 0,843 são apresentados os resultados para os tempos de *annealing* de 60 min e 90 min. Os valores apresentados são uma média dos valores correspondentes aos três termogramas obtidos.

Analisando os resultados da Tabela 3.6, pode-se verificar que  $T_c$  e  $T_c'$  foram menores para o maior valor de atividade de água (0,843), provavelmente devido ao efeito de plasticização da água na região higroscópica. Além disso, o pico exotérmico de cristalização foi maior para as amostras com maior  $a_w$ , fenômenos também observados por Sobral *et al.* (2001) para caqui liofilizado e por Telis e Sobral (2002) para tomates liofilizados, com  $a_w$  igual a 0,80 e 0,84, a mesma faixa de atividade de água das amostras deste trabalho.

Tabela 3.6: Propriedades de fase (valores médios), antes e depois do *annealing*, de amostras de banana fresca (20°Brix) de origem portuguesa com  $a_w$  igual a 0,810 e 0,846

Propriedades	$a_w$ a 25°C		
	0,810	0,843	
<b>Antes do <i>annealing</i></b>			
$T_g$ ( <i>midpoint</i> ) (°C)	-80,8±2,9	-89,0±3,0	
$T_c$ (°C)	-43,7±3,1	-64,9±2,3	
$T_m$ (°C)	-30,1±1,8	-23,5±1,2	
$\Delta H_c$ (J.g <sup>-1</sup> )	0,85±0,02	4,7±0,8	
$\Delta H_m$ (J.g <sup>-1</sup> )	-0,95±0,03	-3,5±0,4	
<b>Depois do <i>annealing</i></b>			
	<b>60 min</b>	<b>60 min</b>	<b>90 min</b>
$T_g'$ ( <i>midpoint</i> ) (°C)	-64,9±2,5	-68,9±3,5	-73,0±1,7
$T_c'$ (°C)	-38,3±1,6	-58,3±2,2	-55,4±2,7
$T_m'$ (°C)	-26,5±1,3	-19,1±1,9	-18,3±2,2
$\Delta H_c'$ (J.g <sup>-1</sup> )	0,71±0,10	1,2±0,2	0,82±0,08
$\Delta H_m'$ (J.g <sup>-1</sup> )	-0,49±0,00	-3,4±0,2	-4,5±0,9

As amostras com  $a_w$  igual a 0,810 (Tabela 3.6) apresentaram, após o tempo de *annealing*, um aumento das temperaturas de transição vítrea e de fusão e um aumento no valor da entalpia de fusão (pico endotérmico), mudanças que estão de acordo com o efeito do processo de *annealing* relatado na literatura (ABLETT *et al.*, 1992) e que fornecem a temperatura da matriz maximamente congelada ( $T_g'$ ). Sá (1997), observou estas mesmas variações nas propriedades de fase em amostras de uva ( $a_w$  de 0,85 e 0,90), morango e cebola liofilizados em pó ( $a_w$  de 0,85), cebola liofilizada em fatias ( $a_w$  de 0,85 e 0,90) e compota de pêssigo ( $a_w$  de 0,81, 0,85, 0,87, 0,90 e 0,93), todos com o tempo de *annealing* variando de 0,5 h a 5 horas, conforme a necessidade de se eliminar o pico de cristalização. Já as propriedades de fase da amostra deste trabalho (banana fresca de origem portuguesa) com  $a_w$  igual a 0,843 também seguiu o mesmo comportamento na variação das propriedades, com exceção do valor da entalpia de fusão que foi menor para o tempo de *annealing* de 90 minutos e não teve alteração para o *annealing* a 60 minutos, o mesmo observado por Sereno *et al.* (1999) para maçãs liofilizadas ( $a_w$  igual a 0,85).

Assim como nas amostras aqui estudadas, Sobral *et al.* (2001) observaram um aumento da  $T_g$  após o *annealing* de caqui liofilizados ( $a_w$  igual a 0,80, 0,84 e 0,90) e Telis e Sobral (2002) em tomates liofilizados ( $a_w$  igual a 0,80), devido à grande fração de cristais formados e à conseqüente concentração da matriz amorfa. Este efeito pode ser devido à remoção da água plasticizada da matriz parcialmente concentrada durante o *annealing* (ROOS, 1995).

- Amostras do Brasil – Banana seca a HTST(150°C-15min)/AD – Meio e Superfície

Conforme explicado na Seção 3.2.3, a banana de origem brasileira foi submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD e coletada, ao longo de seis pontos diferentes da secagem (Tabela 3.1 - Seção 3.2.3), para análise em DSC em duas partes separadas: a parte do meio e da superfície externa formada ao longo da secagem. Os resultados serão apresentados primeiro para as amostras

do meio e, logo em seguida, para as amostras da superfície. Entretanto, para uma melhor visualização e comparação meio-superfície das amostras, as Figuras F1 a F5 apresentadas no Apêndice F mostram as amostras do meio e da superfície juntas coletadas em cada tempo de amostragem. Os termogramas do Apêndice F foram obtidos durante um dos ensaios em quintuplicata e, portanto, não apresentam os valores médios.

- ◆ Amostras de origem brasileira submetidas à secagem HTST(150°C-15min)/AD - Meio

A Figura 3.9 apresenta os termogramas obtidos para as amostras do meio com seus respectivos valores de atividade de água em cada tempo de amostragem. Os valores apresentados na Figura 3.9 foram obtidos durante um dos ensaios em quintuplicata e, portanto, não são os valores médios. A fruta fresca ( $a_w = 0,987$ ) também foi analisada no DSC na sua forma in natura e serviu como termograma padrão para as demais amostras, ou seja, analisou-se qualquer evento térmico nas demais amostras que fosse diferente daquele apresentado pela fruta in natura. O termograma da amostra in natura está apresentado na Figura 3.9, juntamente com as amostras do meio. Os valores apresentados foram obtidos durante um dos ensaios em quintuplicata e, portanto, não são valores médios. Para uma melhor visualização dos eventos térmicos ocorridos, pode-se observar as Figuras F1 a F5 do Apêndice F, com uma melhor escala devido a menor quantidade de curvas apresentadas no mesmo termograma.

Cabe lembrar que, conforme dito na Seção 3.2.3, não foi possível fazer a separação entre a superfície e o meio do produto final coletado na etapa AD na 6ª hora de secagem, pois as amostras estavam muito secas e quebravam na tentativa do corte. Assim sendo, estas foram trituradas e consideradas como uma amostra da superfície, resultado que será apresentado mais adiante neste capítulo.

Na Figura 3.9, verificou-se que a banana in natura não apresentou a existência de uma  $T_g$ , somente o pico de fusão da água, da mesma forma que a banana in natura de origem portuguesa e de frutas e legumes estudados em outros trabalhos da literatura (SÁ, 1997; BARONI, 2004; entre outros).

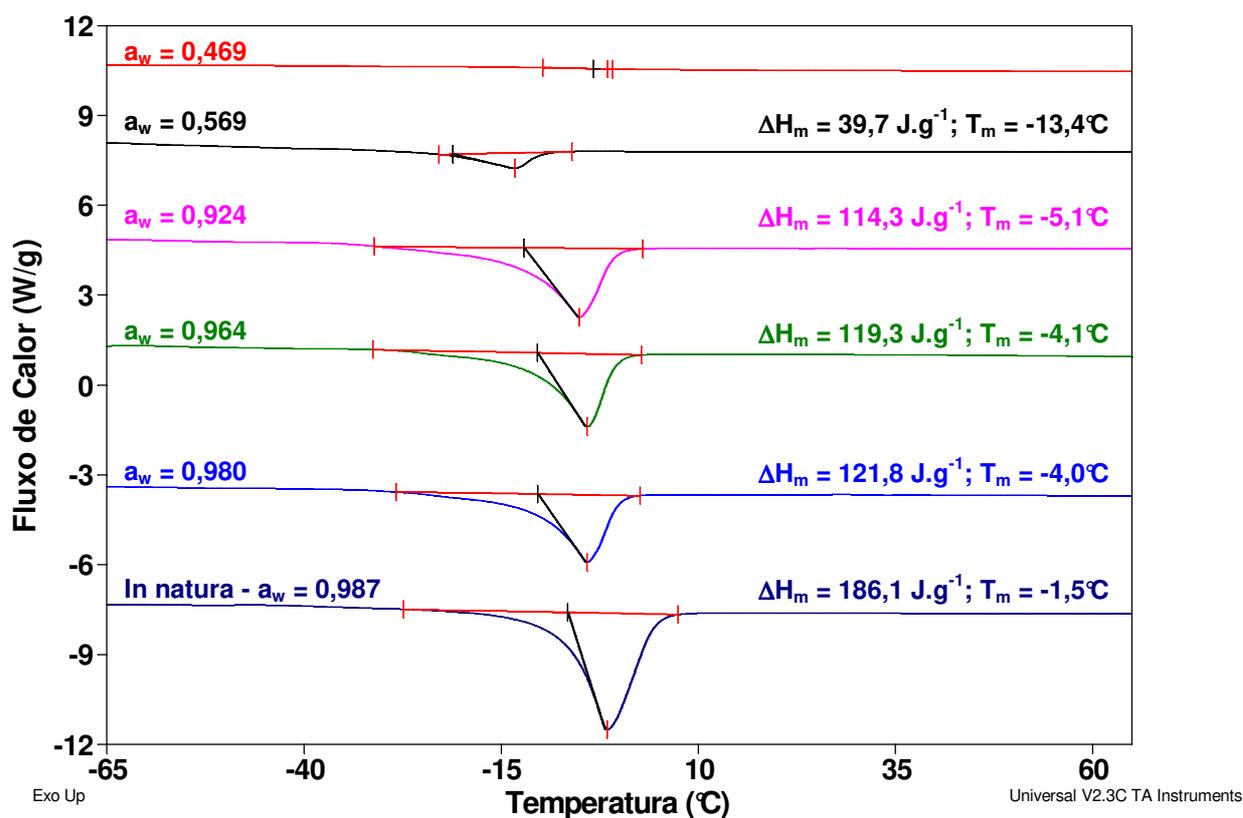


Figura 3.9: Termogramas de banana de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD – Meio (taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>).

Observando a Figura 3.9 não foi possível verificar com precisão se existe ou não o fenômeno de transição vítrea para as amostras coletadas no meio da banana. Entretanto, analisando as Figuras F1 a F5 do Apêndice F, pode-se observar um evento térmico entre -30°C e -23°C que parece ser uma  $T_g$ . Essa  $T_g$  pouco visível apareceu em todos os pontos de amostragem, ou seja, para a faixa

de atividade de água que vai de 0,469 a 0,980. Telis e Sobral (2002) também observaram a ocorrência de uma pequena  $T_g$  em tomates liofilizados e equilibrados em soluções salinas com  $a_w$  maior que 0,90. Segundo os autores, um fator que poderia explicar a existência praticamente imperceptível da  $T_g$  antes do pico de fusão nesses termogramas é que a mudança de entalpia que envolve a transição vítrea é praticamente negligenciável em comparação ao calor latente de fusão em materiais com  $a_w$  acima de 0,90. Já na faixa de  $a_w$  entre 0,75 e 0,84 a  $T_g$  se manteria pequena e praticamente constante. Isso poderia, então, ter acontecido para as amostras deste trabalho. Porém, neste caso, a atividade de água das amostras em que ocorreu o valor desta  $T_g$  abrangeu uma faixa de variação um pouco maior (0,469 e 0,980) do que no trabalho mencionado. Por outro lado, um recente trabalho com banana nanica seca (KATEKAWA, 2006) mostrou que a  $T_g$  das amostras do endocarpo (parte mais interna da fruta) só foi detectada em amostras com umidade muito baixa. Nesse caso, o autor encontrou  $T_g$  por volta de  $-10^\circ\text{C}$  com umidade das amostras entre  $0,13 \text{ kg H}_2\text{O. kg sólido seco}^{-1}$  e  $0 \text{ kg H}_2\text{O. kg sólido seco}^{-1}$ . No caso deste trabalho, a umidade das amostras foi de  $1,9 \text{ kg H}_2\text{O. kg sólido seco}^{-1}$  (amostra inteira coletada aos 6 minutos do pulso HTST a  $150^\circ\text{C}$ ) a  $0,08 \text{ kg H}_2\text{O. kg sólido seco}^{-1}$  (amostra inteira coletada na etapa AD na 3ª hora de secagem). Apesar da amostra coletada na 3ª hora de secagem apresentar um conteúdo de umidade de  $0,08 \text{ kg H}_2\text{O. kg sólido seco}^{-1}$ , valor que se encontra dentro da faixa estudada por Katekawa (2006), cabe lembrar que esta medida de umidade foi feita para a amostra inteira e, portanto, a parte do meio da amostra neste tempo de secagem provavelmente se encontrava num conteúdo de umidade superior a  $0,08 \text{ kg H}_2\text{O. kg sólido seco}^{-1}$ , valor fora da faixa estudada pelo autor. Com base nisso e apesar deste conteúdo de umidade não ter sido medido para as amostras em separado (meio e superfície), é uma hipótese viável que o evento térmico apresentado nas amostras do meio não seja realmente uma  $T_g$ . Por fim, para solucionar essa questão, seria necessário a repetição desses ensaios, algo que não foi possível de ser realizado neste trabalho.

Ainda observando a Figura 3.9, pode-se verificar que, com exceção da amostra com  $a_w$  igual a 0,469 (amostra coletada na etapa AD na 3ª hora de

secagem) que não apresentou um pico de fusão, todas as demais amostras do meio apresentaram esta propriedade. Nesse caso, esse pico correspondeu ao conteúdo de água presente nas amostras no decorrer da secagem. À medida que as amostras foram coletadas, este pico de fusão foi diminuindo, de acordo com o decréscimo do conteúdo de umidade das amostras, correspondente aos diferentes tempos de amostragem (Seção 3.2.3 – Tabela 3.1). A Tabela 3.7 mostra os resultados das propriedades de fase das amostras do meio submetidas à secagem HTST(150°C-15min)/AD, inclusive os valores da  $T_g$  (provável) observada. Os valores indicados são uma média dos valores correspondentes aos cinco termogramas obtidos para cada ponto de amostragem.

Tabela 3.7: Tempos de amostragem e propriedades de fase (valores médios) de amostras do meio de banana seca de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD - BR <sup>1</sup>

Etapa de secagem	Tempo de amostragem (min)	$a_w$ da amostra (meio)	$X_f$ (bs) <sup>2</sup>	$T_g$ <sup>3</sup> (midpoint) (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J.g <sup>-1</sup> )
<b>Amostra fresca</b>	0	0,987	2,86±0,26	---	-1,7±0,2	190,9±3,5
<b>Pulso HTST (150°C-15min)</b>	6	0,980	1,83±0,0	-24,8±1,4	-4,1±0,1	123,4±3,2
	15	0,964	1,01±0,08	-25,5±1,5	-3,5±0,9	119,4±0,8
<b>Etapa de resfriamento</b>	33	0,924	0,49±0,04	-26,6±1,3	-5,9±1,0	113,9±1,0
	65	0,774	0,21±0,01	-25,8±0,1	-13,5±0,4	41,6±1,7
<b>Etapa AD (70°C-6h)</b>	245	0,469	0,08±0,01	-30,2±1,7	---	---

<sup>1</sup>HTST = pulso de secagem a alta temperatura e curto tempo; AD = etapa de secagem convencional

<sup>2</sup>Conteúdo de umidade da amostra inteira (meio e superfície juntos)

<sup>3</sup>Possível ocorrência de  $T_g$

Outro fator que não ficou nítido na Figura 3.9 e que pode ser claramente visualizado na Figura F5 do Apêndice F, foi a ocorrência de duas transições vítreas, quase sucessivas, na amostra do meio ( $a_w = 0,469$ ). Como a presença das duas transições aconteceu também nas amostras mais secas da superfície, este fenômeno será discutido a seguir quando foram apresentados os resultados das análises da superfície da fruta.

- ◆ Amostras de origem brasileira submetidas à secagem HTST(150°C-15min)/AD - Superfície

A Figura 3.10 apresenta os termogramas obtidos para as amostras da superfície com seus respectivos valores de atividade de água no ponto de amostragem (Seção 3.2.3 – Tabela 3.1). O termograma das amostras coletadas na etapa AD na 6ª hora de secagem está apresentado na Figura 3.10 juntamente com os termogramas das demais amostras da superfície. Os valores apresentados foram obtidos durante um dos ensaios em quintuplicata e, portanto, não são valores médios. O termograma da fruta in natura ( $a_w = 0,987$ ) foi apresentado na Figura 3.9, junto com todas as amostras do meio (amostras mais úmidas) e serviu também como termograma padrão para as amostras coletadas na superfície.

Para uma melhor visualização dos eventos térmicos ocorridos, pode-se observar as Figuras F1 a F5 do Apêndice F, que apresentam cada ponto de amostragem em separado e numa melhor escala.

A Tabela 3.8 mostra os resultados das propriedades de fase das amostras da superfície submetidas à secagem HTST(150°C-15min)/AD. Os valores indicados são uma média dos valores correspondentes aos cinco termogramas obtidos para cada ponto de amostragem.

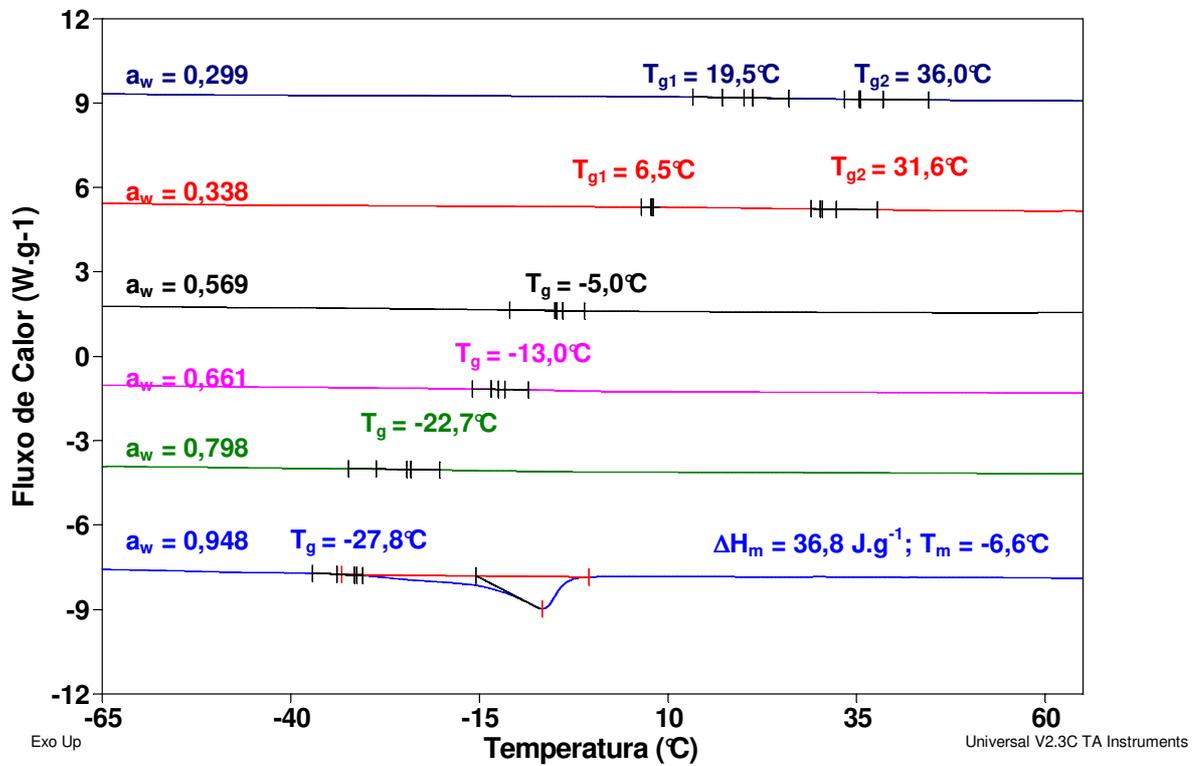


Figura 3.10: Termogramas de banana de origem brasileira submetida à secagem HTST(150 $^{\circ}C$ -15min)/AD – Superfície (taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ ).

Tabela 3.8: Tempos de amostragem e propriedades de fase (valores médios) de amostras da superfície da banana seca de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD - BR <sup>1</sup>

Etapa de secagem	Tempo de amostragem (min)	a <sub>w</sub> da amostra (superfície)	X <sub>f</sub> (bs) <sup>2</sup>	T <sub>g</sub> (midpoint) (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J.g <sup>-1</sup> )
Amostra fresca	0	0,987	2,86±0,26	---	-1,7±0,2	190,9±3,5
Pulso HTST (150°C-15min)	6	0,948	1,83±0,00	-28,0±0,8	-6,1±0,4	52,1±4,1
	15	0,798	1,01±0,08	-23,1±1,3	---	---
Etapa de resfriamento	33	0,661	0,49±0,04	-13,0±1,9	---	---
	65	0,569	0,21±0,01	-5,3±0,4	---	---
Etapa AD (70°C-6h)	245	0,338	0,08±0,01	10,0±2,4 <sup>4</sup> 31,2±1,2 <sup>5</sup>	---	---
	425	0,299 <sup>3</sup>	0,06±0,01 <sup>3</sup>	18,9±0,9 <sup>4</sup> 38,7±2,7 <sup>5</sup>	---	---

<sup>1</sup>HTST = pulso de secagem a alta temperatura e curto tempo; AD = etapa de secagem convencional

<sup>2</sup>Conteúdo de umidade da amostra inteira (meio e superfície juntos)

<sup>3</sup>Conteúdo de umidade da amostra inteira triturada

<sup>4</sup> T<sub>g1</sub>; <sup>5</sup> T<sub>g2</sub>

Analisando a Figura 3.10 e a Tabela 3.8 juntas, verifica-se que a única amostra da superfície que apresentou o pico da entalpia de fusão foi a amostra com a<sub>w</sub> igual a 0,948. Isso provavelmente ocorreu porque esta amostra foi coletada logo no início do processo de secagem, aos 6 min do pulso HTST a 150°C e, portanto, apresenta ainda um alto conteúdo de umidade, sendo a amostra mais úmida dentre todas as amostras da superfície aqui analisadas (X<sub>f</sub> = 1,83 (bs) para a amostra inteira meio-superfície). Telis e Sobral (2002) também observaram a formação de um pico endotérmico em termogramas de amostras de tomate submetidos à secagem a ar quente a 70°C. Os autores retiraram as

amostras do secador com 7,5 horas de secagem e  $a_w$  igual a 0,82, um valor alto de  $a_w$  que foi relacionado à formação de uma crosta (casca) durante a secagem e que trouxe, como consequência, a formação do fenômeno observado. Entretanto, além do pico endotérmico, os autores também observaram a formação de um pico exotérmico de cristalização que é normalmente um fenômeno comum em amostras com  $a_w$  maior que 0,80, conforme explicado anteriormente para as amostras de origem portuguesa, fenômeno este não observado em nenhuma das amostras de origem brasileira (meio e superfície).

As demais amostras, com  $a_w$  entre 0,798 e 0,338, apresentaram apenas uma transição vítrea, cuja temperatura aumentou com a diminuição do valor de atividade de água (de  $-28,0^\circ\text{C}$  para  $38,7^\circ\text{C}$  para  $a_w$  de 0,948 a 0,299, respectivamente), conforme era esperado. Novamente o efeito plasticizante da água foi determinante, pois a  $T_g$  diminuiu com o aumento do conteúdo de água. Neste caso, os valores de  $a_w$ ,  $X_f$  e  $T_g$  (Tabela 3.8) das amostras da etapa AD na 6ª hora de secagem correspondem a amostra mais seca do processo.

Entretanto, nas Figuras 3.9 e 3.10 foi possível observar a ocorrência de duas transições vítreas, que puderam ser facilmente visualizadas na Figura F5 do Apêndice F, para a amostra do meio com  $a_w = 0,469$  (etapa AD – 3 horas), conforme comentado anteriormente, assim como para as amostras da superfície com  $a_w$  igual a 0,338 e 0,299 (etapa AD – 3 horas e 6 horas, respectivamente). No caso da amostra do meio, a primeira é uma  $T_{g1} = -30,2^\circ\text{C} \pm 1,7^\circ\text{C}$ , anteriormente discutida se realmente trata-se ou não de uma transição (Tabela 3.7) e, a segunda, é uma  $T_{g2} = -2,5^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$ . No caso das amostras mais secas (amostras da superfície), a primeira temperatura de transição para as amostras coletadas na etapa AD na 3ª hora de secagem ocorreu numa  $T_{g1}$  igual a  $10,0^\circ\text{C} \pm 2,4^\circ\text{C}$  e a segunda  $T_{g2}$  igual a  $31,2^\circ\text{C} \pm 1,2^\circ\text{C}$ ; já a  $T_{g1}$  das amostras da etapa AD – 6ª hora de secagem ocorreu em  $18,9^\circ\text{C} \pm 0,9^\circ\text{C}$  e a segunda em  $38,7^\circ\text{C} \pm 2,7^\circ\text{C}$  ( $T_{g2}$ ). Essa possibilidade de existir duas faixas de transição vítrea ocorre porque as frutas, em geral, são compostas por mais de uma fase. Katekawa (2006) observou o mesmo comportamento na análise dos termogramas de amostras de banana nanica seca

entre 30°C e 50°C e 6 a 8 horas de secagem. O autor encontrou  $T_g$  por volta de -10°C e 40°C, sendo o menor valor correspondente ao tecido do endocarpo (parte mais interna da fruta), e o maior valor relacionado ao tecido do mesocarpo (parte mais externa), valores estes próximos aos deste trabalho e de acordo com as mesmas características das amostras (a amostra do meio apresentou  $T_g$  mais baixa e as da superfície valores mais altos). Ainda segundo Katekawa (2006), na secagem convectiva apenas o maior valor é significativo. Sobral *et al.* (2001) também encontraram duas temperaturas de transição vítrea para caqui liofilizado e equilibrado em soluções de sais saturados com  $a_w \leq 0,75$ . Segundo os autores, normalmente a primeira transição acontece em temperaturas mais baixas e corresponde à transição da matriz formada pela água e açúcares. A segunda, menos visível e plasticizada pela água, é provavelmente devido à presença das macromoléculas da polpa da fruta.

Boudhrioua *et al.* (2002) secaram bananas da variedade *Musa acuminata*, subgrupo *Cavendish* (*Grande naine*) num secador a 80°C e detectaram um rápido aumento na  $T_g$  das amostras de -35°C para 35°C em tempos de amost ragem que foram de 0 h a 6 horas. Segundo os autores, acima deste tempo de secagem as amostras de banana ainda se encontravam no estado amorfo gomoso e quando foram resfriadas para a temperatura ambiente (20°C), entraram no estado de transição, ficando firmes e quebradiças (estado vítreo). Os mesmos autores ainda analisaram o momento da transição vítreo-gomoso e chegaram à conclusão que foi dependente do estágio de maturação inicial da banana, pois quanto mais madura a banana, maior seu teor de açúcares e maior o conteúdo de umidade, fatores que são imediatamente relacionados ao decréscimo do valor da  $T_g$ , pois estes constituintes são fortes agentes plasticizantes (LEVI; KAREL, 1995; ROOS, 1995; SLADE; LEVINE, 1995).

Observando os valores de temperatura de transição vítrea encontrados para bananas por Boudhrioua *et al.* (2002) e Katekawa (2006), pode-se afirmar que o valor encontrado para a amostra mais seca deste trabalho (Tabela 3.8:  $T_{g2} = 38,7^\circ\text{C}$ ) está próximo aos da literatura.

Conforme discutido anteriormente, os alimentos vítreos são geralmente considerados cineticamente estáveis e o estado vítreo é de grande importância para as características texturais de alimentos crocantes, como o produto final deste trabalho (LEVINE; SLADE, 1986; SLADE; LEVINE, 1995). Entretanto, a temperatura de transição vítrea da banana seca e crocante é bastante sensível ao efeito plasticizante da água, principal constituinte da fruta, justamente por apresentar uma  $T_g$  bastante baixa, que ajuda na queda geral da  $T_g$  da fruta. Assim, se a temperatura da banana crocante se encontrar acima da sua temperatura de transição vítrea, este produto passará para o estado gomoso. Neste estado físico, a mobilidade molecular aumentará significativamente e o material irá adquirir propriedades mecânicas tipicamente viscoelásticas, o que resultará num aumento das taxas de reações físico-químicas como o colapso, escurecimento e perda da crocância. Alterações físicas como as relatadas podem ser evitadas se o produto for armazenado em temperaturas inferiores à  $T_g$ . Com base nessas considerações, pode-se concluir que a banana crocante deste trabalho (produto final coletado na etapa AD na 6ª hora de secagem) deve ser armazenada numa temperatura inferior a sua  $T_{g2}$  (38,7°C), controlando-se a umidade relativa do ambiente. Desta maneira, será possível manter as características de crocância do produto, sua estrutura e estabilidade.

### **Determinação do efeito da água como plasticizante**

A predição da diminuição da  $T_g$  em função da plasticização da água é muito usada na avaliação do efeito nas propriedades funcionais e estabilidade no armazenamento de alimentos, uma vez que as mudanças na transição vítrea podem afetar a vida de prateleira e a qualidade dos alimentos, conforme já discutido. Assim, a relação entre o conteúdo de umidade do alimento e a temperatura de transição vítrea pode ser obtida da equação de Gordon-Taylor (equação 3.1) que permite prever a influência do conteúdo de umidade na  $T_g$  ou mesmo estimar a  $T_g$  de uma mistura (carboidratos de baixa e alta massa molecular), conhecidas as temperaturas de transição vítrea dos respectivos componentes (AGUILERA *et al.*, 1993).

O ajuste do modelo de Gordon-Taylor foi feito através de um método de regressão não-linear utilizando o *software* Statistica®, versão 5.0, licenciado pelo Departamento de Eng. de Alimentos (FEA-Unicamp).

Como as condições dos ensaios no DSC para obtenção da  $T_g$  das amostras de Portugal e do Brasil foram bastante distintas, optou-se por mostrar os resultados do ajuste do modelo de Gordon-Taylor em separado. Para efeitos de cálculo, usou-se a temperatura de transição vítrea da água igual a  $-135^{\circ}\text{C}$ .

- Amostras de origem portuguesa – Banana fresca com 20°Brix

A Figura 3.11 apresenta o resultado do ajuste do modelo de Gordon-Taylor para as amostras de origem portuguesa, assim como a  $T_g'$  experimental obtida para as amostras com  $a_w$  igual a 0,810 e 0,843, após *annealing* de 60 e 90 minutos (Figura 3.8 e Tabela 3.6).

O coeficiente de determinação do modelo de Gordon-Taylor ( $R^2 = 0,999$ ) indicou um bom ajuste aos dados experimentais, o que foi comprovado pela Figura 3.11. Além disso, foi possível observar que os valores de  $T_g'$  determinados experimentalmente (Tabela 3.6) são mais altos que os estimados pelo modelo, uma vez que não coincidiram com a curva de ajuste. Esse comportamento foi também observado por Baroni (2004) para amostras de tomate osmoticamente desidratados. Nesse caso, alguns autores (SÁ, 1997; TELIS; SOBRAL, 2002) relacionam esta diferença à oscilações na temperatura do *annealing*, assim como a um tempo de *annealing* insuficiente para concentração máxima dos solutos, o que explicaria o fato das amostras de banana que sofreram *annealing* (Figura 3.8) ainda apresentarem o pico de cristalização.

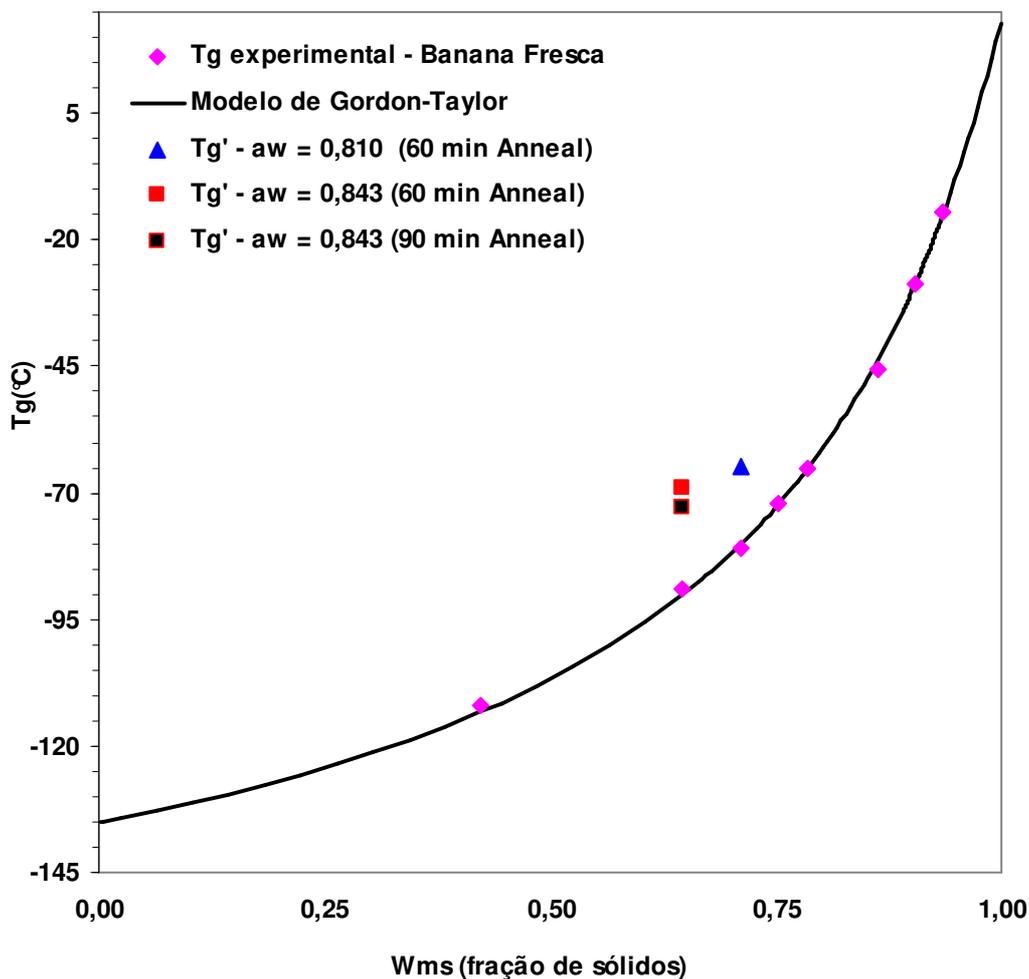


Figura 3.11: Temperatura de transição vítrea experimental e ajustada pelo modelo de Gordon-Taylor para a banana fresca (20°Brix), de origem portuguesa, equilibrada em soluções de sais saturados a 25°C.

Nesse caso, o resultado do ajuste do modelo de Gordon-Taylor foi  $T_{gs} = 23,6^{\circ}\text{C}$  e  $k_{GT} = 4,65$ . A constante  $k_{GT}$  do modelo está na mesma ordem de grandeza dos valores encontrados na literatura para sacarose ( $k_{GT} = 5,42$ ) e glicose ( $k_{GT} = 4,52$ ) (ROOS, 1995) e para caqui liofilizado ( $k_{GT} = 4,77$ ) (SOBRAL *et al.*, 2001), o que vem reforçar a conclusão de Telis e Sobral (1999), de que a  $T_g$  é

bastante afetada pelo efeito plasticizante da água. Esses efeitos plasticizantes foram bem evidentes, pois houve um grande decréscimo na  $T_g$  causado pelo aumento do conteúdo de umidade (Figura 3.11 – para  $W_{ms}$  menor que 0,753).

- Amostras de origem brasileira submetidas à secagem HTST(150°C-15min)/AD  
- Superfície

As amostras foram submetidas à secagem HTST(150°C-15min)/AD e coletadas em diferentes tempos de amostragem (Seção 3.2.3 – Tabela 3.1) para análise no DSC. Os resultados da banana do Brasil serão apresentados somente para as amostras da superfície, uma vez que a  $T_g$  das amostras do meio pode ou não ser realmente uma transição, conforme discutido anteriormente e, além disso, esse valor de  $T_g$  “provável” foi constante com a variação da atividade de água (Tabela 3.7). Para efeitos de cálculo, utilizou-se a  $T_{g2}$  das amostras com  $a_w$  igual a 0,338 e 0,299 (Tabela 3.8), uma vez que relatos da literatura (KATEKAWA, 2006), dizem que para a secagem convectiva apenas o maior valor é significativo, o que se aplica também às amostras deste trabalho.

Conforme explicado na Seção 3.2.3, o conteúdo de umidade das amostras de origem brasileira não foi determinado para as fatias retiradas do meio e da superfície separadamente, mas sim para a amostra como um todo. Assim, a dificuldade na aplicação do modelo de Gordon-Taylor se deu justamente por esta questão. Como o modelo é escrito em função de  $W_{ms}$  e  $W_{mw}$ , que são as frações mássicas do sólido e da água, a sua aplicação para as amostras com  $0,338 < a_w < 0,948$ , poderia fornecer um ajuste não confiável aos dados experimentais, uma vez que os conteúdos de umidade determinados não eram das amostras da superfície ( $X_f$ , Tabela 3.8).

Por outro lado, a amostra coletada no ponto final da secagem, ou seja, na etapa AD – 6ª hora de secagem, foi a única amostra a ter seu conteúdo de umidade realmente determinado, pois não foi possível a separação entre superfície e meio neste ponto de amostragem, justamente pelo fato das amostras

estarem muito secas e quebradiças na tentativa do corte ( $X_f = 0,06$  (bs) – Tabela 3.8). Neste caso, estas foram trituradas num conjunto de almofariz e pistilo e homogeneizadas para análise no DSC.

Com base nessas colocações, partiu-se para algumas tentativas:

- a) Considerando o conteúdo de umidade da amostra como um todo como sendo o conteúdo de umidade das amostras da superfície, calcularam-se as frações mássicas para cada ponto de amostragem a partir deste conteúdo de umidade. No momento de aplicar o modelo, usaram-se essas frações mássicas  $W_{ms}$  e  $W_{mw}$  calculadas para cada ponto de amostragem. O resultado do ajuste do modelo de Gordon-Taylor foi:  $T_{gs} = 27,9^{\circ}\text{C}$  e  $k_{GT} = 0,41$ , com o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 0,738 e  $\text{SQR} = 1042,37$ ;
- b) Calculou-se o parâmetro  $k_{GT}$  do modelo de Gordon-Taylor para a amostra mais seca (amostra coletada etapa AD – 6<sup>a</sup> hora de secagem;  $a_w = 0,229$ ), usando  $T_{gs}$  igual a  $T_g$  experimental da amostra mais seca ( $T_{gs} = 38,7^{\circ}\text{C}$ ),  $W_{ms}$  igual a fração mássica da amostra mais seca ( $W_{ms} = 0,93$ ), com a fração mássica da água correspondente ( $W_{mw}$ ) igual a 0,07, todos esses valores fixos na equação 3.1. A  $T_g$  da equação foi a determinada experimentalmente para cada ponto de amostragem. O resultado do ajuste do modelo de Gordon-Taylor forneceu o parâmetro  $k_{GT} = 3,8$ , com a  $\text{SQR}$  igual a 3982,61, porém não forneceu o coeficiente de determinação.
- c) Com o valor de  $k_{GT}$  calculado em (b) para a amostra mais seca, com os demais dados experimentais de  $T_g$  das amostras da superfície ( $0,338 < a_w < 0,948$ ) (Tabela 3.8) e  $T_{gs} = 38,7^{\circ}\text{C}$ , estimou-se as frações mássicas  $W_{ms}$  e  $W_{mw}$ . O resultado deste novo ajuste do modelo de Gordon-Taylor foi:  $W_{ms} = 0,51$  e  $W_{mw} = 0,04$ , porém este ajuste não forneceu  $R^2$  e a  $\text{SQR}$  foi igual a 3982,61.

Com relação ao que foi feito em (a), apesar do valor de  $T_{gs} = 27,9^{\circ}\text{C}$  estar próximo ao valor da amostra mais seca ( $37,8^{\circ}\text{C}$ ) deste trabalho, o valor de  $k_{GT} = 0,41$  foi inferior aos encontrados na literatura para outras frutas. Além disso, o valor de SQR igual a 1042,37 é muito alto, o que invalida o ajuste obtido. Isso mostra que a consideração de se usar o conteúdo de umidade da amostra como um todo como sendo o conteúdo de umidade das amostras da superfície não é correta, a não ser para a amostra coletada no ponto final da secagem, ou seja, na etapa AD – 6ª hora de secagem, que realmente teve seu conteúdo de umidade determinado.

A hipótese (b) levou em consideração as frações mássicas como sendo a do sólido e da água da amostra mais seca coletada na etapa AD – 6ª hora de secagem. Porém, apesar do modelo ter fornecido o parâmetro  $k_{GT}$ , o valor da SQR foi muito elevado (igual a 3982,61) e o ajuste dos dados experimentais não forneceu um coeficiente de determinação para o modelo, invalidando o mesmo. Isso aconteceu porque foram utilizadas as frações mássicas  $W_{ms}$  e  $W_{mw}$  como sendo as frações mássicas do sólido e da água do produto bem seco e utilizou-se esses valores fixos na equação 3.1, consideração que não poderia ter sido feita, uma vez que a própria equação do modelo diz que  $W_{ms}$  e  $W_{mw}$  variam de acordo com seu respectivo valor de  $T_g$  experimental.

A hipótese (c) também não foi adequada, uma vez que já partiu de valores obtidos num ajuste com um alto valor de SQR e sem coeficiente de determinação. Assim, apesar de fornecer os parâmetros  $W_{ms}$  e  $W_{mw}$ , este ajuste teve um valor da SQR muito elevado (3982,61) e não forneceu um coeficiente de determinação para o modelo, invalidando o mesmo.

Com base nestes resultados, verificou-se que o ajuste de Gordon-Taylor não foi possível para as amostras secas de origem brasileira.

Por outro lado, Roos (1993) encontrou uma relação de dependência linear do parâmetro  $k_{GT}$  com a  $T_g$  de vários açúcares ao graficar os valores de  $k_{GT}$  encontrados pela equação de Gordon-Taylor para vários destes componentes. O

autor encontrou a relação  $k_{GT} = 0,0293T_g + 3,61$  ( $R^2 = 0,959$ ) e usou esta equação linear para estimar valores de  $k_{GT}$  para muitas soluções, como frutose, glicose, maltose, entre outras. Com base nessa relação de dependência linear do parâmetro  $k_{GT}$  com a  $T_g$  encontrada por Roos (1993), del Valle *et al.* (1998b) estimaram a constante  $k_{GT}$  de amostras de maçã desidratadas osmoticamente, usando o valor da  $T_{gs}$  no lugar da  $T_g$  na equação linear apresentada, e encontraram o valor de  $k_{GT} = 3,82$ . Assim, como última alternativa de se estimar o valor de  $k_{GT}$  para as amostras de banana deste trabalho, partiu-se da mesma consideração feita por del Valle *et al.* (1998b) e se utilizou  $T_{gs}$  igual a  $T_g$  na equação linear  $k_{GT} = 0,0293T_g + 3,61$ . Neste caso, sendo  $T_{gs}$  igual a  $38,7^\circ\text{C}$ , o valor encontrado de  $k_{GT}$  foi igual a  $4,75$ . Este valor está próximo aos encontrados na literatura utilizando o modelo de Gordon-Taylor para caqui liofilizado ( $k_{GT} = 4,77$ ) (SOBRAL *et al.*, 2001), morangos e cebola liofilizados ( $k_{GT} = 4,4$  e  $4,5$ , respectivamente) (SÁ, 1997). Por fim, a consideração de se usar a  $T_{gs}$  igual a  $T_g$  experimental da amostra mais seca tem sua aplicabilidade, assim como a utilização da relação linear  $k_{GT}$  versus  $T_g$ , nas condições de ensaio aqui estudadas.

### **Variação da temperatura de transição vítrea com a atividade de água**

Um dos primeiros pesquisadores a estabelecerem uma relação entre a atividade de água e a temperatura de transição vítrea foi Roos (1987) ao estudar o efeito da água no estado físico de morangos liofilizados. O autor observou uma correlação linear entre a  $T_g$  e  $a_w$ , aplicável a uma faixa de  $a_w$  de  $0,10$  a  $0,80$ . Fora dessa faixa, a relação  $T_g$  versus  $a_w$  segue uma forma sigmoideal.

A equação 3.4 apresenta esta relação linear entre a  $T_g$  e  $a_w$ , na qual A e B são parâmetros empíricos.

$$T_g = A + B.a_w \quad (3.4)$$

Os resultados para as amostras de origem portuguesa estão apresentados na Figura 3.12. Os valores de  $T_g$  utilizados foram todos os obtidos sem o processo de *annealing*.

A Figura 3.13 apresenta os resultados para as amostras do Brasil. Para os cálculos, utilizou-se a  $T_{g2}$  das amostras com  $a_w$  igual a 0,338 e 0,299 (Tabela 3.8).

Nas Figuras 3.12 e 3.13, os pontos representam os dados experimentais e a linha o ajuste da equação. A Tabela 3.9 apresenta os parâmetros da equação 3.4 para as amostras analisadas.

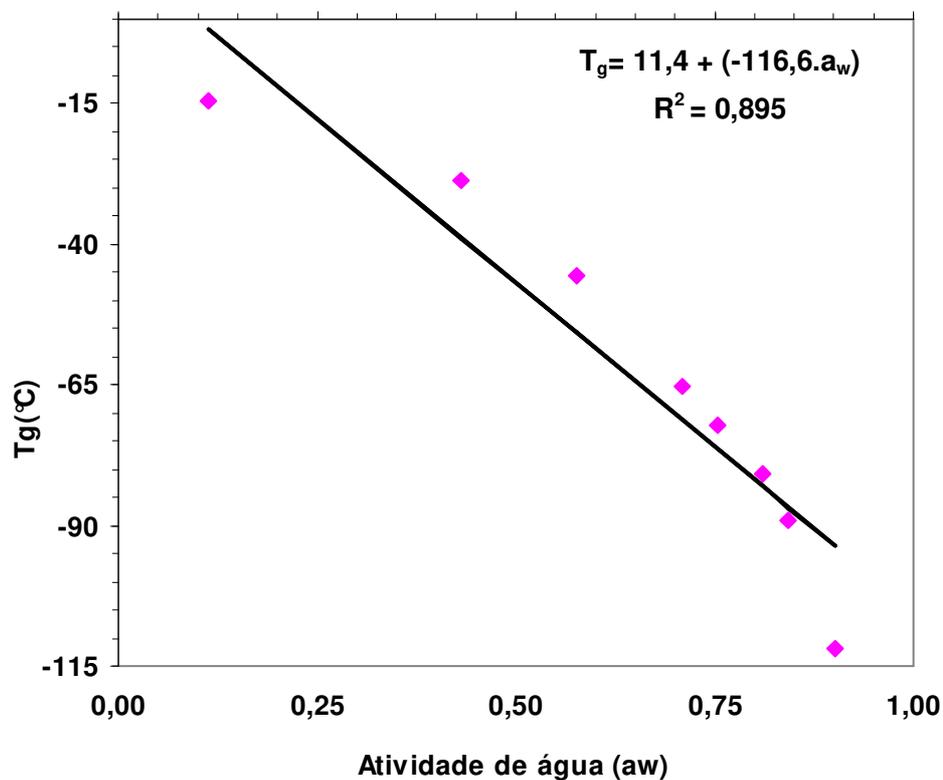


Figura 3.12: Variação da temperatura de transição vítrea com a atividade de água para a banana fresca (20°Brix), de origem portuguesa, equilibrada em soluções de sais saturados a 25°C.

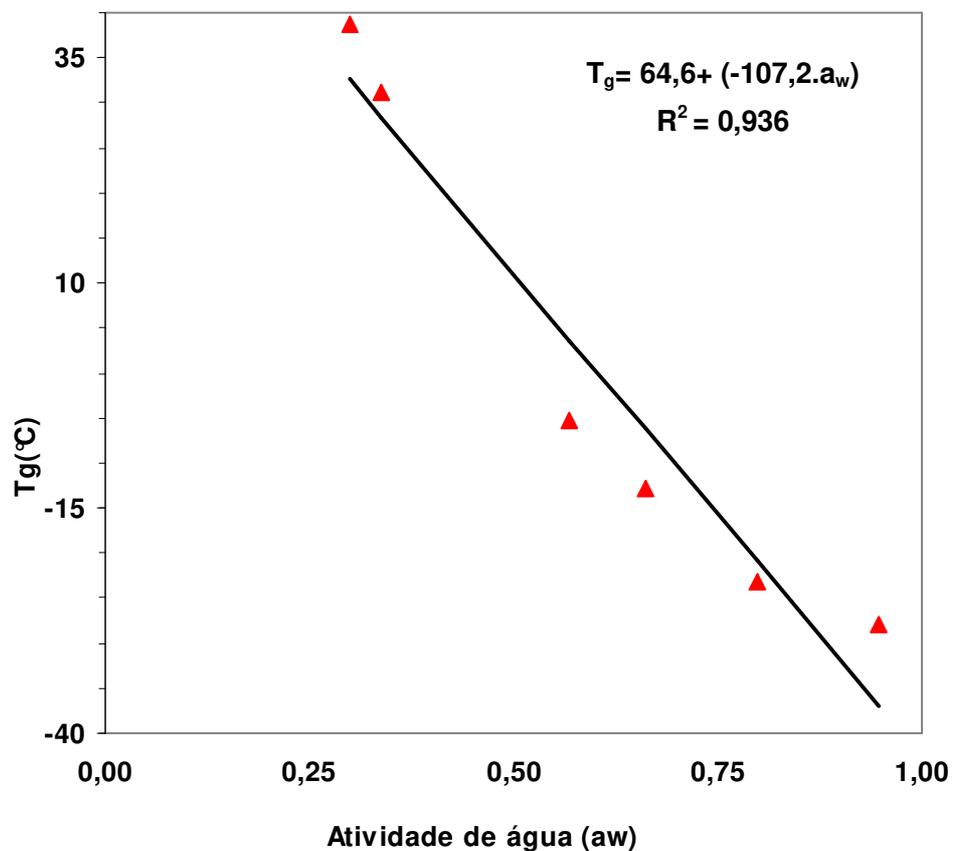


Figura 3.13: Variação da temperatura de transição vítrea com a atividade de água para a banana de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD – Superfície.

Tabela 3.9: Parâmetros da equação 3.4,  $T_g$  versus  $a_w$ , para as amostras de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR)

Amostra	Parâmetros da equação 3.4		$R^2$
	A	B	
Fruta fresca (20°Brix) - PT	11,4	-116,6	0,895
HTST(150°C-15min)/AD) <sup>1</sup> - Superfície - BR	64,6	-107,2	0,936

<sup>1</sup>HTST = pulso de secagem a alta temperatura e curto tempo; AD = etapa de secagem convencional

A Figura 3.12 (amostras de origem portuguesa) mostra que  $a_w$  é linearmente dependente da  $T_g$  somente para os valores entre 0,432 e 0,843, fato comprovado pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ) que foi inferior a 0,90, mostrando que este ajuste linear não se aplicou a toda faixa de  $a_w$  indicada na literatura (de 0,10 a 0,80) (ROOS, 1995). Fora desta faixa (0,432 a 0,843), a relação foi não-linear e pareceu seguir uma tendência à forma sigmoidal somente para  $a_w$  acima de 0,843. Abaixo de 0,432 a sigmóide não se apresentou. A maneira de melhorar este ajuste seria verificar se existe uma relação linear abaixo de  $a_w = 0,432$ , ou seja, seria necessário trabalhar com amostras que abrangessem uma maior faixa de  $a_w$  inferior a esse valor, uma vez que a faixa de valores de atividade de água estudada não foi tão extensa (0,432 e logo em seguida 0,113). O mesmo fenômeno foi observado por Sá (1997) em amostras de uva e compota de pêssego, na qual a linearidade se apresentou numa faixa um pouco mais estreita de  $a_w$  (entre 0,30 e 0,80) e também não apresentou o formato sigmoidal característico no início e final da curva. Baroni (2004) também encontrou uma relação não-linear entre  $a_w$  e  $T_g$  em tomates osmoticamente desidratados com solução de NaCl a 10%. Segundo a autora, isto provavelmente ocorreu devido à grande fração de cristais de NaCl presente na amostra quando comparado com a fração amorfa, que favoreceria uma curva sigmoidal.

As amostras de origem brasileira (Figura 3.13) apresentaram um melhor ajuste desta linearização ( $R^2 = 0,936$ ) para valores de  $a_w$  entre 0,338 e 0,798. Além disso, a curva parece apresentar um formato sigmóide, conforme relata a literatura (ROOS, 1995). Sá (1997) observou o mesmo comportamento característico em amostras de cebola e morango liofilizados e Baroni (2004) em amostras de tomate fresco e osmoticamente desidratado.

Segundo Roos (1995), o declive da parte linear da curva parece ser dependente da temperatura e, por conseqüência, um decréscimo da temperatura aumenta a porção linear e diminui o declive. Isso acontece devido ao aumento da adsorção da água que ocorre a baixas temperaturas. Ainda segundo o autor, a predição da  $T_g$  a partir dessa relação linear entre  $T_g$  e  $a_w$  permite um método

rápido e bastante confiável para localizar a  $T_g$  de materiais armazenados sob várias condições (com conteúdos de umidade baixo ou intermediário), antes que uma verificação experimental da  $T_g$  seja obtida. Tal predição é necessária e importante na seleção da faixa de temperatura a ser usada em trabalhos analíticos e na localização da  $T_g$  para materiais com vários conteúdos de água, pois possibilita fazer uma escolha adequada de embalagem e armazenamento da fruta.

### **Determinação do mínimo conteúdo de água não congelável - $X_g'$**

A quantidade de água que permanece na matriz amorfa, conhecida como “água não-congelada”, diminui com o *annealing*. Assim, ao fim do tempo de *annealing* necessário para máxima concentração do soluto na matriz amorfa, a entalpia de fusão obtida corresponde à máxima quantidade de água que pode ser congelável (água que cristalizou). Esta fração de água não-congelável, denominada aqui por  $X_g'$ , pode ser determinada pela entalpia de fusão dos cristais para amostras que possuam conteúdos de umidade diferentes. Segundo Roos e Karel (1991), esta relação da entalpia de fusão com o conteúdo de umidade pode ser escrita a partir da relação linear apresentada na equação 3.5 a seguir, sendo que a extrapolação desta equação para valores de entalpia de fusão igual a zero permite o cálculo do conteúdo de água não-congelada ( $X_g'$ ) da matriz maximamente concentrada.

$$\Delta H_m = C + D \cdot X_w \quad (3.5)$$

As amostras frescas de banana de origem portuguesa (20°Brix) que apresentaram pico de entalpia de fusão foram as de  $a_w$  iguais a 0,902, 0,843 e 0,810 (Figuras 3.7 e 3.8). No caso das amostras com  $a_w$  igual a 0,843 e 0,810, os valores de  $\Delta H_m$  utilizados foram os obtidos depois do processo de *annealing* (Tabela 3.6).

O ajuste da equação 3.5 para as amostras de origem portuguesa ficou como mostra a equação 3.6 ( $R^2 = 0,998$ ):

$$\Delta H_m = 12,5 + (-46,2) \cdot X_w \quad (3.6)$$

Extrapolando a equação 3.6 para um valor de entalpia igual a zero, obteve-se  $X_g' = 27\%$  (ou 0,27, em base seca). Esse valor ficou próximo aos valores para uva (20,2%) e compota de pêssago (22,4%) encontrados por Sá (1997), e para tomate fresco (20,8%) e osmoticamente desidratado (19,8%) estudados por Baroni (2004).

O significado de  $X_g'$  é de que existe um conteúdo de umidade não-congelável, para o qual  $\Delta H_m$  é igual a zero, e que não é observável à fusão do gelo. Segundo Sá (1997), esse ponto em que toda água existente se encontra no estado amorfo pode ser considerado o mínimo conteúdo de água não-congelada ( $X_g'$ ) da matriz maximamente concentrada, com seu correspondente valor de  $T_g'$  obtido pela equação de Gordon-Taylor. Entretanto, alguns autores não concordam com a determinação de  $X_g'$  por esta metodologia, sendo preferível a construção do diagrama de estado para um resultado mais confiável (SOBRAL *et al.*, 2001; BARONI, 2004).

### 3.4 Conclusões

Em geral, a umidade de equilíbrio obtida por perda de umidade (processo de dessorção) foi maior do que aquela obtida por adsorção. As isotermas de sorção determinadas a 25°C para as amostras de origem portuguesa (banana fresca com 20°Brix e 72,4% de umidade inicial (bu) – processo de dessorção) apresentaram valores elevados de umidade de equilíbrio para altas atividades de água ( $a_w = 0,973 - X_e > 75\%$ ), o que não ocorreu para  $a_w$  intermediárias e mais baixas ( $a_w \leq 0,753 - X_e < 25\%$ ). Já as amostras de origem portuguesa (HTST(150°C-15min)/AD - PT, com 6% de umidade (bu)) e brasileira (HTST(130°C-30min)/AD - BR e HTST(150°C-15min)/AD - BR com 3,5% e 5,5% de umidade (bu), respectivamente), correspondentes a um processo de adsorção, apresentaram valores de umidade de equilíbrio de intermediários a baixos (a

25°C), mesmo para as amostras equilibradas em  $a_w$  altas ( $a_w = 0,973$   $X_e < 60\%$  (bu)). Esses resultados comprovam que a banana é um alimento altamente higroscópico e suas condições de armazenagem devem ser bem estudadas.

Os dados experimentais obtidos pelas isotermas de sorção para as amostras frescas de origem portuguesa foram bem ajustados pelos modelos de BET e GAB, fornecendo um valor de  $X_{bm} = 0,081$  e  $X_{gm} = 0,080$ , valores praticamente iguais e que, segundo a literatura, indicariam a máxima estabilidade do alimento. Já as amostras de origem portuguesa e brasileira submetidas à secagem HTST/AD e equilibradas em diferentes sais obtiveram um bom ajuste somente para o modelo de GAB, com  $X_{gm}$  igual a 0,046 (HTST(150°C-12min)/AD - PT), 0,071 (HTST(130°C-30min)/AD - BR) e 0,072 (HTS T(150°C-15min)/AD - BR), valores indicativos que sua máxima estabilidade se daria num conteúdo de umidade inferior ao apresentado pelas amostras frescas de origem portuguesa.

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) mostrou ser um método efetivo para a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) das amostras de banana, de ambas as origens, que apresentam uma estrutura semelhante. Os valores elevados de umidade de equilíbrio para altas atividades de água das amostras de origem portuguesa (dados experimentais das isotermas de sorção) resultaram em valores de  $T_g$  bastante baixos e fortemente influenciados (grande decréscimo) pelo aumento do conteúdo de umidade, comprovando o efeito plasticizante da água presente na matriz amorfa. As amostras com  $a_w$  entre 0,810 e 0,843 apresentaram um pico de cristalização, característico da cristalização da água que fica imobilizada na matriz sólida amorfa devido ao processo de rápido resfriamento. Nesse caso, foi possível obter experimentalmente a temperatura da matriz sólida maximamente concentrada ( $T_g'$ ) pelo processo de *annealing* empregado para eliminar esse pico de cristalização. Entretanto, o tempo de *annealing* empregado não foi suficiente para a eliminação total deste pico. Além disso, a relação linear dada pela entalpia de fusão com o conteúdo de umidade permitiu calcular, para esses dados, o ponto em que toda água existente se

encontra no estado amorfo e que pode ser considerado o mínimo conteúdo de água não-congelável ( $X_g' = 27\%$ ) da matriz maximamente concentrada.

A banana de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD e coletadas na parte interna da fruta (meio) apresentaram, à exceção da amostra com  $a_w$  igual a 0,469, um pico de fusão correspondente ao conteúdo de água e que foi diminuindo à medida que a secagem acontecia (à medida que diminuía o conteúdo de umidade das amostras). Além disso, todas as amostras apresentaram um evento térmico semelhante a uma  $T_g$  entre -30°C e -23°C. Entretanto, devido aos dados de  $T_g$  de banana encontrados na literatura, não foi possível afirmar a existência dessa transição térmica nesta faixa de temperatura, nas condições de ensaio empregadas. Já as amostras da superfície, com exceção daquela com maior  $a_w$  (0,948), não apresentaram pico de fusão. Por outro lado, todas apresentaram temperaturas de transição vítrea que decresceram com o aumento do conteúdo de umidade, comprovando o efeito plasticizante da água, sendo que a amostra mais seca ( $a_w$  igual a 0,299 – coletada na etapa AD na 6ª hora de secagem) apresentou  $T_g$  igual a 38,7°C, próximo a valores encontrados por outros autores para a banana seca.

Os termogramas das amostras de origem brasileira submetidas à secagem HTST(150°C-15min)/AD mostraram, para as duas amostras mais secas coletadas na superfície ( $a_w$  igual a 0,338 e 0,299) e para a amostra mais seca coletada do meio ( $a_w$  igual a 0,469), a existência de duas temperaturas de transição vítrea, que pode ocorrer porque as frutas, em geral, são compostas por mais de uma fase.

O modelo de Gordon-Taylor permitiu uma boa previsão da dependência da  $T_g$  com o conteúdo de umidade para as amostras de banana fresca de origem portuguesa. O parâmetro  $k_{GT}$  calculado pela equação foi bastante similar aos encontrados na literatura para outras frutas e para açúcares, confirmando o efeito plasticizante da água. Além disso, foi possível observar que os valores de  $T_g'$  determinados experimentalmente foram mais altos que os estimados pelo modelo.

A aplicação do modelo de Gordon-Taylor para as amostras coletadas durante o processo HTST(150°C-15min)/AD – Superfície e não foi possível, uma vez que não se tinha determinado o conteúdo de umidade das amostras do meio e da superfície em separado, somente da amostra toda, o que trouxe erros significativos ao ajuste. Por outro lado, ao utilizar-se uma relação linear, encontrada na literatura, do parâmetro  $k_{GT}$  do modelo de Gordon-Taylor com a temperatura de transição vítrea, o valor do parâmetro  $k_{GT}$  (igual a 4,75) do modelo ficou de acordo com o encontrado em outros estudos com alimentos.

Uma dependência linear entre a  $T_g$  e  $a_w$  permite estimar  $T_g$  numa faixa de  $a_w$  que vai de 0,10 a 0,80. Neste caso, as amostras frescas de origem portuguesa apresentaram uma linearidade somente para a faixa de  $a_w$  entre 0,432 e 0,843, enquanto que as amostras de origem brasileira (HTST(150°C-15min)/AD – Superfície) apresentaram melhor ajuste para uma faixa entre 0,338 e 0,798. Em ambos os casos seria necessário trabalhar com pontos amostrais em faixas de  $a_w$  mais amplas, como as usadas nas isotermas de sorção, o que melhoraria esta predição indireta da  $T_g$  com a determinação da atividade de água.



## Capítulo 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### Comparação entre os resultados das propriedades físicas, isothermas de sorção e transições térmicas

Os resultados das isothermas de sorção forneceram o ponto de equilíbrio final do produto que auxiliará numa previsão da estabilidade do alimento. Os dados experimentais para as amostras secas pelo processo HTST/AD tiveram um bom ajuste ao modelo de GAB para toda faixa de valores de atividade de água estudados ( $a_w$  entre 0,113 e 0,973). Segundo a literatura (ROOS, 1995), o valor numérico para a monocamada obtido pelo modelo pode ser usado para prever os efeitos do conteúdo de água sobre a atividade de água. Nesse caso, todas as amostras secas apresentaram um valor para a monocamada semelhante, entre 4% e 7%, significando que um aumento nesse conteúdo de água resultará numa rápida deterioração do alimento, uma vez que as taxas de reação aumentam em conteúdos de água intermediários. Por outro lado, o valor da constante  $C_g$  obtido pelo modelo para as amostras secas de Portugal foi bem maior que o valor apresentado pelas amostras brasileiras, o que poderia ser explicado pela granulometria das amostras, uma vez que materiais com análise granulométrica mais fina apresentariam maior superfície de contato e, em consequência, maior número de sítios ativos. Entretanto, esta hipótese não foi verificada neste trabalho. Porém, ao se observar os resultados de porosidade obtidos na primeira parte deste trabalho, as amostras de Portugal apresentaram valores finais de porosidade, como um incremento, igual a 54% para a condição HTST(150°C-12min)/AD, enquanto que as amostras do Brasil chegaram a 57,5% para HTST(150°C-15min)/AD. Considerando que a porosidade inicial das amostras de origem portuguesa e brasileira foi de 10% e 19%, respectivamente, pode-se concluir que a porosidade alcançada ao fim de todo o processo de secagem foi semelhante para as duas origens. Uma vez que o valor da constante  $C_g$  é função das propriedades físicas do material (PELEG, 1993; RIGANAKOS *et al.*, 1994), produtos com maior porosidade apresentam maior superfície de contato. Assim,

era de se esperar que o valor da constante  $C_g$  fosse similar para as duas origens, uma vez que os valores de porosidade alcançados foram semelhantes. Entretanto, produtos com porosidade semelhantes podem apresentar diferenças na quantidade de microporos; logo, um material com maior quantidade de microporos terá uma maior área superficial e, conseqüentemente, apresentará um maior valor da constante  $C_g$ . Além disso, as diferenças na composição química das frutas poderiam ser um dos motivos para esta diferença nos valores da constante  $C_g$ ; porém, como as amostras de Portugal não foram caracterizadas, não foi possível verificar esta hipótese. Por outro lado, vale lembrar que a medida do volume de partícula ( $V_p$ ), utilizado no cálculo da porosidade, foi feito por metodologias diferentes para as duas origens e os valores de porosidade, para alguns pontos amostrais, pode estar comprometido para a etapa realizada no Brasil. Dessa maneira, a diferença nos valores da constante  $C_g$  pode ter acontecido por algum destes motivos apresentados.

De acordo com Karathanos *et al.* (1996), a remoção de água de um alimento poroso causa não só o encolhimento, mas também a ampliação dos canais intercelulares, principalmente nos últimos estágios da secagem. Os autores afirmam que quando o sólido se torna suficientemente seco, a viscosidade da matriz aumenta consideravelmente e os poros formados não colapsam tão facilmente como no início do processo. Isso significa que alimentos com baixo conteúdo de umidade podem ser vistos como “soluções sólidas”, cujos componentes foram “congelados” num estado vítreo, resultante da remoção da água. Um aumento do conteúdo de água causa uma queda acentuada na temperatura de transição vítrea do mesmo, cujas conseqüências são vistas nas mudanças físico-químicas do produto, como na perda da crocância, baixa estabilidade e colapso (ROOS, 1995). No caso das amostras de origem brasileira submetidas à secagem HTST(150°C-15min)/AD e coletadas na superfície, a perda da estrutura, assim como as mudanças no grau de encolhimento, estiveram bem relacionadas aos valores de  $T_g$  determinados ao longo do processo de secagem. Assim sendo, apesar do conteúdo de umidade das amostras de origem brasileira não ter sido determinado para as fatias retiradas do meio e da superfície

separadamente, mas sim para a amostra como um todo durante as determinações de  $T_g$ , pode-se compreender melhor as mudanças estruturais durante o processo HTST/AD se os fenômenos de encolhimento, porosidade e transição vítrea forem explicados juntos. Na primeira parte deste trabalho foi visto que no início do pulso HTST (6 minutos) o volume diminuiu uniformemente enquanto a porosidade manteve-se praticamente constante e igual ao valor inicial. Este decréscimo inicial do volume aconteceu devido ao encolhimento da amostra, fenômeno diretamente relacionado à  $T_g$  que, neste início de secagem, manteve-se baixa na ordem de  $-30^\circ\text{C}$  para as amostras da superfície, devido ao alto conteúdo de umidade da amostra toda (65% de umidade (bu)). Neste ponto, a viscosidade do material sólido não foi suficiente para suportar sua estrutura, promovendo o encolhimento do alimento. Com 15 minutos de secagem, ainda sob a aplicação do pulso HTST, o processo do *puffing* começou a ocorrer, promovendo a vaporização de água dentro da fruta devido à alta temperatura aplicada. Neste ponto, a  $T_g$  da superfície das amostras ainda era baixa (na ordem de  $-20^\circ\text{C}$ ), mas com o efeito do *puffing* iniciou-se a formação de poros e de uma fina casca na superfície externa que começou a suportar a estrutura do sólido, promovendo o aumento do volume da amostra. Este aumento na  $T_g$  das amostras da superfície, de  $-30^\circ\text{C}$  para  $-20^\circ\text{C}$ , foi devido à queda do conteúdo de umidade da fruta, de 65% para 51%, dos 6 minutos aos 15 minutos no pulso HTST. O efeito do *puffing* terminou ao final do pulso HTST, logo que teve início o período de resfriamento (aos 16 minutos de secagem). Durante este período, que foi dos 16 minutos até os 66 minutos de processo, com uma controlada e sucessiva queda da temperatura do pulso a  $150^\circ\text{C}$  para a temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , a porosidade continuou aumentando, mas não houve mais um aumento do volume. Neste período, a  $T_g$  das amostras da superfície aumentou pouco, de  $-13^\circ\text{C}$  para  $-5^\circ\text{C}$ , apesar do acentuado decréscimo no conteúdo de umidade (de 51% para 17%). A partir do início da secagem na etapa a  $70^\circ\text{C}$  ocorreu o desenvolvimento completo da casca externa, que ofereceu resistência ao encolhimento nos últimos estágios da secagem, mas não o suficiente para impedir um ligeiro decréscimo no volume final. Do início da etapa AD até o final da secagem (dos 67 minutos até os 425 minutos de secagem a

70°C) a  $T_g$  das amostras da superfície aumentou rapidamente de -5 °C para 38,7°C, ao fim de 6 horas de secagem, com o conteúdo de umidade caindo de 17% para 5,5%. Esse pequeno encolhimento no final da secagem aconteceu porque a temperatura do produto durante a secagem estava acima da  $T_g$  (BHANDARI; HOWES, 1999). Ao se retirar a amostra do secador no término da secagem, a temperatura da mesma baixou para a temperatura ambiente, 25°C, ficando abaixo da sua  $T_g$  (38,7°C), o que garantiu a estabilidade do produto, mantendo a estrutura e a característica de crocância, esta última analisada em estudos anteriores (HOFSETZ, 2003). Todas essas mudanças físicas e estruturais provocadas pela  $T_g$  foram comprovadas nas análises de imagem da estrutura das amostras de banana feitas na primeira parte deste trabalho.

## Capítulo 5 CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1 Conclusões gerais

As mudanças nas propriedades físicas (volume e porosidade), no decorrer do processo de secagem, tanto para as amostras secas de banana de origem portuguesa, quanto para as amostras secas de origem brasileira, foram diretamente afetadas pelo efeito do *puffing* no pulso HTST. Todas as amostras alcançaram valores de porosidade elevados e baixo grau de encolhimento, sendo que quanto maior a temperatura de pulso HTST, mais significativas foram essas características de alta porosidade e mínimo encolhimento. Essas mudanças foram claramente observadas e comprovadas através de microscopia ótica. Além disso, as maiores temperaturas de pulso HTST resultaram num tempo total de secagem reduzido quando comparado com outros processos de secagem.

As amostras de Portugal submetidas somente a uma secagem convencional a 70°C (ADP), sem o pulso HTST, apresentaram elevado grau de encolhimento e um aumento de porosidade pequeno, quando comparadas com as amostras com pulso HTST. Essas características de porosidade e encolhimento foram facilmente visualizadas na análise da estrutura através da microscopia ótica.

O melhor ajuste matemático à cinética de secagem foi obtido pelo modelo de Page para todas amostras, com e sem pulso HTST, com os parâmetros obtidos na cinética de secagem semelhantes para todas as amostras submetidas ao processo HTST/AD (Portugal e Brasil).

As isotermas de sorção das amostras frescas (20°Brix) e das amostras secas pelo processo HTST/AD, origens portuguesa e brasileira, comprovaram que a banana é um alimento altamente higroscópico, uma vez que os valores de

umidade de equilíbrio foram mais altos para altas atividades de água, principalmente para o processo de dessecção (amostras frescas de Portugal).

Os dados experimentais das isotermas de sorção de todas as amostras tiveram um bom ajuste ao modelo de GAB, o que era esperado, uma vez que este modelo é o mais aplicado a alimentos com uma ampla faixa de  $a_w$ . Por outro lado, os dados experimentais das amostras frescas também tiveram um bom ajuste pelo modelo de BET, apesar da limitação do modelo para maiores valores de  $a_w$  (acima de 0,50).

Os valores da umidade correspondente à monocamada obtidos pelos modelos de BET e GAB para todas as amostras foram na ordem de 3% a 8% (bs), e de 4,6% a 8% (bs), respectivamente, e podem ser usados como um valor de umidade crítica para manter a estabilidade da banana durante o armazenamento.

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) determinou, com reprodutibilidade, a temperatura de transição vítrea de amostras previamente equilibradas em atmosferas com diferentes umidades relativas (amostras frescas – banana de origem portuguesa), assim como de amostras retiradas ao longo de diferentes tempos de secagem e imediatamente colocadas para análise da  $T_g$  (amostras do meio e da superfície submetidas ao processo HTST/AD, banana de origem brasileira). Os resultados mostraram menores valores de  $T_g$  para amostras com maior conteúdo de umidade, comprovando o efeito plasticizante da água. No caso das amostras de origem brasileira, não se chegou a resultados conclusivos sobre a existência ou não da  $T_g$  para as amostras coletadas do meio, enquanto que as amostras da superfície apresentaram um aumento do valor da  $T_g$  à medida que o processo de secagem ocorria, com a conseqüente diminuição do conteúdo de umidade do material. Além disso, verificou-se ser possível, através da técnica do *annealing* isotérmico, determinar a temperatura de transição vítrea da matriz sólida maximamente concentrada para as amostras frescas de origem portuguesa.

O modelo de Gordon-Taylor teve um bom ajuste aos resultados experimentais de  $T_g$  das amostras de banana fresca de origem portuguesa, o que não ocorreu para as amostras secas de origem brasileira, uma vez que o conteúdo de umidade das amostras não foi determinado em separado para as amostras do meio e da superfície, somente para a amostra toda. Porém, uma relação linear, encontrada na literatura, do parâmetro  $k_{GT}$  do modelo com a  $T_g$  forneceu resultado semelhante aos encontrados em outros trabalhos com alimentos.

Por fim, uma dependência linear entre a  $T_g$  e  $a_w$  foi verificada para as amostras frescas de origem portuguesa, resultado esse que permitirá localizar a  $T_g$  da banana armazenada sob várias condições (com conteúdos de umidade baixo ou intermediário), antes que uma verificação experimental da  $T_g$  seja obtida.

Com base em todas essas considerações, pode-se concluir que o conhecimento das mudanças nas propriedades físicas (volume, porosidade e estrutura), da temperatura de transição vítrea e conteúdo de água de alimentos amorfos no decorrer da secagem fornecem, juntos, um importante conjunto de informações para a determinação das condições de processo para produção de banana crocante que, somadas às informações das isotermas de sorção, ajudarão na caracterização do produto e na previsão de sua estabilidade.

## **5.2 Sugestões para trabalhos futuros**

- Fazer uma análise quantitativa e descritiva da estrutura das amostras desidratadas, no decorrer de toda a secagem, de maneira a avaliar as mudanças de volume e porosidade através de parâmetros geométricos, como a área, perímetro e diâmetro equivalente.
- Analisar o perfil das transformações de amido e açúcares durante a secagem, de maneira a determinar quais processos de degradação térmica estão ocorrendo, principalmente as reações de Maillard e caramelização. Estas informações poderão ser úteis para conhecimento das faixas de

temperatura adequadas à secagem de banana de maneira a obter um produto final de alta qualidade (boa retenção de aroma, cor, nutrientes).

- Fazer uma análise quantitativa das imagens das amostras de banana obtidas por microscopia ótica, de maneira a avaliar a estrutura da fruta através de resultados na forma de dados numéricos que permitam uma análise estatística.
- Determinar a temperatura de transição vítrea para mais pontos de secagem, medindo o conteúdo de umidade das amostras que estão sendo submetidas às análises no DSC. Essa varredura do comportamento da  $T_g$  durante o processo de secagem, mediante os dados de umidade das amostras, permitirão a construção de diagramas de estado que serão úteis na caracterização do estado físico de alimentos em várias temperaturas e conteúdos de água. Este diagrama irá servir para a seleção das condições de armazenamento de alimentos com conteúdos de umidade baixo ou intermediário.
- Como não existem muitos estudos na literatura sobre o efeito da porosidade na temperatura de transição vítrea de alimentos porosos, uma análise dessa relação seria de grande valia para o conhecimento da temperatura de transição vítrea desses alimentos trazendo, por consequência, mais informações para o processamento e posterior armazenamento do produto.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABLETT, S.; IZZARD, M.J.; LILLFORD, P.J. Differential scanning calorimetric study of frozen sucrose and glycerol solutions. **Journal of Chemical Society: Faraday Transactions**, 88: 789-794, 1992.
- ACHANTA, S.; OKOS, M.R. Predicting the quality of dehydrated foods and biopolymers-research needs and opportunities. **Drying Technology**, 14(6): 1329-1368, 1996.
- AGUILERA, J.M.; STANLEY, D.S. **Microstructural principles of food processing & engineering**. 1. ed. Elsevier Science Publishers, New York (USA), 1990, p.115-125/301-320.
- AGUILERA, J. M.; LEVI, G.; KAREL, M. Effect of water content on the glass transition and caking of fish protein hydrolyzates. **Biotechnology Progress**, 9: 651-654, 1993.
- AGUILERA, J.M. Drying and dried products under microscope. **Food Science and Technology International**, 9(3): 137-143, 2003.
- ALMEIDA, C.O.; SOUZA, J.S.; CORDEIRO, Z.J.M.; INÁCIO, E.S.B. Mercado Mundial. **Banana pós-colheita**. Embrapa Informação Tecnológica (Eds.), Brasília (DF), Brasil, 2001, p. 9-12.
- ALVES, E.J. **A cultura da banana: aspectos técnicos, socioeconômicos e agroindustriais**. 2. ed. Brasília: Embrapa-SPI/Cruz das Almas-Embrapa-CNPMF, 1999, p. 27-34/90-91/471-473/545-547.
- AOAC. Official methods of analysis. In **14<sup>th</sup> Associations of Analytical Chemists**, Washington, D.C, USA, 1997.

- ANTONIO, G. C. **Avaliação do efeito dos pré-tratamentos de desidratação osmótica e secagem HTST na obtenção de snacks de batata doce (*Ipomoea Batatas Lam*)**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas (SP), 2006.
- AUTIO, K.; SALMENKALLIO-MARTTILA, M. Light microscopic investigations of cereal grains, doughs and breads. **Lebensmittel – Wissenschaft und Technologies**, 34:18-22, 2001.
- AZOUBEL, P.M. **Influência de pré-tratamentos na obtenção de produtos secos de caju (*Anacardium occidentale L.*)**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas (SP), 2002.
- AZZOUZ, S.; GUIZANI, A.; JOMAA, W.; BELGHITH, A. Moisture diffusivity and drying kinetic equation of convective drying of grapes. **Journal of Food Engineering**, 55: 323-330, 2002.
- BARONI, A.F. **Propriedades mecânicas, termodinâmicas e de estado de tomate submetido à desidratação osmótica e secagem**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas (SP), 2004.
- BARRET, A.H. Structure-functionality relationships in foods. In Welte-Chanes, J.; Barbosa-Cánovas, G.V.; J. M. Aguilera (Eds.), **Engineering and food for the 21<sup>st</sup> century**, New York: CRC Press, 2002, chapter 29.
- BHANDARI, B.R.; HOWES, T. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. **Journal of Food Engineering**, 40: 71-79, 1999.
- BLIGH, E.G.; DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry Physiology**, 37: 911-917, 1959.

- BOUDHRIOUA, N.; MICHON, C.; CUVELIER, G.; BONAZZI, C. Influence of ripeness and air temperature on changes in banana texture during drying. **Journal of Food Engineering**, 55: 115-121, 2002.
- BRENNAN, J.G. **Food Dehydration: a dictionary and guide**, Woodhead Publishing, New York, USA, 1994, 196 p.
- BROSNAN, T.; SUN, DA-WEN. Improving quality inspection of food products by computer vision - a review. **Journal of Food Engineering**, 61: 3-16, 2004.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemistry Society**, 60(2): 309-319, 1938.
- CARDOSO, C.S.B. **Secagem de fatias de banana em leito vibro-fluidizado a altas temperaturas por curto tempo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas (SP), 1998.
- CARVALHO, C., R., L.; MANTOVAN, D., M., B.; CARVALHO, P., R., N.; MORAES, R., M. **Análises químicas de alimentos – Manual técnico**. ITAL, Campinas, 1990.
- CEASA-CAMPINAS. **Padrões: Banana**. Disponível em <<http://www.ceasacampinas.com.br/>>. Acesso em: 17 fev. 2007.
- 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**, 11: 41-55, 2000.
- CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. Equations for fitting water sorption isotherms of foods. Part I. **Journal of Food Technology**, 13: 159-174, 1978.

- CUNNINGHAM, F.E. Practical applications of food dehydration: a review. **Journal of Food Protection**, 45(5): 479-483, 1982.
- DANDAMRONGRAK, R.; YOUNG, G.; MASON, R. Evaluation of various pre-treatments for the dehydration of banana and selection of suitable drying models. **Journal of Food Engineering**, 55: 139-146, 2002.
- DEL VALLE, J.M.; ARÁNGUIZ, V.; DÍAZ, L. Volumetric procedure to assess infiltration kinetics and porosity by applying a vacuum pulse. **Journal of Food Engineering**, 38: 207-221, 1998a.
- DEL VALLE, J.M.; CUADROS, T.R.M.; AGUILERA J.M. Glass transitions and shrinkage during drying and storage of osmosed apple pieces. **Food Research International**, 31(3): 191-204, 1998b.
- DEMIREL, D.; TURHAN, M. Air-drying behavior of Dwarf Cavendish and Gros Michel banana slices. **Journal of Food Engineering**, 59: 1-11, 2003.
- DENLOYE, A.O.; ADE-JOHN, A.O. Moisture sorption isotherms of some Nigerian food grains. **Journal of Stored Products Research**, 21(2):53-58, 1985.
- DIEMAIR, W. **Laboratoriumsbuch für D Lebensmittelchemiker**. 8 aufl. Dresden: Verlag Von Theodor Steinkopff (MA-CQ139), 1963.
- DUIDZER, LM.; CAMPANELLA, O.H. Sensory, instrumental and acoustic characteristics of extruded snack food products. **Journal of Texture Studies**. 29(4): 397- 411, 1998.
- ERTEKIN, F.K.; GEDIK, A. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. **Lebensmittel – Wissenschaft und Technologies**, 37: 429–438, 2004.

- FANCELLI, M. Cultivo da banana para o estado do Amazonas – Importância Econômica. **Revista eletrônica Embrapa Mandioca e Fruticultura**. Sistema de Produção, 6. Versão eletrônica 2003. Disponível em <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Banana/BananaAmazonas/importancia.html>. Acesso em: 15 abr. 2007.
- FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Versão eletrônica 2005. Disponível em <http://www.fao.org/es/ess/top/topproduction.html?lang=en&country=21&year=2005>. Acesso em: 25 mar. 2007.
- FERNÁNDEZ, L.; CASTILLERO, C.; AGUILERA, J.M. An application of image analysis do dehydration of apple discs. **Journal of Food Engineering**, 67: 185-193, 2005.
- FILLION L.; KILCAST, D. Consumer perception of crispness and crunchiness in fruits and vegetables. **Food Quality and Preference**. 13: 23-29, 2002.
- FOX JR., T.G.; FLORY, P. J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene – Influence of molecular weight. **Journal of Applied Physics**, 21: 581-591, 1950.
- GEORGET, D.M.R.; SMITH, A.C.; WALDRON, K.W. Thermal transitions in freeze-dried carrot and its cell wall components. **Thermochimica Acta**, 332: 203-210, 1999.
- GOGUS, F.; WEDZICHA, B.L.; LAMB, J. Modelling of Maillard reaction during the drying of a model matrix. **Journal of Food Engineering**, 35: 445-458, 1998.
- GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research of the National Bureau of Standards A. Physics and Chemistry**, 81A(1): 89-96, 1977.
- HATAMIPOUR, M.S.; MOWLA, D. Shrinkage of carrots during drying in an inert medium fluidized bed. **Journal of Food Engineering**, 55: 247-252, 2002.

- HOFSETZ, K. **Obtenção de banana nanica (Musa Acuminata Colla subgrupo Cavendish) crocante a partir de secagem a alta temperatura.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas (SP), 2003.
- JACK, F.R.; O'NEILL, J.; PIACENTINI, M.G.; SCHRÖDER, M.J.A. Perception of fruit as a snack: a comparison with manufactured snack products. **Food Quality and Preference**, 8(3): 175-182, 1997.
- JOUPPILA, K.; ROOS, Y.H. Glass transitions and crystallization in milk powders. **Journal Dairy Science**, 77: 2907-2915, 1994.
- KALÁB, M.; ALLAN-WOJTAS, P.; MILLER, S.S. Microscopy and other imaging techniques in food structure analysis. **Trends in Food Science and Technology**, 6: 177-186, 1995.
- KARATHANOS, V.; ANGLEA, S.; KAREL, M. Collapse of structure during drying of celery. **Drying Technology**, 11(5): 1005-1023, 1993.
- KARATHANOS, V. T.; KANELLOPOULOS, N. K.; BELESSIOTIS, V. G. Development of Porous Structure during Air Drying of Agricultural Plant Products. **Journal of Food Engineering**, 29: 167-183, 1996.
- KARATHANOS, V. T.; BELESSIOTIS, V. G. Application of a thinlayer equation to drying data of fresh and semi-dried fruits. **Journal of Agricultural Engineering Research**, 74(4): 355-361, 1999.
- KATEKAWA, M.E.; SILVA, M.A. Study of porosity behavior in convective drying of bananas. In **Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Drying Symposium**, São Paulo, Brazil, 2004, Vol. B, p. 1427-1434, 1 CD-ROM.

- KATEKAWA, M.E. **Análise teórico-experimental do encolhimento: estudo da secagem de banana.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas (SP), 2006.
- 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**, 46: 403-409, 1981.
- KECHAOU, N.; MAALEJ, M. Desorption isotherms of imported banana application of the GAB theory. **Drying Technology**, 17(6): 1201-1213, 1999.
- KERR, W.L.; LIM, M.H.; REID, D.S.; CHEN, H. Chemical reaction kinetics in relation to glass transition temperatures in frozen food polymers solutions. **Journal of Science of Food and Agriculture**, 61: 51-56, 1993.
- KIM, M.H.; TOLEDO, R.T. Effect of osmotic dehydration and high temperature fluidized bed drying on properties of dehydrated rabbiteye blueberries. **Journal of Food Science**, 52(4): 980-984/989, 1987.
- KOKINI, J. L.; COCERO, A.M.; MADEKA, H.; DE GRAAF, E. The development of state diagrams for cereal proteins. **Trends in Food Science & Technology**, 5: 281-288, 1994.
- KOSTAROPOULOS, A.E.; SARAVACOS, G.D. Microwave pre-treatment for sun-dried raisins. **Journal of Food Science**, 60(2): 344-347, 1995.
- KOZEMPEL, M.F.; SULLIVAN, J.F.; CRAIG JR., J.C.; KONSTANCE, R.P. Explosion puffing of fruits and vegetables. **Journal of Food Science**, 54(3): 772-773, 1989.
- KROH, L. W. Caramelisation in food and beverages. **Food Chemistry**, 51: 373-379, 1994.

- KROKIDA, M.K.; MAROULIS, Z.B. Effect of drying method on shrinkage and porosity. **Drying Technology**, 15(10): 2441-2458, 1997.
- KROKIDA, M.K.; ZOGZAS, N.P.; MAROULIS, Z.B. Modeling shrinkage and porosity during vacuum dehydration. **International Journal of Food Science and Technology**, 32: 445-458, 1997.
- 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**, 35: 369-380, 1998.
- LABUZA, T.P.; TANNENBAUN, S.R.; KAREL, M. Water content and stability of low-moisture and intermediate-moisture foods. **Food Technology**, 24(5): 543-550, 1970.
- LABUZA, T.P. The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. **Food Technology**, 34(4): 36-41/59, 1980.
- LEVI, G.; KAREL, M. Volumetric shrinkage (collapse) in freeze-dried carbohydrates above their glass transition temperature. **Food Research International**, 28(2): 145-151, 1995.
- LEVINE, H.; SLADE, L. A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products. (SHPs). **Carbohydrate Polymers**, 6: 213-244, 1986.
- LIMA, A.G.B.; NEBRA, S.A.; QUEIROZ, M.R. Aspectos científico e tecnológico da banana. In Matta, M.E.R.M.C. (Ed.). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.2 (nº1), 2000, p. 87-101.
- LIMA, A.G.B.; QUEIROZ, M.R.; NEBRA, S.A. Simultaneous moisture transport and shrinkage during drying of solids with ellipsoidal configuration. **Journal of Food Engineering**, 86: 85-93, 2002.

- LOMAURO, C.J.; BAKSHI, A.S.; LABUZA, T.P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I – Fruit, vegetable and meat products. **Lebensmittel – Wissenschaft und Technologies**, 18: 111-117, 1985.
- LOZANO, J.E.; ROTSTEIN, E.; URBICAIN, M.J. Total porosity and open-pore porosity in the drying of fruits. **Journal of Food Science**, 45: 1403-1407, 1980.
- LOZANO, J.E.; ROTSTEIN, E.; URBICAIN, M.J. Shrinkage, porosity and bulk density of foodstuffs at changing moisture contents. **Journal of Food Science**, 48: 1497-1502/1553, 1983.
- LUCAS, V. **Obtenção de fatias de banana desidratada crocantes através da pré-secagem a altas temperaturas e curto tempo em leite fluidizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas (SP), 1996.
- LUYTEN, H.; PLIJTER, J.J.; VLIET, T.V. Understanding the sensory attributes crispy and crunchy: an integrated approach. In **Proceeding of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Food Rheology and Structure (EURORHEO 2003-01)**. p. 379-384, 2003, 1 CD-ROM.
- MARQUES, L.G.; FERREIRA, M.C.; FREIRE, J.T. Freeze-drying of acerola (*Malpighia glabra* L.). **Chemical Engineering and Processing**, 46: 451-457, 2007.
- MARTINEZ N.N.; ANDRES, A.M.G.; CHIRALT A.B.; FITO P.M. Transiciones de fase em alimentos. In FITO P.M (Org.). **Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno**. 1. ed., Valencia: Universidad Politecnica de Valencia, 1998, Capítulo 9, p. 223-262.
- MASKAN, M. Microwave/air and microwave finish drying of banana. **Journal of Food Engineering**, 44: 71-78, 2000.

- MASKAN, M. Drying, shrinkage and rehydration characteristics of kiwifruits during hot air and microwave drying. **Journal of Food Engineering**, 48: 177-182, 2001.
- MAYOR, L.; SERENO, A.M. Modeling shrinkage during convective drying of food materials: a review. **Journal of Food Engineering**, 61: 373-386, 2004.
- MAYOR, L.; SILVA, M.A.; SERENO, A.M. Microstructural changes during drying of apple slices. **Drying Technology**, 23: 2261-2276, 2005.
- MEDINA, J.C.; BLEINROTH, E.W.; MARTIN, Z.J.; TRAVAGLINI, D.A.; OKADA, M.; QUAST, D.G.; HASHIZUME, T.; RENESTO, O.V.; MORETTI, V.A. **Banana: da cultura ao processamento e comercialização**. 2. ed. Campinas(SP), ITAL, 1985, 302 p.
- MOHSENIN, N.N. **Physical properties of plant and animal materials**. Gordon and Breach Science Publisher, New York, USA, 1970.
- MORAGA, G.; NAVARRETE, M; CHIRALT, A. Water sorption isotherms and phase transitions in kiwifruit. **Journal of Food Engineering**, 72: 147-156, 2006.
- MOREIRA, R. S. **Banana: teoria e prática de cultivo**. Campinas: Fundação Cargill, Brasil, 1987, 335 p.
- MOREIRA, R.; FIGUEIREDO, A.; SERENO, A.M. Shrinkage of apple disks during drying by warm air convection and freeze-drying. **Drying Technology**, 18: 279-294, 2000.
- MORTON, I. D.; MACLEOD, A. J. Maillard reaction in flavour. In MORTON, I. D. and MACLEOD, A. J. (Eds.). **Food Flavours**. Part A: Introduction. 1. ed., Elsevier Scientific Publishing Company New York, USA, 1982, p. 399-437.
- MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. **Análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial (DTA/DSC)**. Análise Térmica de Materiais, IEditora, 2002, p. 115-119.

- NEPA – NÚCLEO DE ESTUDOS E PESQUISAS EM ALIMENTAÇÃO. **Tabela brasileira de composição de alimentos**. NEPA-Unicamp, Campinas (SP), 2006, 105p.
- NIETO, A.B.; SALVATORI, D.M.; CASTRO, M.A.; ALZAMORA, S.M. Structural changes in apple tissue during glucose and sucrose osmotic dehydration: shrinkage, porosity density and microscopic features. **Journal of Food Engineering**, 61: 269-278, 2004.
- OKADA, M.; VITALI, A.A.; CARVALHO, R.; NETO, R.O.T.; JARDIM, D.C.P. Fundamentos sobre a secagem de sólidos. In Travaglini, D.A. (Coord.). **Desidratação de frutas e hortaliças – manual técnico**. Campinas(SP), ITAL, 1987, p.1-38.
- PAYNE, F.A.; TARABA, J.L.; SAPUTRA, D. A review of puffing processes for expansion of biological products. **Journal of Food Engineering**, 10: 183-197, 1989.
- PEREIRA, N.R.; MARSAIOLI JR., A.; AHRNÉ, L.M. Effect of microwave power, air velocity and temperature on the final drying of osmotically dehydrated bananas. **Journal of Food Engineering**, 81: 79-87, 2007.
- PIXTON, S.W.; WARBURTON, S. Moisture content-relative humidity equilibrium at different temperatures of some oil-seeds of economic importance. **Journal of Stored Products Research**, 7: 261-269, 1971.
- RAMASWAMY, H.S.; KOUTCHMA, T.; TAJCHAKAVIT, S. Enhanced thermal effects under microwave heating conditions. In Welti-Chanes, J.; Barbosa-Cánovas, G.V.; J. M. Aguilera (Eds.), **Engineering and food for the 21<sup>st</sup> century**, New York: CRC Press, 2002, chapter 45.
- RATTI, C. Shrinkage during drying of foodstuffs. **Journal of Food Engineering**, 23: 91-105, 1994.

- RATTI, C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. **Journal of Food Engineering**, 49: 311-319, 2001.
- RIGANAKOS, K. A.; DEMERTZIS, P. G.; KONTOMINAS, M. G. Water sorption by wheat and soy flour: comparison of three methods. **Journal Cereal Science**, 20: 101-106, 1994.
- ROOS, Y.H. Effect of moisture on the thermal behavior of strawberries studied using differential scanning calorimetry. **Journal of Food Science**, 52(1): 146-149, 1987.
- ROOS, Y.H. Melting and glass transitions of low molecular weight carbohydrates. **Carbohydrate Research**, 238: 39-48, 1993.
- ROOS, Y.H. **Phase transitions in foods**. Academic Press Inc.: San Diego, California, USA, 1995, p. 19-48/60-71/110-112/157-160/167-170/198-202/206-208/260-262.
- ROOS, Y.H.; KAREL, M. Phase transitions of amorphous sucrose and frozen sucrose solutions. **Journal of Food Science**, 56(1), 266-267, 1991.
- ROOS, Y.H.; KAREL, M.; KOKINI, J.L. Glass transition in low moisture and frozen foods: effect on shelf life and quality. **Food Technology**, November: 95-108, 1996.
- ROSS, K.A.; CAMPANELLA, O.H.; OKOS, M.R. The effect of porosity on glass transition measurement. **International Journal of Food Properties**, 5(3): 611-628, 2002.
- SÁ, M.M. Interpretação do comportamento e estabilidade dos alimentos considerados como sistemas poliméricos naturais plastificados pela água. **Tese (Doutorado em Engenharia Química)**. Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto (UP), Porto (Portugal), 1997.

- SACA, S.A.; LOZANO, J.E. Explosion puffing of bananas. **International Journal of Food Science and Technology**, 27: 419-426, 1992.
- SCHULTZ, E.L.; MAZZUCO, M.M.; MACHADO, R.A.F.; BOLZAN, A.; QUADRI, M.B.; QUADRI, M.G.N. Effect of pre-treatments on drying, density and shrinkage of apple slices. **Journal of Food Engineering**, 78(3): 1103-1110, 2007.
- SERENO, A.M.; MEDEIROS, G.L. A simplified model for the prediction of drying rates for foods. **Journal of Food Engineering**, 12: 1-11, 1990.
- SERENO, A.M.; SÁ, M.M.; FIGUEIREDO, A.M. Glass transitions and state diagrams for fresh and processed apple. **Thermochimica Acta**, 329: 31-38, 1999.
- SERENO, A.M.; SILVA, M.A.; MAYOR, L. Determination of the particle density and porosity in foods and porous materials with high moisture content. **International Journal of Food Properties**, 10(3): 455-469, 2007.
- SGARBIERI, V.C.; HEC, M.; LEONARD, S.J. Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos. **Estudo bioquímico de algumas cultivares de banana cultivadas no Brasil**, Campinas(SP), 1(2): 527-558, 1965/1966.
- SIMAL, S.; FEMENIA, A.; GARAU, M.C.; ROSSELLÓ, C. Use of exponential, Page's and diffusional models to simulate the drying kinetics of kiwi fruit. **Journal of Food Engineering**, 66: 323-328, 2005.
- 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**, 63: 133-176, 1993.
- SLADE, L.; LEVINE, H. Glass transitions and water-food structure interactions. **Advances in Food and Nutrition Research**, 38: 103-156, 1995.

- SOBRAL, P.J.A.; TELIS, V.R.N.; HABITANTE, A.M.Q.B.; A. M. SERENO. Phase diagram for freeze-dried persimmon. **Thermochimica Acta**, 376: 83-89, 2001.
- SPIESS, W.E.; WOLF, W.R. The results of the COST 90 project on water activity, In R. Jowitt, F. Escher, B. Hallstrom, H. Meffert, W. Spiess e G. Vos (Eds). **Physical Properties of Foods**. Elsevier Applied Science Publ. London, 1983, p. 65-87.
- SULLIVAN, J.F.; CRAIG JR, J.C. The development of explosion puffing. **Food Technology**, 38(2): 52-55/131, 1984.
- TALLA, A.; PUIGALLI, J.R.; JOMAA, W.; JANNOT, Y. Shrinkage and density evaluation during drying of tropical fruits: application to banana. **Journal of Food Engineering**, 64: 103-109, 2004.
- TALLA, A.; JANNOT, Y.; NKENG, G.E.; PUIGGALI, J.R. Experimental determination and modeling of sorption isotherms of tropical fruits: banana, mango, and pineapple. **Drying Technology**, 23: 1477-1498, 2005.
- TELIS, V.R.N. ; SOBRAL, P.J.A. Glass transition temperature of freeze-dried pineapple. **Brazilian Journal of Food Technology**, 2(1-2): 181-184, 1999.
- TELIS, V.R.N.; SOBRAL, P.J.A. Glass transition and state diagram for freeze-dried pineapple. **Lebensmittel – Wissenschaft und Technologies**, 34: 199-205, 2001.
- TELIS, V.R.N.; SOBRAL, P.J.A. Glass transitions for freeze-dried and air-dried tomato. **Food Research International**, 35: 435-443, 2002.
- TO, E. C.; FLINK, J.M. “Collapse”, a structural transition in freeze dried carbohydrates – III. Prerequisite of recrystallization. **Journal of Food Technology**, 13: 583-594, 1978.

- TOLEDO, R.T. Dehydration. In TOLEDO, R.T (Org.). **Fundamentals of food process engineering**. 2. ed. Chapman e Hall (Eds.), New York, USA, 1991, p. 456-506.
- TSOUROUFLIS, S.; FLINK, J.M.; KAREL, M. Loss of structure in freeze-dried carbohydrates solutions: effect of temperature, moisture content and composition. **Journal of Science of Food and Agriculture**, 27: 509-519, 1976.
- TSURUTA, T.; HAYASHI, T. Internal resistance of sea food in warm-air drying and microwave-vacuum drying. In **Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Drying Symposium**, Budapest, Hungary, 2006, Vol. C, p. 1273-1278, 1 CD-ROM.
- VARNALIS, A.I.; BRENNAN, J.G.; MACDOUGALL, D.B. A proposed mechanism of high temperature puffing of potato. Part I. The influence of blanching and drying conditions on the volume of puffed cubes. **Journal of Food Engineering**, 48: 361-367, 2001a.
- VARNALIS, A.I.; BRENNAN, J.G.; MACDOUGALL, D.B. A proposed mechanism of high temperature puffing of potato. Part II. Influence of blanching and initial drying on the permeability of the partially dried layer to water vapor. **Journal of Food Engineering**, 48: 369-378, 2001b.
- VODOVOTZ, Y.; BOURLAND, Ch. T. Preservation methods utilized for space food. In Welti-Chanes, J.; Barbosa-Cánovas, G.V.; J. M. Aguilera (Eds.), **Engineering and food for the 21<sup>st</sup> century**, New York: CRC Press, 2002, chapter 59.
- WANG, N.; BRENNAN, J.G. Changes in structure, density and porosity of potato during dehydration. **Journal of Food Engineering**, 24: 61-76, 1995.
- WEBB, P. A.; ORR, C. Density. Analytical Methods in Fine Particle Technology. **Micromeritics Instrument Corporation**, Norcross, GA USA, 1997, p. 193-218.

- WHITE, G. W.; CAKEBREAD, S. H. The glassy state in certain sugar-containing food products. **Journal of food Technology**, 1: 73-82, 1966.
- WILFORD, L.G.; SABAREZ, H.; PRICE, W.E. Kinetics of carbohydrate change during dehydration of d'Agen prunes. **Food Chemistry**, 59 (1): 149-155, 1997.
- WINDHAB, E.J. Rheology and microstructure keys for quality processing of food systems. In **Proceeding of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Food Rheology and Structure (EURORHEO 2003-01)**, p. 103-113, 2003. 1 CD-ROM.
- WISSET, L.; SRZEDNICKI, G.; WOOTTON, M.; DRISCOLL, R.H.; BLAKENEY, A.B. Effects of high-temperature drying on physicochemical properties of various cultivars of rice. **Drying Technology**, 23: 2227-2237, 2005.
- ZAMMER, C.M. Gun-puffed vegetable snacks: A new way to eat your veggies. **Food Technology**, 49 (10): 64-65, 1995.
- ZAPOTOCZNY, P.; MARKOWSKI, M.; MAJEWSKA, K.; RATAJSKI, A.; KONOPKO, H. Effect of temperature on the physical, functional, and mechanical characteristics of hot-air-puffed amaranth seeds. **Journal of Food Engineering**, 76: 469-476, 2006.

## APÊNDICE A

Tabela A1: Etapa de resfriamento do processo HTST/AD<sup>1</sup> realizado em Portugal (PT) com a Temperatura de *set point* ( $T_{sp}$ ) ajustada para 70°C

HTST(130°C-23min)/AD – PT		HTST(140°C-15min)/AD – PT		HTST(150°C-12min)/AD – PT	
Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
0	130	0	140	0	150
5	109	5	113	5	115
10	95	10	98	10	100
15	85	15	90	15	92
20	77	20	78	20	81
25	70	25	73	25	75

Tempo total desta etapa = 25 min

<sup>1</sup> HTST = pulso de secagem a alta temperatura e curto tempo; AD = etapa de secagem convencional

Tabela A2: Etapa de resfriamento do processo HTST/AD realizado no Brasil (BR) com decrescentes mudanças na Temperatura de *set point* ( $T_{sp}$ ) até se atingir os 70°C

HTST(130°C-30min)/AD – BR			HTST(150°C-15min)/AD – BR		
$T_{sp}$ (°C)	Tempo (min) para atingir a $T_{sp}$	Tempo (min) na $T_{sp}$	$T_{sp}$ (°C)	Tempo (min) para atingir a $T_{sp}$	Tempo (min) na $T_{sp}$
125	2,5	5,5	140	6	2
120	2	5	130	6	2
115	2,5	5,5	120	3,5	6,5
110	2,5	3,5	110	4	3
100	3	2	100	2	4
85	3	2	85	4	1
70	6	0	70	6	0
Tempo total desta etapa = 45 min			Tempo total desta etapa = 50 min		



## APÊNDICE B

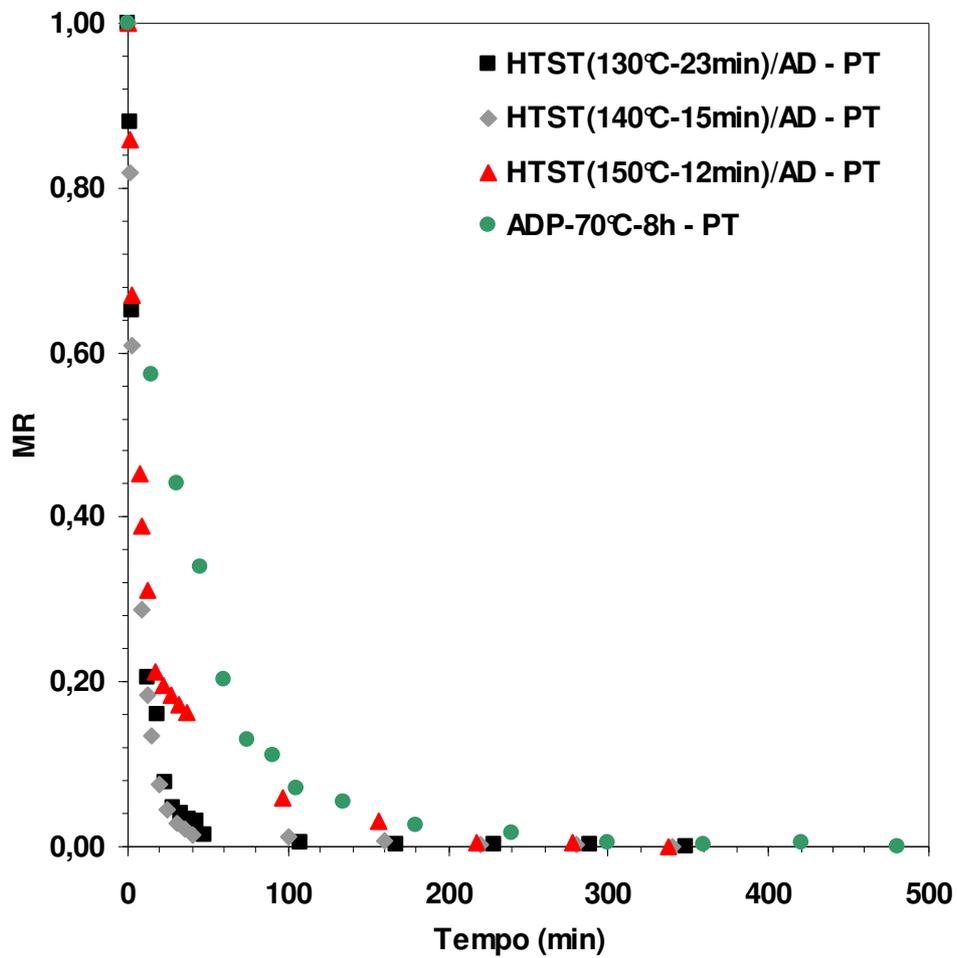


Figura B1: Razão do conteúdo de umidade experimental (MR) *versus* tempo de secagem de bananas de origem portuguesa (PT).

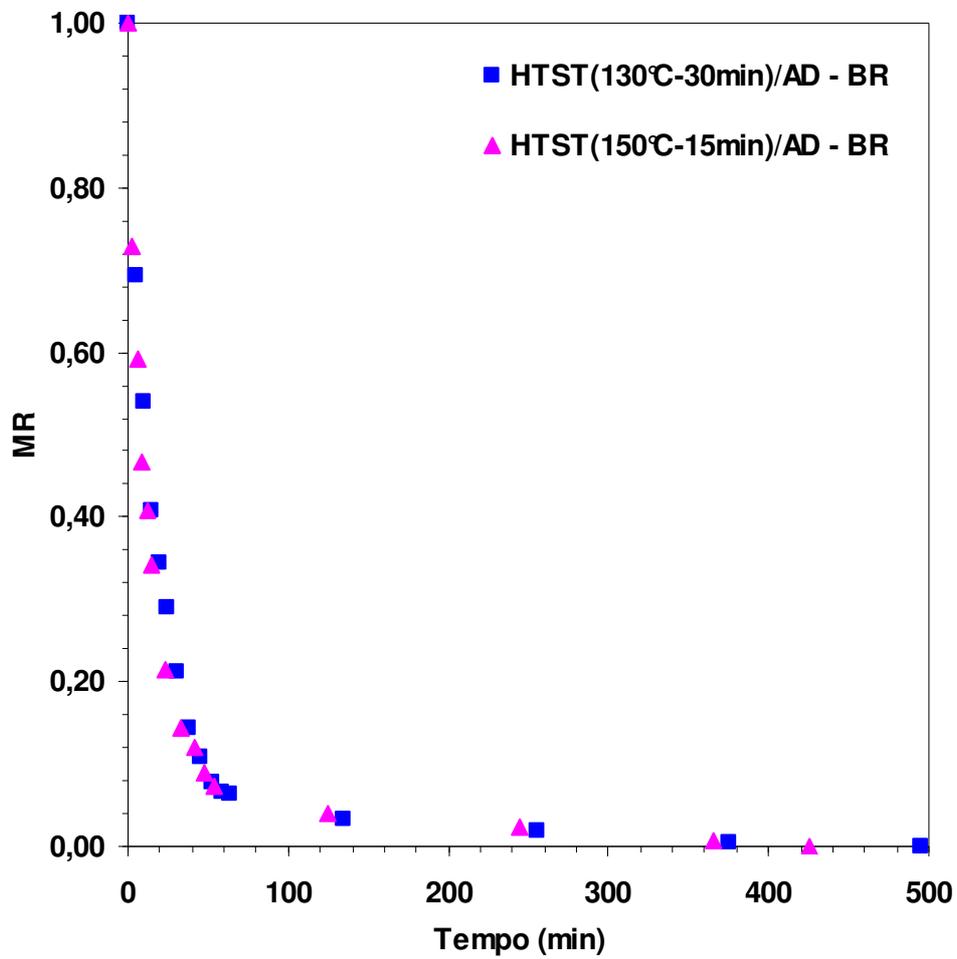


Figura B2: Razão do conteúdo de umidade experimental (MR) *versus* tempo de secagem de bananas de origem brasileira (BR).

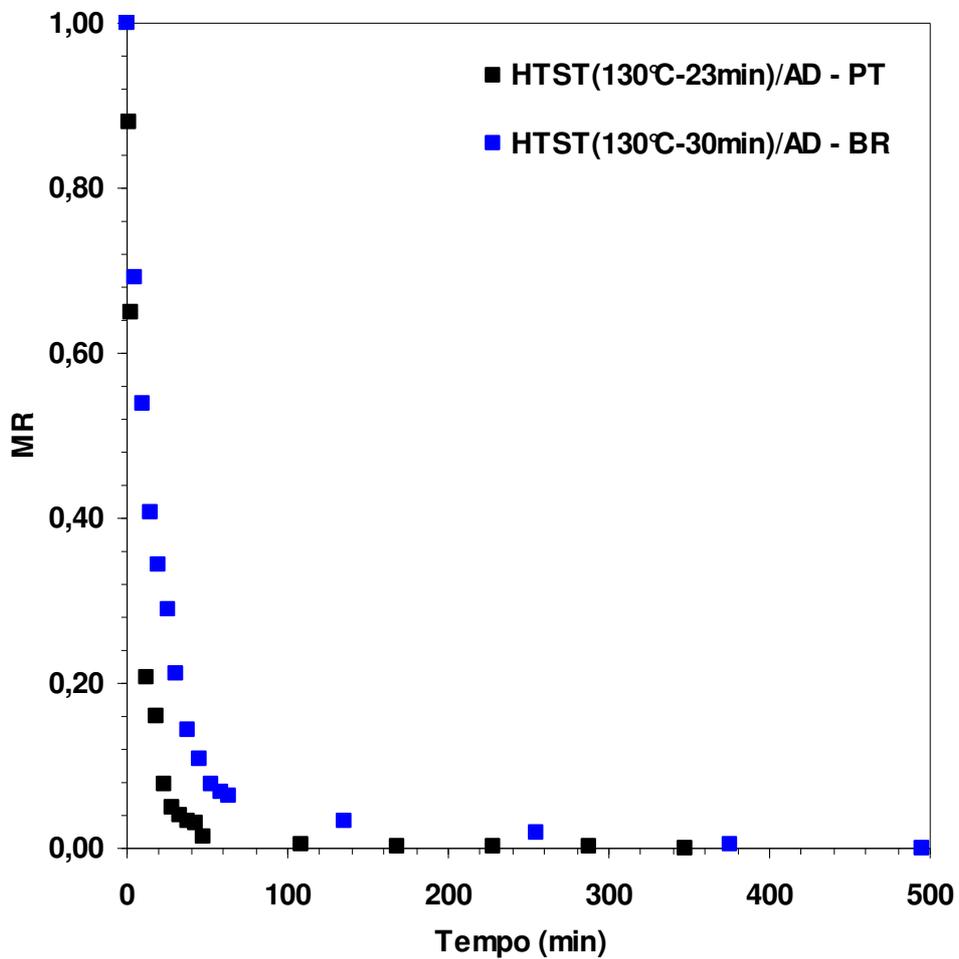


Figura B3: Razão do conteúdo de umidade experimental (MR) *versus* tempo de secagem de bananas de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR) para as condições HTST(130°C-23min)/AD – PT e HTST(130°C-30 min)/AD – BR.

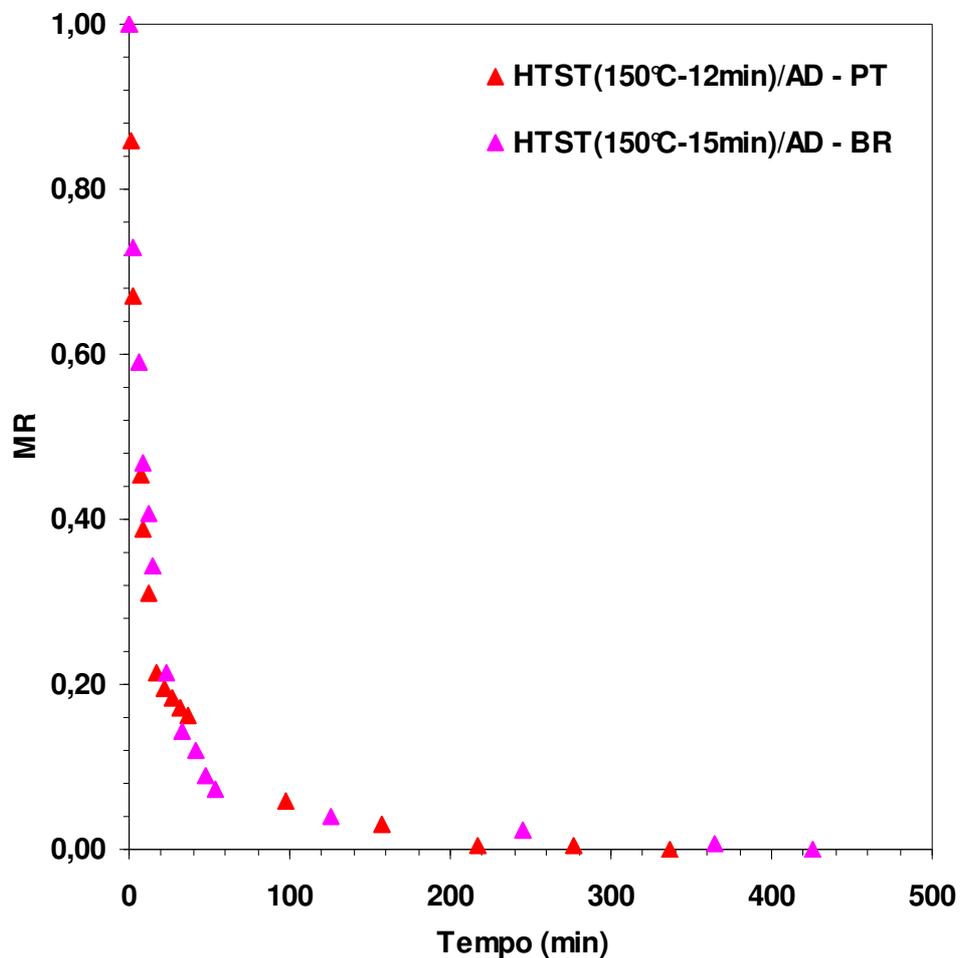


Figura B4: Razão do conteúdo de umidade experimental (MR) *versus* tempo de secagem de bananas de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR) para as condições HTST(150°C-12min)/AD – PT e HTST(150°C-15 min)/AD – BR.

## APÊNDICE C

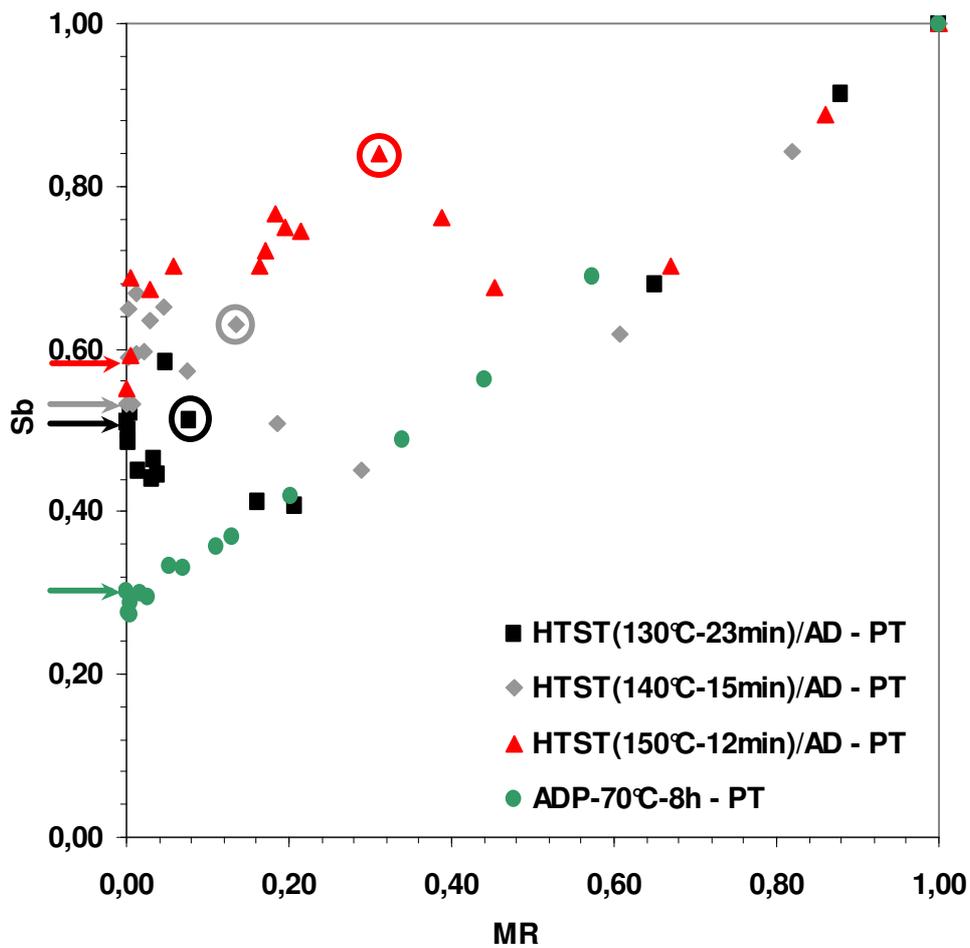


Figura C1: Dados experimentais do encolhimento volumétrico ( $S_b$ ) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR) na secagem da banana de origem portuguesa (PT). Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem.

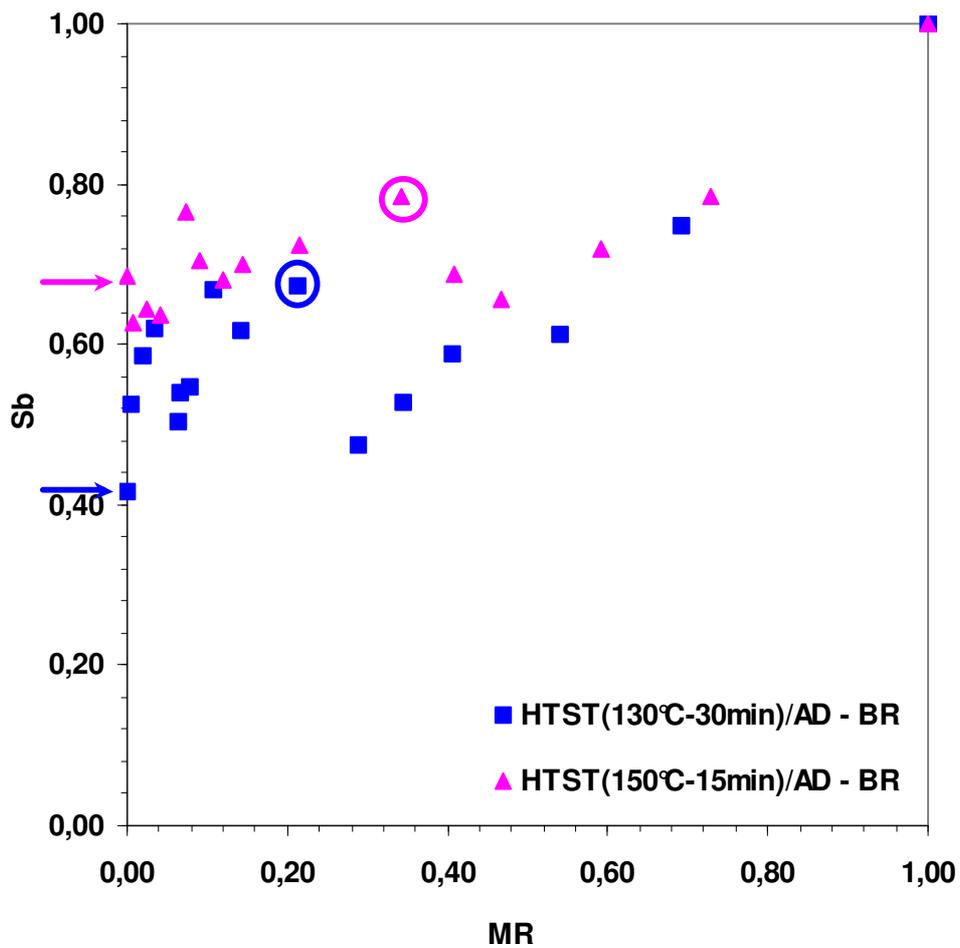


Figura C2: Dados experimentais do encolhimento volumétrico ( $S_b$ ) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR) na secagem da banana de origem brasileira (BR). Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem.

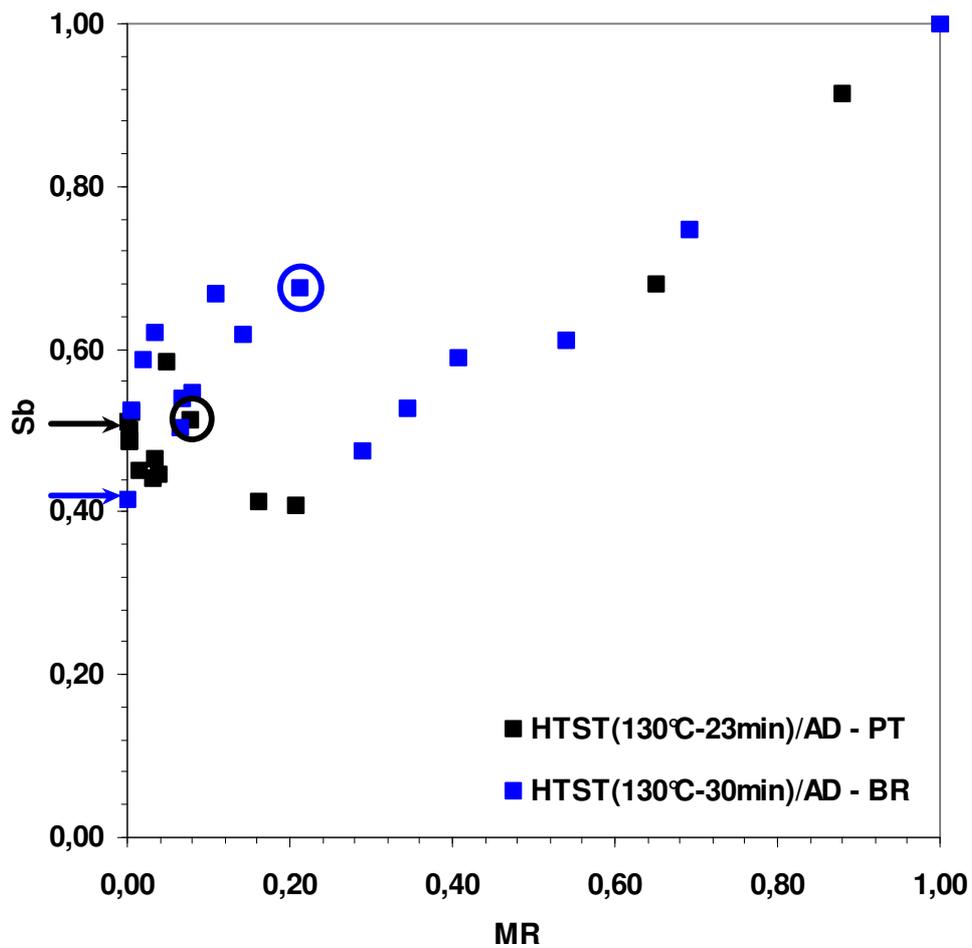


Figura C3: Dados experimentais do encolhimento volumétrico ( $S_b$ ) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR) na secagem da banana de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR) para as condições HTST(130°C-23min)/AD – PT e HTST(130°C-30min)/AD – BR. Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem.

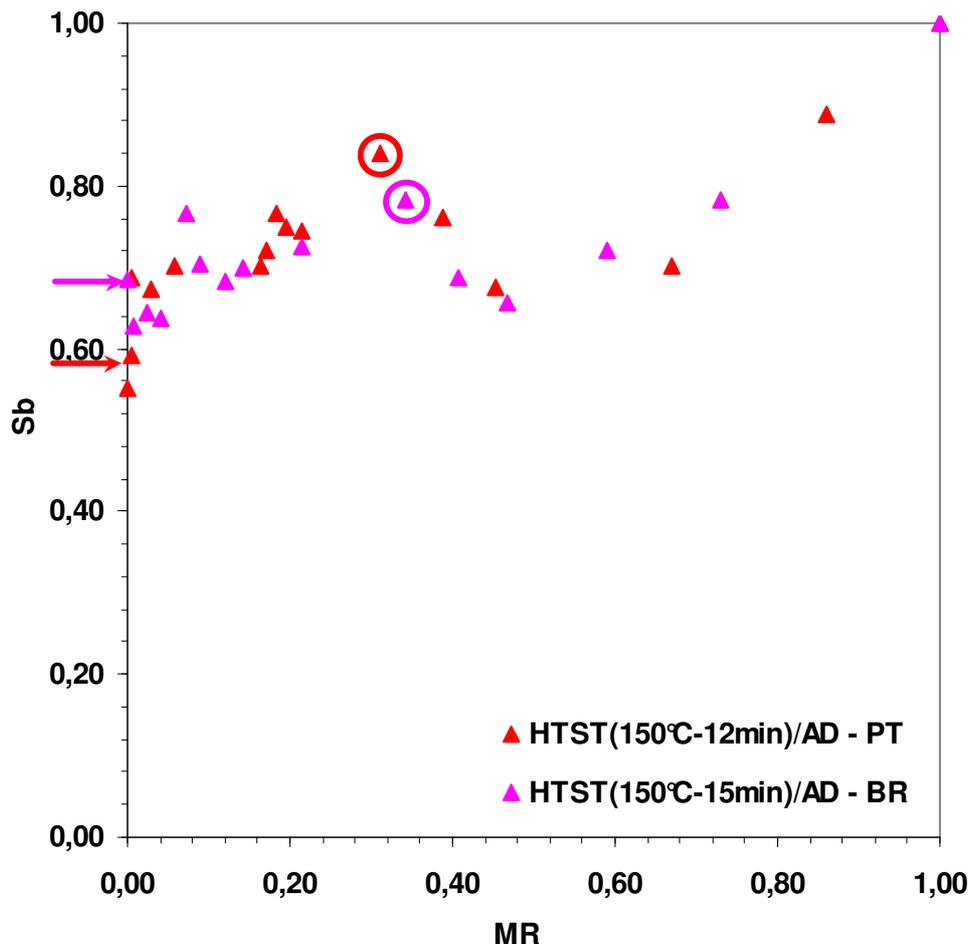


Figura C4: Dados experimentais do encolhimento volumétrico ( $S_b$ ) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR) na secagem da banana de origem portuguesa e brasileira para as condições HTST(150°C-12min)/AD – PT e HTST(150°C-15min)/AD – BR. Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem.

## APÊNDICE D

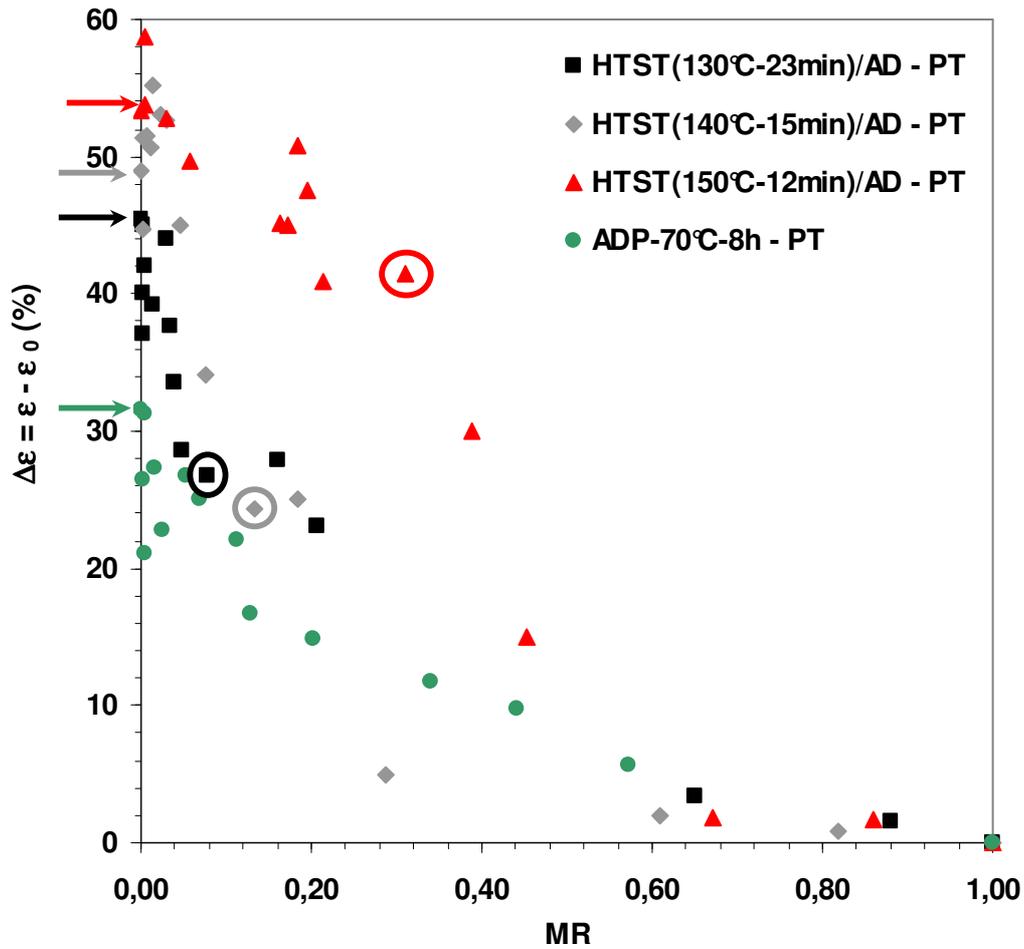


Figura D1: Dados experimentais da porosidade, apresentada como um incremento ( $\Delta\varepsilon$ ), na secagem de banana de origem portuguesa (PT) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR). Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem.

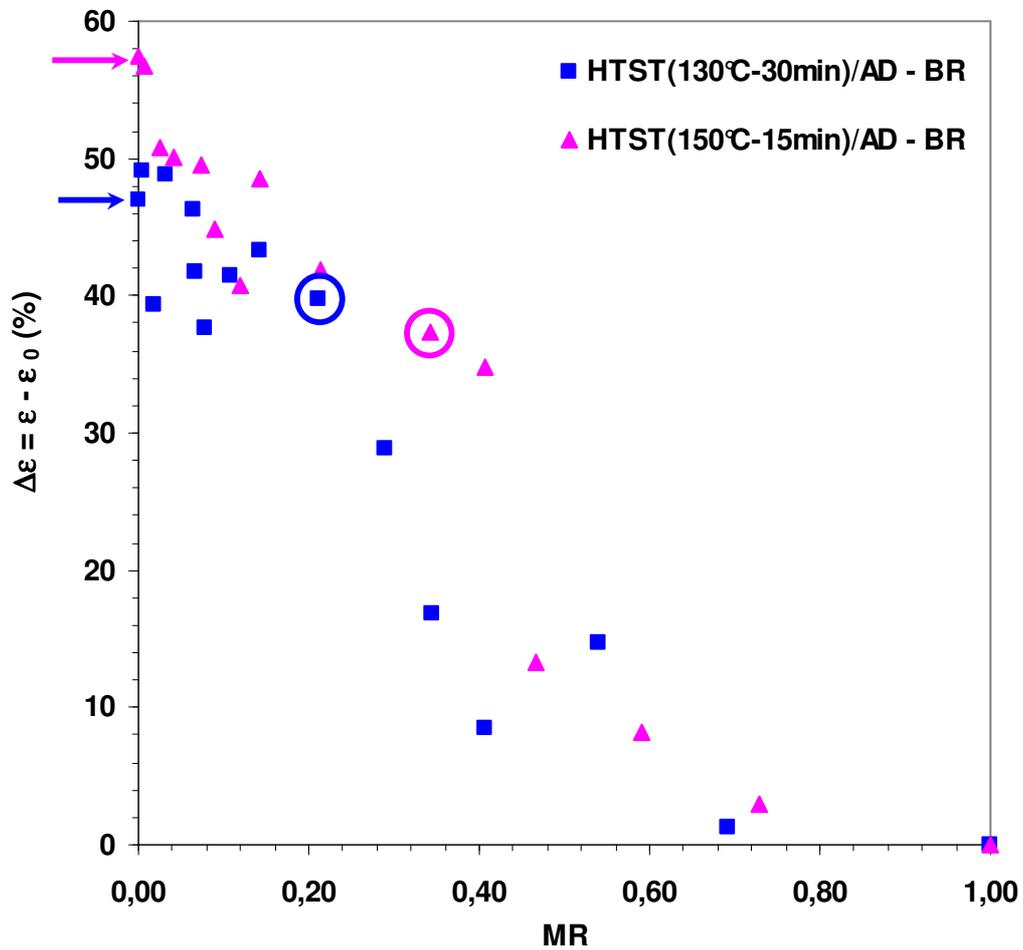


Figura D2: Dados experimentais da porosidade, apresentada como um incremento ( $\Delta\varepsilon$ ), na secagem de banana de origem brasileira (BR) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR). Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem.

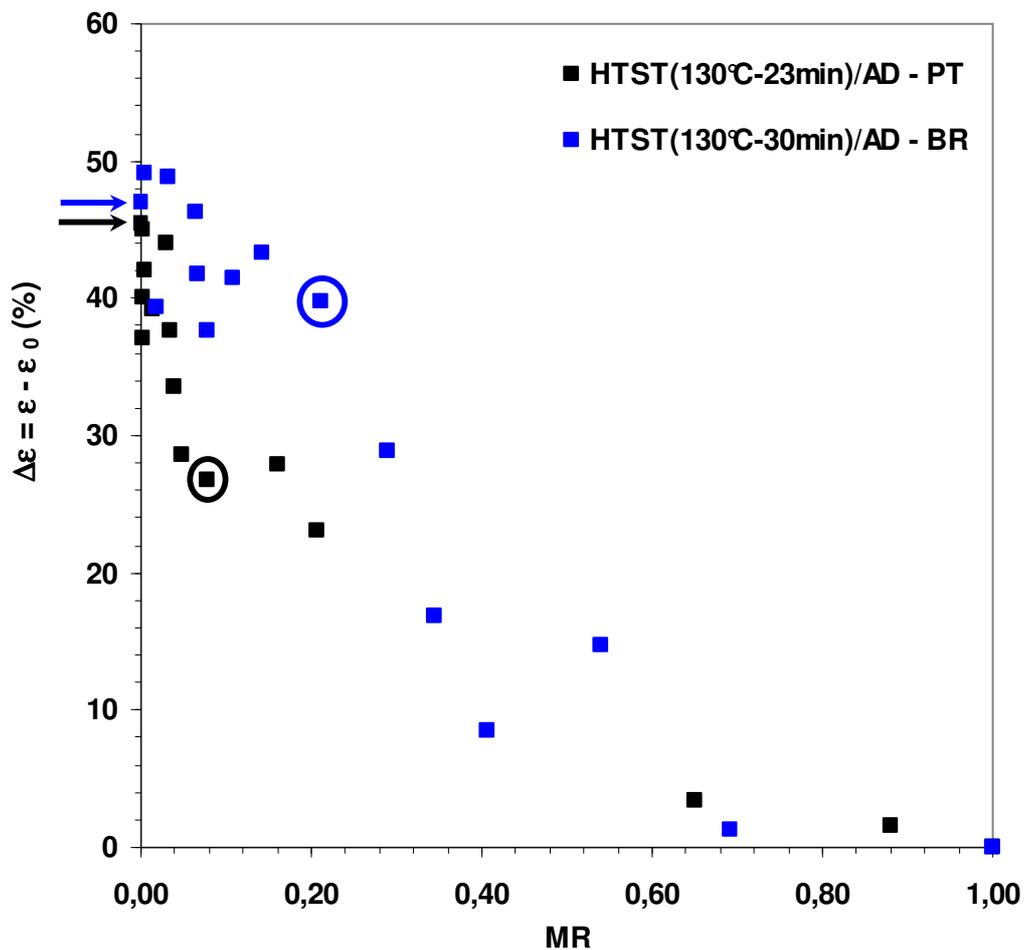


Figura D3: Dados experimentais da porosidade, apresentada como um incremento ( $\Delta\varepsilon$ ), na secagem de banana de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR) para as condições HTST(130°C-23min)/AD – PT e HTST(130°C-30min)/AD – BR. Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem.

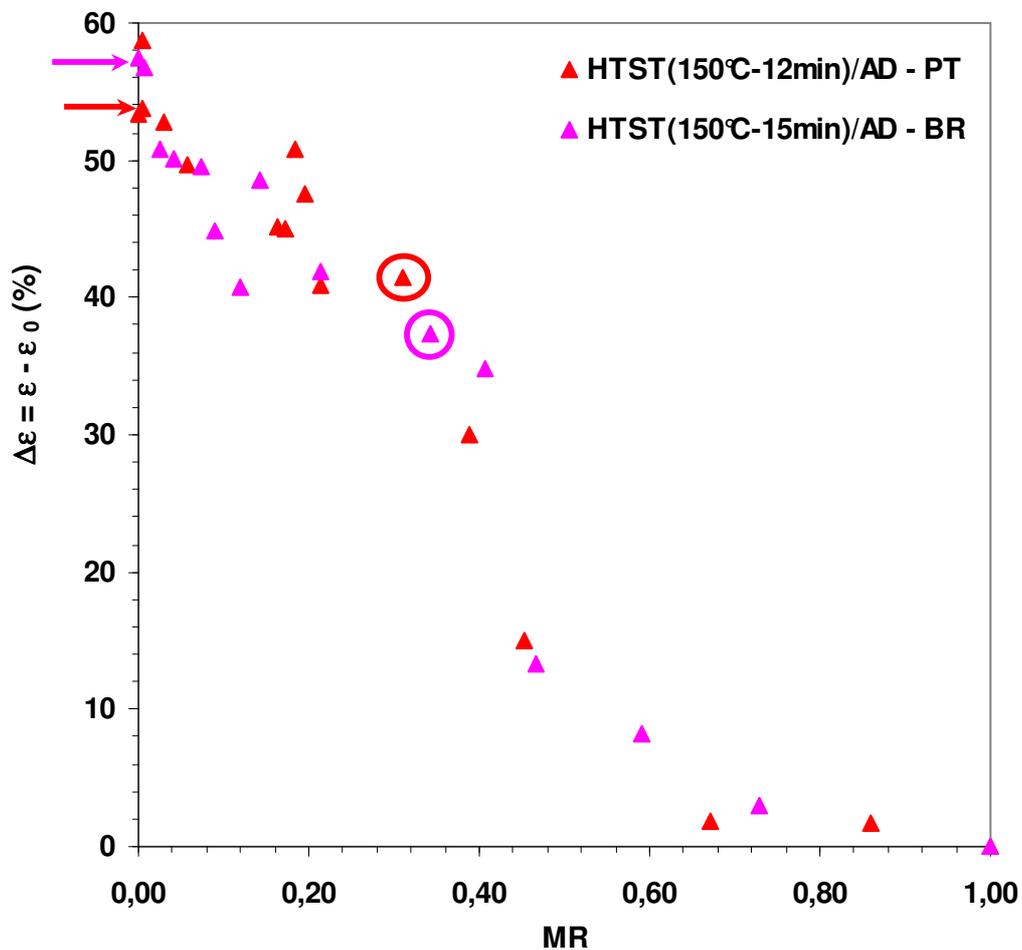


Figura D4: Dados experimentais da porosidade, apresentada como um incremento ( $\Delta\varepsilon$ ), na secagem de banana de origem portuguesa (PT) e brasileira (BR) *versus* a razão do conteúdo de umidade experimental (MR) para as condições HTST(150°C-12min)/AD – PT e HTST(150°C-15min)/AD – BR. Os círculos ao redor dos pontos indicam o final do pulso HTST e a passagem para a etapa AD; as flechas apontam o final da secagem.

## APÊNDICE E

Tabela E1: Atividade de água das soluções saturadas de sais a 25°C

<b>Solução saturada de sal<sup>a</sup></b>	<b>Atividade de água a 25°C<sup>b</sup></b>
<b>LiCl</b>	<b>0,113</b>
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	<b>0,328</b>
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>0,432</b>
<b>Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>0,529</b>
<b>NaBr</b>	<b>0,576</b>
<b>SrCl<sub>2</sub></b>	<b>0,709</b>
<b>NaCl</b>	<b>0,753</b>
<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>0,810</b>
<b>KCl</b>	<b>0,843</b>
<b>BaCl<sub>2</sub></b>	<b>0,902</b>
<b>KNO<sub>3</sub><sup>c</sup></b>	<b>0,936</b>
<b>K<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)</b>	<b>0,973</b>

<sup>a</sup>Os sais utilizados em Portugal foram sais puros (marca Merck, Darmstad, Alemanha e marca Riedel-deHaen AG, D-3061 Seelze, Alemanha), assim como os sais utilizados no Brasil (marca Ecibra, Brasil; marca Synth, Brasil; marca Vetec, Brasil).

<sup>b</sup>As soluções salinas foram preparadas com sais puros e água destilada de acordo com as especificações do Greenspan (1977).

<sup>c</sup>No trabalho desenvolvido no Brasil este sal não foi utilizado.



## APÊNDICE F

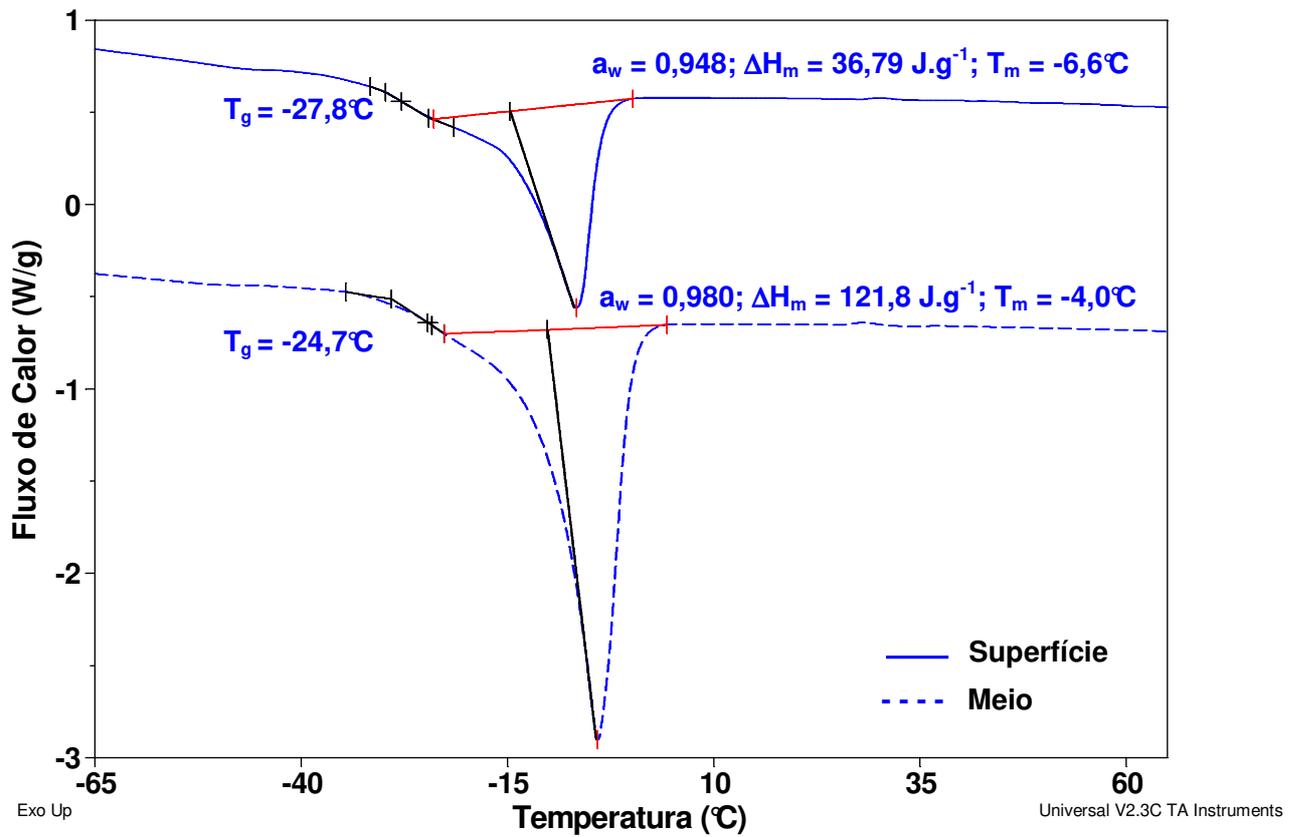


Figura F1: Termogramas de banana de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD – Superfície e Meio – Tempo de amostragem: 6 min do pulso HTST a 150°C (taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ ).

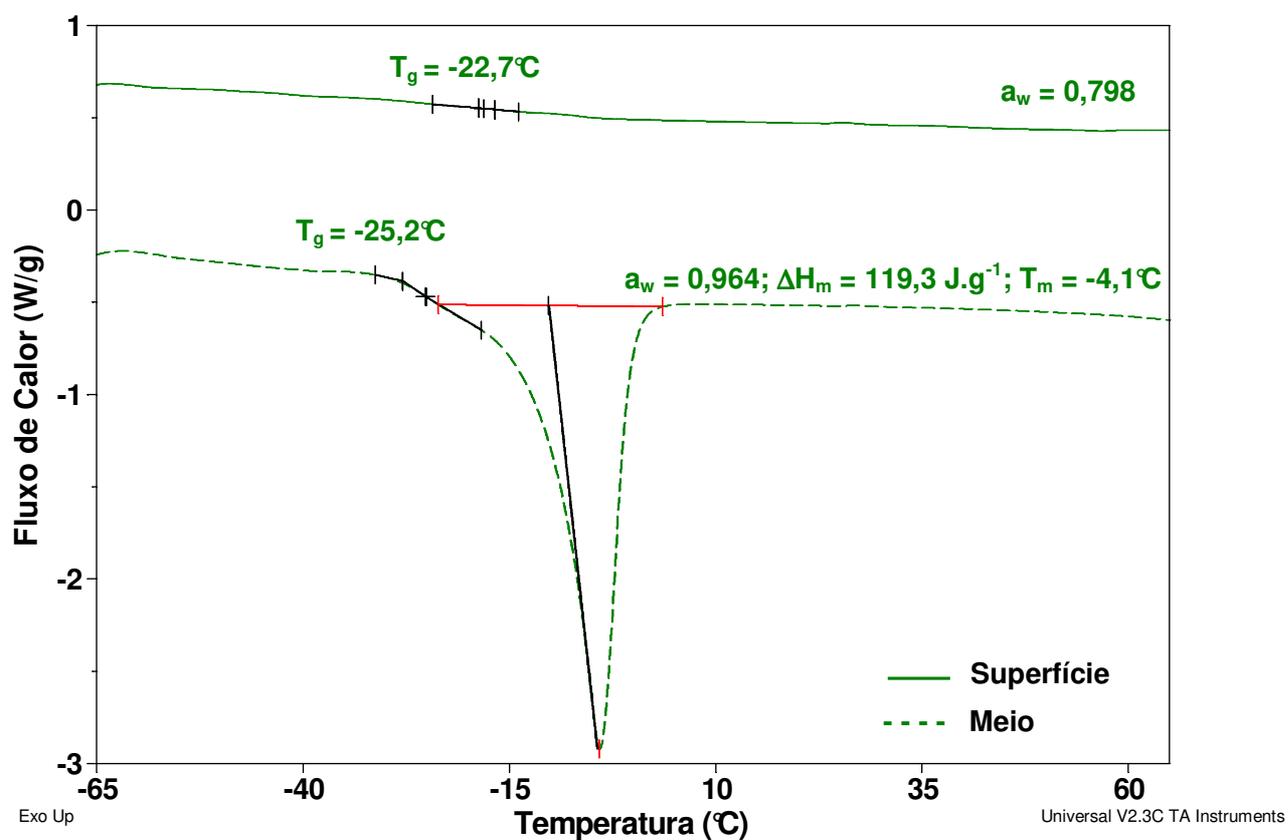


Figura F2: Termogramas de banana de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD – Superfície e Meio – Tempo de amostragem: 15 min do pulso HTST a 150°C (taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

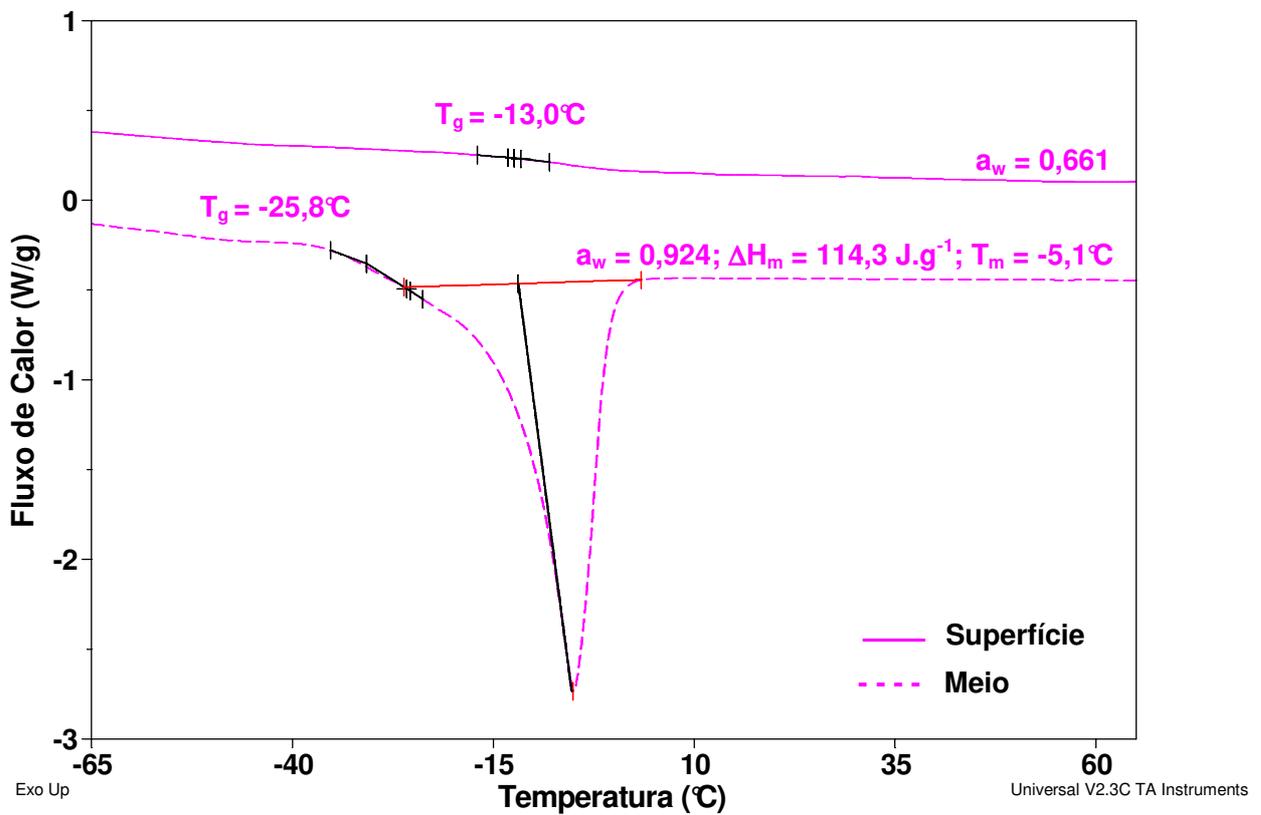


Figura F3: Termogramas de banana de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD – Superfície e Meio – Tempo de amostragem: 33 min da etapa de resfriamento (taxa de aquecimento de 10°C. min<sup>-1</sup>).

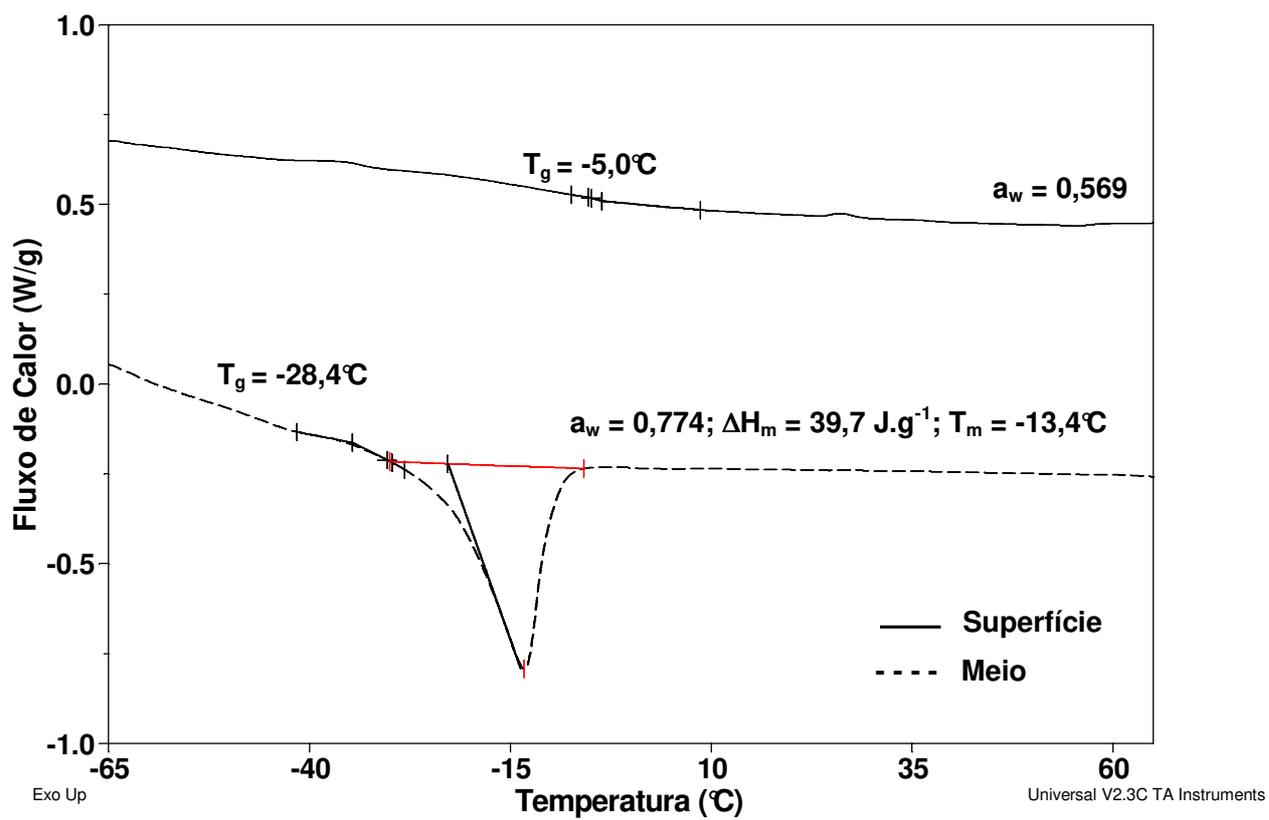


Figura F4: Termogramas de banana de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD – Superfície e Meio – Tempo de amostragem: 65 min da etapa de resfriamento (taxa de aquecimento de 10°C. min<sup>-1</sup>).

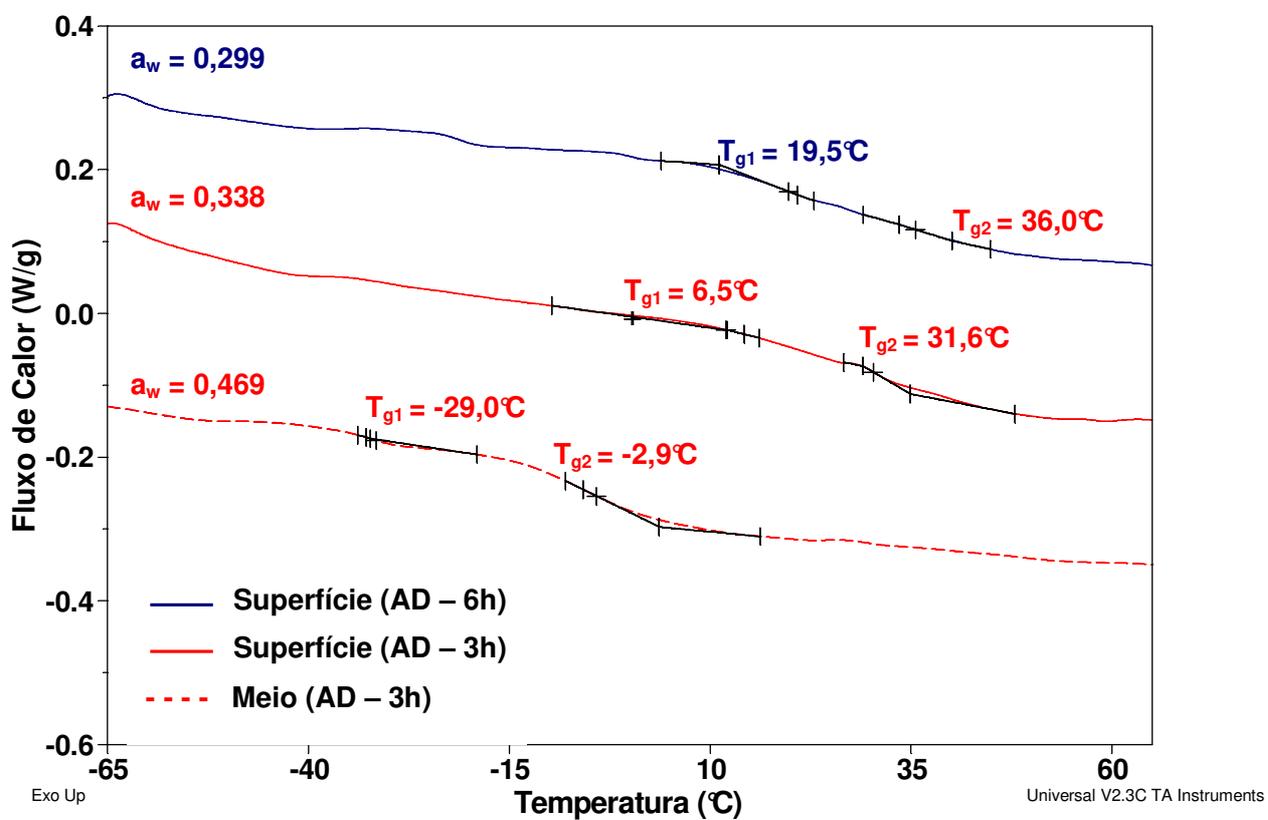


Figura F5: Termogramas de banana de origem brasileira submetida à secagem HTST(150°C-15min)/AD – Superfície e Meio – Tempos de amostragem: 265 min da etapa AD (3 h) e 425 min da etapa AD (6 h) (taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>).