



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS



***Secagem por atomização do suco de açaí:
Influência das variáveis de processo,
qualidade e estabilidade do produto***

Renata Valeriano Tonon

Engenheira de Alimentos

Mestre em Engenharia de Alimentos

Orientadora: **Prof^a. Dr^a. Míriam Dupas Hubinger**

Co-orientadora: **Dr^a. Catherine Brabet**

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

Campinas, agosto de 2009.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

T616d Tonon, Renata Valeriano
Secagem por atomização do suco de açaí: influência das variáveis de processo, qualidade e estabilidade do produto / Renata Valeriano Tonon. -- Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Miriam Dupas Hubinger
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Açaí. 2. Secagem por atomização. 3. Propriedades físico-químicas. 4. Transição vitrea. 5. Estabilidade. I. Hubinger, Miriam Dupas. II. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(cars/fea)

Título em inglês: Spray drying of açai juice: influence of process variables, product's quality and stability

Palavras-chave em inglês (Keywords): Açai, Spray drying, Physicochemical properties, Glass transition, Stability

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Miriam Dupas Hubinger
Carmen Sílvia Fávaro Trindade
Carlos Raimundo Ferreira Grosso
Javier Telis Romero
Wanderley Pereira de Oliveira

Data de defesa: 14/08/2009

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

Essa tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS no Curso de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas.

Campinas, _____ de _____ de 2009.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Míriam Dupas Hubinger
(Orientadora)

Prof^ª. Dr^ª. Carmen Sílvia Fávaro Trindade
(Membro Titular – FZEA / USP)

Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso
(Membro Titular – FEA / UNICAMP)

Prof. Dr. Javier Telis Romero
(Membro Titular – IBILCE / UNESP)

Prof. Dr. Wanderley Pereira de Oliveira
(Membro Titular – FCFRP / USP)

Prof^ª. Dr^ª. Alessandra Faria Baroni
(Membro Suplente – UMT / E.E. Mauá)

Prof^ª. Dr^ª. Juliana Tófano de Campos Leite Toneli
(Membro Suplente – CECS / UFABC)

Prof^ª. Dr^ª. Rosiane Lopes da Cunha
(Membro Suplente – FEA / UNICAMP)

*“Tua caminhada ainda não terminou.
A realidade te acolhe dizendo que pela frente
o horizonte da vida necessita de tuas palavras e do teu silêncio.
Se amanhã sentires saudades, lembra-te da fantasia
e sonha com tua próxima vitória.
Vitória que todas as armas do mundo jamais conseguirão obter,
porque é uma vitória que surge da paz e não do ressentimento.
É certo que irás encontrar situações tempestuosas novamente,
mas haverá de ver sempre o lado bom da chuva que cai,
e não a faceta do raio que destrói.
Se não consegues entender que o céu deve estar dentro de ti,
é inútil buscá-lo acima das nuvens e ao lado das estrelas.
Por mais que tenhas errado e que erres,
para ti haverá sempre esperança,
enquanto te envergonhares de teus erros.
Tu és jovem.
Atender a quem te chama é belo.
Lutar por quem te rejeita é quase chegar à perfeição.
A juventude precisa de sonhos e se nutrir de lembranças,
assim como o leito dos rios precisa da água que rola
e o coração necessita de afeto.
Não faças do amanhã o sinônimo de nunca,
nem o ontem te seja o mesmo que nunca mais.
Teus passos ficaram.
Olhes para trás...
Mas vá em frente, pois há muitos que precisam que chegues,
para poderem seguir-te.”*

(Charles Chaplin)

*“A melhor de todas as coisas é aprender.
O dinheiro pode ser perdido ou roubado,
a saúde e força podem falhar,
mas o que você dedicou à sua mente é seu para sempre.”*

(Louis L'Amour)

“Um homem precisa viajar. Por sua conta, não por meio de histórias, imagens, livros ou TV. Precisa viajar por si, com seus olhos e pés, para entender o que é seu. Para um dia plantar as suas árvores e dar-lhes valor. Conhecer o frio para desfrutar o calor. E o oposto. Sentir a distância e o desabrigo para estar bem sob o próprio teto. Um homem precisa viajar para lugares que não conhece para quebrar essa arrogância que nos faz ver o mundo como o imaginamos, e não simplesmente como é ou pode ser; que nos faz professores e doutores do que não vimos, quando deveríamos ser alunos, e simplesmente ir ver.”

(Amyr Klink)

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Elizabeth e José Carlos (in memoriam),
a quem devo tudo o que sou.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me ouvir tantas e tantas vezes, iluminando meus pensamentos e me direcionando para escolhas corretas. E por sempre ter colocado em meu caminho pessoas tão especiais...

À minha família, meu maior presente, pelo apoio, torcida e por, mesmo sem entender todas as dificuldades do desenvolvimento de um trabalho científico, se alegrar com as minhas conquistas e se preocupar com as minhas angústias. Em especial à minha mãe, por sonhar meus sonhos, pelo amor e pela dedicação durante todos esses anos, algumas vezes abdicando de sua felicidade em função da minha.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) – UNICAMP, pela oportunidade e pela estrutura oferecida para a realização deste trabalho.

Ao CIRAD (Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement), pela oportunidade do doutorado sanduíche, pela estrutura oferecida e pelo suporte financeiro.

Ao CNPq, pela bolsa de doutorado, à CAPES, pela bolsa de doutorado-sanduíche, e à FAPESP, pelo auxílio financeiro.

À Prof^ª. Dr^ª. Míriam Dupas Hubinger, pela orientação, paciência, compreensão, preocupação e pela amizade construída ao longo destes 6 anos. Obrigada por estar sempre disposta a me ouvir e me aconselhar, e pela confiança que sempre demonstrou em mim e no meu trabalho, algumas vezes quando eu mesma não acreditava. A você, Miriam, toda a minha gratidão e carinho.

À Dr^ª. Catherine Brabet, por todo o apoio, incentivo e assistência antes, durante e após a realização do doutorado sanduíche.

A todos os membros da banca examinadora, pelas valiosas sugestões e correções, que muito contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Grosso, pela concessão de uso do spray dryer de seu laboratório e pela disponibilidade e boa vontade em ajudar, todas as vezes em que precisei.

À Prof^ª. Dr^ª. Alessandra Faria Baroni, pela amizade desde o mestrado, por acompanhar meu doutorado desde o início, sempre disposta a participar no que fosse preciso, e por me ajudar a superar o grande fantasma do DSC.

Aos professores do DEA, pela convivência e aprendizado. Em especial à Prof^ª. Dr^ª. Rosiane Lopes da Cunha, pela oportunidade dos trabalhos “extra-tese”, pela paciência, confiança, amizade e ótima presença de espírito.

Aos pesquisadores Dominique Pallet, Pierre Brat, Max Reynes e Olivier Gibert, pela recepção no CIRAD e por todas as sugestões dadas ao trabalho.

Ao Sr. Francisco (Palamaz Ind. e Com. Ltda.), pela recepção e disponibilidade na fábrica de polpa de açaí, em Belém, e ao Sr. Fernando e ao Marcos, pela atenção e gentileza ao me acompanharem nos açazais de Igarapé-Miri.

Às técnicas Joyce (LEP/FEA), Kelly e Andrea (LRAC/FEQ), Pascaline (CIRAD), Yara (DEPAN/FEA), Fifa (LEB/FEA) e ao Daniel (CIRAD), pela ajuda todas as vezes em que precisei, tanto na realização de análises como na utilização de equipamentos.

Ao Samuel, pela paciência, generosidade e por me ensinar a praticar a arte da orientação (ou desorientação?!), mesmo à distância.

À Lou e à Cris, pelos quase 12 anos de convivência, sempre muito divertidos, pela grande amizade e pelas longas conversas e desabafos reais e virtuais. Obrigada por sempre me ouvirem e por estarem ao meu lado nos momentos mais críticos da graduação, do mestrado e do doutorado. E nos momentos mais felizes também!

À Ana P., por, aqui ou do outro lado do mundo, sempre me fazer dar muitas risadas, com seu bom humor inteligente e sutil. À Márcia Simões, pela companhia mais que divertida no início do doutorado, pelas caronas e pelos eventos gastronômicos. “Tesouros perdidos” que deixaram saudades...

Às amigas e companheiras de almoço mais fiéis: Lorena, pelos momentos de descontração, trocas de confidências e por me mostrar que existe alguém no mundo mais desesperada do que eu; Helena, pelas crises e dúvidas divididas e pelas importantes informações sobre onde comprar bolsas, óculos e afins; Leila, pelas dicas, conselhos e por sempre me ajudar a defender o melhor time do Brasil contra as intrigas da oposição.

Á Aninha, pela companhia indispensável nas viagens, pela ajuda no reômetro, por todas as conversas, crises existenciais e carmas compartilhados.

Ao Giba, o agregado mais agregado da FEA, por todas as demonstrações de amizade, pelos passeios, visitas e pela companhia nos eventos sociais e gastronômicos.

A todo o pessoal da sala 28 e do laboratório (Fabi, Marcela, Carol, Lizi, Bia, Vanessa, Nenis, Gustavo, Ângelo, Délia, Elen, Julio, Gláucia...) pela agradável convivência, pelas risadas e por todas as besteiras faladas durante esses 4 anos.

Às amigas de fora da FEA (Ana, Mariana, Taci, Bel, Marcia, Thaís...), por, apesar da distância, estarem sempre presentes de alguma forma, se alegrando com minhas conquistas, me ajudando a levantar nos tropeços e torcendo para o meu sucesso.

Aos amigos que eu tive a oportunidade de conhecer na França e que fizeram daqueles meses alguns dos melhores dos últimos tempos: Fernando, Janice, Nádia, Ricardo, Daniela, Aline, Daniel, Itamar, Emilie Bony, Emilie Dussossoy, Vanessa, By, Joseph, Aféke... Em especial Á Geneviève, minha “mãezinha” francesa, e à Tatiane, pela amizade e pela enorme ajuda durante o meu primeiro mês no CIRAD.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho...

MUITO OBRIGADA!!! ☺

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
ÍNDICE DE TABELAS	xxi
RESUMO.....	xxv
ABSTRACT	xxvii
NOMENCLATURA	xxix
CAPÍTULO 1 : INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1. INTRODUÇÃO.....	1
1.2. OBJETIVOS	3
1.3. ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	4
1.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	5
CAPÍTULO 2 : REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. AÇAÍ	7
2.1.1. Aspectos gerais.....	7
2.1.2. Antocianinas	9
2.1.3. Atividade antioxidante.....	11
2.2. SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO (<i>SPRAY DRYING</i>).....	15
2.2.1. Aspectos gerais.....	15
2.2.2. Secagem de sucos de fruta por atomização.....	17
2.3. MICROENCAPSULAÇÃO	20
2.3.1. Aspectos gerais.....	20
2.3.2. Agentes carreadores.....	22
2.3.2.1. Maltodextrinas	23
2.3.2.2. Goma arábica.....	25
2.3.2.3. Fécula de mandioca	26
2.4. CARACTERIZAÇÃO DE ALIMENTOS EM PÓ	27
2.4.1. Microestrutura.....	28
2.4.2. Distribuição do tamanho de partículas	29
2.5. ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÁGUA	30
2.5.1. Atividade de água e umidade de equilíbrio.....	30
2.5.2. Modelagem matemática das isotermas de sorção.....	33
2.6. TRANSIÇÃO VÍTREA EM ALIMENTOS.....	35
2.6.1. Transições de fase em alimentos	35
2.6.2. Transição vítrea.....	37
2.6.3. Plasticização pela água.....	39
2.7. ESTABILIDADE DOS ALIMENTOS	40
2.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

CAPÍTULO 3 : INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO DO SUCO DE AÇAÍ 53

RESUMO..... 53

3.1. INTRODUÇÃO.....	54
3.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	56
3.2.1. <i>Material</i>	56
3.2.1.1. Matéria-prima.....	56
3.2.1.2. Agente carreador.....	57
3.2.2. <i>Métodos</i>	57
3.2.2.1. Preparo das amostras.....	57
3.2.2.2. Comportamento reológico.....	58
3.2.2.3. Secagem em <i>spray dryer</i>	58
3.2.2.4. Análises físico-químicas.....	61
3.2.2.4.1. Teor de umidade.....	61
3.2.2.4.2. Teor de antocianinas.....	61
3.2.2.4.3. Higroscopicidade.....	62
3.2.2.4.4. Morfologia.....	62
3.2.2.4.5. Distribuição do tamanho de partículas.....	62
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
3.3.1. <i>Caracterização da matéria-prima</i>	63
3.3.2. <i>Comportamento reológico</i>	64
3.3.3. <i>Planejamento experimental</i>	68
3.3.3.1. Teor de umidade.....	69
3.3.3.2. Higroscopicidade.....	73
3.3.3.3. Rendimento.....	77
3.3.3.4. Retenção de antocianinas.....	81
3.3.3.5. Morfologia das partículas.....	85
3.3.3.6. Distribuição do tamanho de partículas.....	89
3.3.3.7. Seleção das melhores condições de secagem.....	92
3.3.3.8. Validação dos modelos obtidos.....	92
3.3.3.9. Ensaio adicionais.....	93
3.4. CONCLUSÕES.....	95
3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

CAPÍTULO 4 : CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO SUCO DE AÇAÍ EM PÓ PRODUZIDO POR *SPRAY DRYING* COM DIFERENTES AGENTES CARREADORES 101

RESUMO..... 101

4.1. INTRODUÇÃO.....	102
4.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	104
4.2.1. <i>Material</i>	104
4.2.1.1. Matéria-prima.....	104
4.2.1.2. Agentes carreadores.....	104

4.2.2. Métodos	104
4.2.2.1. Preparo das amostras	104
4.2.2.2. Análises físico-químicas.....	105
4.2.2.2.1. Teor de umidade	105
4.2.2.2.2. Atividade de água	105
4.2.2.2.3. Densidade aparente.....	105
4.2.2.2.4. Densidade absoluta.....	105
4.2.2.2.5. Porosidade intragranular.....	106
4.2.2.2.6. Solubilidade	106
4.2.2.2.7. Molhabilidade.....	106
4.2.2.2.8. Distribuição do tamanho de partículas	107
4.2.2.2.9. Morfologia	107
4.2.2.2.10. Cor	108
4.2.2.2.11. Polifenóis totais	108
4.2.2.2.12. Identificação e quantificação das antocianinas.....	109
4.2.2.2.13. Antocianinas totais	110
4.2.2.2.14. Atividade antioxidante.....	110
4.2.2.3. Análise estatística	112
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	112
4.3.1. Umidade e atividade de água	112
4.3.2. Densidade aparente, densidade absoluta e porosidade	114
4.3.3. Solubilidade e molhabilidade	116
4.3.4. Distribuição do tamanho de partículas.....	120
4.3.5. Morfologia.....	123
4.3.6. Cor.....	125
4.3.7. Polifenóis totais.....	127
4.3.8. Identificação e quantificação das antocianinas	128
4.3.9. Antocianinas totais	131
4.3.10. Atividade antioxidante.....	133
4.4. CONCLUSÕES	135
4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136
CAPÍTULO 5 : ISOTERMAS DE SORÇÃO E TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DO SUCO DE AÇAÍ EM PÓ PRODUZIDO POR SPRAY DRYING COM DIFERENTES AGENTES CARREADORES.....	143
RESUMO.....	143
5.1. INTRODUÇÃO.....	144
5.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	146
5.2.1. Material	146
5.2.1.1. Matéria-prima	146
5.2.1.2. Agentes carreadores.....	146
5.2.2. Métodos	146
5.2.2.1. Preparo das amostras	146
5.2.2.2. Isotermas de sorção	147

5.2.2.3. Temperatura de transição vítrea	148
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	150
5.3.1. <i>Isotermas de sorção</i>	150
5.3.2. <i>Temperatura de transição vítrea</i>	157
5.3.3. <i>Estabilidade com base na a_w e na T_g</i>	162
5.4. CONCLUSÕES	165
5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	165
CAPÍTULO 6 : EFEITO DAS CONDIÇÕES DE ESTOCAGEM NA ESTABILIDADE DAS ANTOCIANINAS E NA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO SUCO DE AÇAÍ EM PÓ PRODUZIDO COM DIFERENTES AGENTES CARREADORES	171
RESUMO.....	171
6.1. INTRODUÇÃO.....	172
6.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	174
6.2.1. <i>Material</i>	174
6.2.1.1. <i>Matéria-prima</i>	174
6.2.1.2. <i>Agentes carreadores</i>	174
6.2.2. <i>Métodos</i>	174
6.2.2.1. <i>Preparo das amostras</i>	174
6.2.2.2. <i>Estudo da estabilidade</i>	175
6.2.2.3. <i>Análises físico-químicas</i>	176
6.2.2.3.1. <i>Antocianinas totais</i>	176
6.2.2.3.2. <i>Atividade antioxidante</i>	176
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	177
6.3.1. <i>Estabilidade das antocianinas</i>	177
6.3.2. <i>Atividade antioxidante</i>	191
6.4. CONCLUSÕES	196
6.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	196
CAPÍTULO 7 : CONCLUSÕES GERAIS.....	203
APÊNDICE A	209
APÊNDICE B.....	211

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura química das antocianinas.....	10
Figura 2.2. Esquema de funcionamento de um <i>spray dryer</i>	16
Figura 2.3. Etapas do processo de secagem de produtos ricos em açúcar em <i>spray dryer</i> .	19
Figura 2.4. Micropartículas com diferentes tipos de estrutura.	20
Figura 2.5. Isotermas de adsorção e dessorção.....	32
Figura 2.6. Tipos de isotermas de sorção	34
Figura 2.7. Exemplos de processos que resultam em sólidos amorfos.....	36
Figura 3.1. Etapas de produção da polpa de açaí congelada: (a) Açaí ainda no açazeiro; (b) Colhedor chegando com o açaí; (c) Açaí sendo processado nas “batedeiras”; (d) Polpa de açaí sendo embalada antes de ir para a câmara frigorífica.	56
Figura 3.2. <i>Spray dryer</i> utilizado nos ensaios de secagem.....	59
Figura 3.3. Curvas de escoamento para as diferentes concentrações de maltodextrina.	64
Figura 3.4. Viscosidade aparente em função da taxa de deformação, para as diferentes concentrações de maltodextrina.	66
Figura 3.5. Viscosidade aparente da polpa de açaí filtrada, em função da concentração de maltodextrina.....	67
Figura 3.6. Superfícies de resposta para umidade, relacionando: (a) temperatura × vazão mássica, para 20% de agente carreador; (b) temperatura × concentração de agente, para uma vazão mássica de 15g/min; (c) vazão mássica × concentração de agente, para 170°C.	72
Figura 3.7. Superfícies de resposta para higroscopicidade, relacionando: (a) temperatura × vazão mássica, para 20% de agente carreador; (b) temperatura × concentração de agente, para uma vazão mássica de 15g/min; (c) vazão mássica × concentração de agente, para 170°C.....	76
Figura 3.8. Superfícies de resposta para o rendimento, relacionando: (a) temperatura × vazão mássica, para 20% de agente carreador; (b) temperatura × concentração de agente, para uma vazão de 15g/min; (c) vazão mássica × concentração de agente, para 170°C.	80
Figura 3.9. Superfície de resposta para retenção de antocianinas, relacionando temperatura × concentração de agente, para uma vazão mássica de 15g/min.....	83

Figura 3.10. Polpa de açaí em pó produzida com temperatura do ar de secagem de 170°C, vazão mássica de 15g/min, e concentração de maltodextrina de (a) 10%, (b) 20% e (c) 30%.....	84
Figura 3.11. Imagens das partículas resultantes da secagem do suco de açaí, produzidas com diferentes concentrações de maltodextrina (MD).....	85
Figura 3.12. Imagens dos pós resultantes da secagem do suco de açaí, com 20% de maltodextrina, produzidos sob diferentes temperaturas do ar de secagem.....	87
Figura 3.13. Distribuição do tamanho de partículas dos pós produzidos em diferentes temperaturas de secagem, com 20% de maltodextrina e vazão mássica de 15g/min. ..	89
Figura 3.14. Distribuição do tamanho de partículas dos pós produzidos com diferentes concentrações de maltodextrina, a 170°C e vazão mássica de 15g/min.	89
Figura 4.1. Dispositivo para determinação do tempo de molhamento de pós.....	107
Figura 4.2. Distribuição do tamanho de partículas para as amostras produzidas com os diferentes tipos de agentes carreadores.	120
Figura 4.3. Imagens das partículas resultantes da secagem do suco de açaí, produzidas com diferentes agentes carreadores (aumento de 2000 vezes).....	123
Figura 4.4. Imagem das partículas de fécula de mandioca pura (aumento de 2000 vezes).	125
Figura 4.5. Cromatograma das antocianinas extraídas do suco de açaí filtrado: cianidina-3-glicosídeo (A) e cianidina-3-rutinosídeo (B).....	129
Figura 4.6. Cromatograma das antocianinas extraídas do suco de açaí em pó produzido com maltodextrina 10DE: cianidina-3-glicosídeo (A) e cianidina-3-rutinosídeo (B).....	129
Figura 5.1. Isotermas de sorção do suco de açaí em pó produzido com diferentes agentes carreadores, ajustadas pelo modelo de BET.....	152
Figura 5.2. Amostras produzidas com diferentes agentes carreadores, armazenadas em diferentes umidades relativas, a 25°C.....	156
Figura 5.3. Termograma obtido no calorímetro Perkin Elmer DSC 7, para a amostra produzida com fécula de mandioca, armazenada em umidade relativa de 32,8%.	157
Figura 5.4. Termograma obtido no calorímetro TA-MDSC-2920, para a amostra produzida com fécula de mandioca, armazenada em umidade relativa de 32,8%.	158
Figura 5.5. Temperatura de transição vítrea em função do conteúdo de sólidos, para o suco de açaí em pó produzido com diferentes agentes carreadores.....	161

Figura 5.6. Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio, em função da atividade de água, para as amostras produzidas com: (a) maltodextrina 10DE, (b) maltodextrina 20DE, (c) goma arábica e (d) fécula de mandioca.....	163
Figura 6.1. Cinética de degradação das antocianinas nas partículas produzidas com maltodextrina 10DE, estocadas em diferentes condições de temperatura e atividade de água: (a) teor de antocianinas e (b) variação de $\ln(C_t/C_0)$, ao longo do tempo.	178
Figura 6.2. Cinética de degradação das antocianinas nas partículas produzidas com maltodextrina 20DE, estocadas em diferentes condições de temperatura e atividade de água: (a) teor de antocianinas e (b) variação de $\ln(C_t/C_0)$, ao longo do tempo.	179
Figura 6.3. Cinética de degradação das antocianinas nas partículas produzidas com goma arábica, estocadas em diferentes condições de temperatura e atividade de água: (a) teor de antocianinas e (b) variação de $\ln(C_t/C_0)$, ao longo do tempo.	180
Figura 6.4. Cinética de degradação das antocianinas nas partículas produzidas com fécula de mandioca, estocadas em diferentes condições de temperatura e atividade de água: (a) teor de antocianinas e (b) variação de $\ln(C_t/C_0)$, ao longo do tempo.....	181
Figura 6.5. Cinética de degradação das antocianinas no suco de açaí liofilizado, estocado em diferentes condições de temperatura e atividade de água: (a) teor de antocianinas e (b) variação de $\ln(C_t/C_0)$, ao longo do tempo.	182
Figura 6.6. Atividade antioxidante das partículas produzidas com maltodextrina 10DE, estocadas em diferentes condições de temperatura e atividade de água.....	192
Figura 6.7. Atividade antioxidante das partículas produzidas com maltodextrina 20DE, estocadas em diferentes condições de temperatura e atividade de água.....	192
Figura 6.8. Atividade antioxidante das partículas produzidas com goma arábica, estocadas em diferentes condições de temperatura e atividade de água.	193
Figura 6.9. Atividade antioxidante das partículas produzidas com fécula de mandioca, estocadas em diferentes condições de temperatura e atividade de água.....	193
Figura 6.10. Atividade antioxidante das partículas do suco de açaí liofilizado, estocadas em diferentes condições de temperatura e atividade de água.	194

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição química da polpa de açaí.....	8
Tabela 2.2. Vantagens e desvantagens da microencapsulação por <i>spray drying</i>	22
Tabela 2.3. Principais agentes carreadores em alimentos.	23
Tabela 2.4. Características dos amidos e seus hidrolisados, de acordo com sua DE	24
Tabela 2.5. Modelos matemáticos para o ajuste de isotermas de sorção de alimentos.	34
Tabela 3.1. Variáveis independentes codificadas.....	60
Tabela 3.2. Planejamento experimental da secagem em <i>spray dryer</i>	60
Tabela 3.3. Composição química centesimal da polpa de açaí média pura e filtrada.	63
Tabela 3.4. Modelos utilizados para modelar o comportamento reológico de alimentos. ...	65
Tabela 3.5. Parâmetros de ajuste dos modelos Newtoniano e Lei da Potência aos dados do comportamento reológico das amostras alimentadas no <i>spray dryer</i>	65
Tabela 3.6. Valores das respostas obtidas na secagem do suco de açaí em <i>spray dryer</i> e temperatura de saída do produto.....	68
Tabela 3.7. Efeito estimado, erro, coeficiente <i>t</i> e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para umidade.	70
Tabela 3.8. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para umidade.....	71
Tabela 3.9. Efeito estimado, erro, coeficiente <i>t</i> e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para higroscopicidade.....	74
Tabela 3.10. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para higroscopicidade. .	75
Tabela 3.11. Efeito estimado, erro, coeficiente <i>t</i> e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para o rendimento.....	78
Tabela 3.12. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para o rendimento.	79
Tabela 3.13. Efeito estimado, erro, coeficiente <i>t</i> e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para retenção de antocianinas.....	81
Tabela 3.14. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para retenção de antocianinas.	82
Tabela 3.15. Diâmetro médio $D[4,3]$ das partículas produzidas em diferentes temperaturas, com 20% de maltodextrina e vazão mássica de 15g/min.	90
Tabela 3.16. Diâmetro médio $D[4,3]$ das partículas produzidas com diferentes concentrações de maltodextrina, a 170°C e vazão mássica de 15g/min.	91

Tabela 3.17. Valores experimentais e preditos para as análises realizadas nos pós produzidos nas condições selecionadas pelo planejamento experimental (140°C, 15g/min e 10% de maltodextrina).	93
Tabela 3.18. Análises realizadas nos pós produzidos com 10%, 8% e 6% de maltodextrina (MD), nas condições de temperatura e vazão mássica selecionadas pelo planejamento experimental (140°C e 15 g/min).....	94
Tabela 4.1. Umidade e a_w dos pós produzidos com diferentes agentes carreadores.	112
Tabela 4.2. Densidade aparente, densidade absoluta e porosidade das partículas produzidas com diferentes agentes carreadores.	114
Tabela 4.3. Solubilidade das partículas produzidas com diferentes agentes carreadores...	116
Tabela 4.4. Diâmetro médio das partículas produzidas com cada agente carreador.	121
Tabela 4.5. Parâmetros de cor das amostras produzidas com diferentes agentes carreadores.	125
Tabela 4.6. Conteúdo de polifenóis totais para as amostras produzidas com diferentes agentes carreadores.....	127
Tabela 4.7. Quantificação individual das antocianinas presentes nas amostras produzidas com diferentes agentes carreadores.	130
Tabela 4.8. Conteúdo de antocianinas totais presentes nas amostras produzidas com diferentes agentes carreadores.	132
Tabela 4.9. Atividade antioxidante das amostras produzidas com diferentes agentes carreadores, medida pelos métodos ORAC e DPPH.....	133
Tabela 5.1. Valores de a_w relacionados às soluções salinas saturadas a 25°C.	147
Tabela 5.2. Valores experimentais de umidade de equilíbrio a 25°C, para as amostras produzidas com diferentes tipos de agentes carreadores.....	150
Tabela 5.3. Parâmetros de ajuste das isotermas de sorção do suco de açaí em pó produzido com diferentes agentes carreadores.	151
Tabela 5.4. Temperatura de transição vítrea dos pós produzidos com diferentes agentes carreadores, armazenados em diferentes atividades de água.....	158
Tabela 5.5. Parâmetros de ajuste do modelo de Gordon-Taylor, para o suco de açaí em pó produzido com diferentes agentes carreadores.	160
Tabela 5.6. Valores críticos de atividade de água (a_{wc}) e umidade (X_c), para os pós produzidos com diferentes agentes carreadores.	164

Tabela 6.1. Parâmetros cinéticos da degradação das antocianinas no suco de açaí seco por <i>spray drying</i> utilizando maltodextrina 10DE como agente carreador.	183
Tabela 6.2. Parâmetros cinéticos da degradação das antocianinas no suco de açaí seco por <i>spray drying</i> utilizando maltodextrina 20DE como agente carreador.	183
Tabela 6.3. Parâmetros cinéticos da degradação das antocianinas no suco de açaí seco por <i>spray drying</i> utilizando goma arábica como agente carreador.	184
Tabela 6.4. Parâmetros cinéticos da degradação das antocianinas no suco de açaí seco por <i>spray drying</i> utilizando fécula de mandioca como agente carreador.	184
Tabela 6.5. Parâmetros cinéticos da degradação das antocianinas no suco liofilizado.	184
Tabela 6.6. Valores de Q_{10} para as amostras atomizadas estocadas em diferentes a_w 's	185

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção do suco de açaí em pó pelo processo de *spray drying*. Inicialmente, avaliou-se a influência das condições de processo sobre a umidade, higroscopicidade, a retenção de antocianinas e o rendimento do processo, através de um delineamento composto central rotacional 2³ completo. A partir das condições selecionadas nessa primeira etapa (temperatura de secagem de 140°C, vazão mássica de 15g/min e 6% de agente carreador), foram produzidas partículas utilizando quatro diferentes tipos de agentes carreadores: maltodextrina 10DE, maltodextrina 20DE, goma arábica e fécula de mandioca. Essas partículas foram então submetidas a uma caracterização físico-química, sendo analisadas em relação às seguintes propriedades: umidade, atividade de água, densidade, porosidade, solubilidade, molhabilidade, distribuição do tamanho de partículas, morfologia, cor, polifenóis totais, antocianinas e atividade antioxidante. As amostras produzidas com maltodextrina 20DE e com goma arábica apresentaram maiores valores de umidade e atividade de água, e menor tamanho de partículas., enquanto as produzidas com fécula de mandioca apresentaram menor solubilidade e porosidade e maior densidade aparente e molhabilidade, maior diâmetro médio e maior perda de polifenóis e antocianinas durante o processo de secagem. Em seguida, avaliou-se a estabilidade destas partículas, quando expostas a diferentes umidades relativas, através da construção de isotermas de sorção e da determinação da temperatura de transição vítrea. As amostras produzidas com fécula de mandioca foram apresentaram menor higroscopicidade, seguidas pelas produzidas com maltodextrina 10DE. A temperatura de transição vítrea diminuiu com o aumento do teor de umidade das amostras, confirmando o efeito plasticizante da água sobre esta propriedade. Por fim, realizou-se um estudo da estabilidade das antocianinas e da atividade antioxidante nos pós estocados em diferentes condições de temperatura e umidade relativa. O aumento nessas duas condições resultou em uma maior degradação das antocianinas. A atividade antioxidante das amostras também diminuiu com o aumento da umidade relativa, mas aumentou com o aumento da temperatura de estocagem. As partículas produzidas com maltodextrina 10DE foram as que apresentaram maiores tempos de meia-vida, seguidas pelas produzidas com goma arábica.

Palavras-chave: açaí, secagem por atomização, propriedades físico-químicas, transição vítrea, estabilidade.

ABSTRACT

The objective of this work was to obtain a powdered açai juice by spray drying. The influence of process conditions on the moisture content, hygroscopicity, anthocyanin retention and process yield was evaluated using a 2³ experimental design. From the conditions selected in this first section, (inlet air temperature of 140°C, feed flow rate of 15 g/min and 6% of carrier agent), particles were produced with four types of carrier agents: maltodextrin 10DE, maltodextrin 20DE, gum Arabic and tapioca starch. These particles were then characterized with respect to moisture content, water activity, density, porosity, solubility, wettability, particles size distribution, morphology, color, total polyphenolics, anthocyanin content and antioxidant activity. The samples produced with maltodextrin 20DE and with gum Arabic exhibited the highest moisture content and water activity, and the lowest particles size. The particles produced with tapioca starch were the less soluble, less porous and with the lowest bulk density and wettability, highest mean diameter and highest poliphenolic and anthocyanin loss, during the spray drying process. Particles stability, when exposed to different relative humidities, was evaluated through the construction of sorption isotherms and determination of the glass transition temperature. The samples produced with tapioca starch were the less hygroscopic, followed by those produced with maltodextrin 10DE. Glass transition temperature decreased with increasing moisture content, confirming the plasticizant effect of water on this property. Finally, a study about anthocyanin stability and antioxidant activity of powders stored at different temperatures and relative humidities was carried out. The increase of both these conditions resulted in higher anthocyanin degradation. The antioxidant activity also decreased with increasing relative humidity, but increased with increasing temperature. The particles produced with maltodextrina 10DE showed the highest half-life followed by those produced with gum Arabic.

Keywords: açai, spray drying, physicochemical properties, glass transition, stability.

NOMENCLATURA

A	constante da equação de Halsey
a_w	atividade de água
B	constante da equação de Halsey
C	constante da equação de Oswin
C_t	concentração de antocianinas no tempo t (mg/g m.s. suco)
C_0	concentração inicial de antocianinas (mg/g m.s. suco)
C_{BET}	constante da equação de BET
C_{GAB}	constante da equação de GAB
C_{p1}	calor específico dos sólidos (kcal/kg.°C)
C_{p2}	calor específico a água (kcal/kg.°C)
D	constante da equação de Oswin
DR	módulo do desvio relativo médio (%)
E	coeficiente de absorção (l/g.cm)
E_M	absortividade molar (l/mol.cm)
k	constante de velocidade da reação de degradação (dias ⁻¹)
K	índice de consistência (Pa.s ⁿ)
K_A	constante da equação de Peleg
K_B	constante da equação de Peleg
K_{GAB}	constante da equação de GAB
k_{GT}	constante do modelo de Gordon-Taylor
k_H	constante da equação de Henderson
M	concentração de maltodextrina (%)
n	índice de escoamento
N	número de camadas moleculares
n_A	constante da equação de Peleg

n_B	constante da equação de Peleg
n_H	constante da equação de Henderson
P	pressão de vapor de água em equilíbrio no alimento
P_o	pressão de vapor da água pura
t	tempo (dias)
$t_{1/2}$	tempo de meia-vida (dias)
T_g	temperatura de transição vítrea
T_{g1}	temperatura de transição vítrea dos sólidos (°C)
T_{g2}	temperatura de transição vítrea da água (°C)
UR	umidade relativa (%)
V_E	valor experimental
V_P	valor predito
w_1	fração de sólidos no alimento (g/g total)
w_2	fração de água no alimento (g/g total)
X_e	umidade de equilíbrio (g água/g sólidos secos)
X_m	umidade na monocamada molecular (g água/g sólidos secos)

Letras gregas

$\dot{\gamma}$	taxa de deformação (s^{-1})
σ	tensão (Pa)
μ	viscosidade (Pa.s)
ρ	densidade (g/ml)
ε	porosidade

CAPÍTULO 1 : INTRODUÇÃO GERAL

1.1. INTRODUÇÃO

O açaí é uma fruta típica da Amazônia, que, além de apresentar um alto valor energético, também é rica em fibras, vitamina E, proteínas, minerais e ácidos graxos essenciais como Ômega-6 e Ômega-9. Ultimamente o açaí vem despertando a atenção pelo alto teor de antocianinas presentes em sua composição. Trata-se de um flavonoide responsável pela coloração característica desta fruta, que apresenta um elevado poder antioxidante (SCHAUSS *et al.*, 2006; HASSIMOTO, GENOVESE e LAJOLO, 2005).

A presença das antocianinas tem aumentado o destaque dado ao açaí, não apenas por suas propriedades funcionais, que têm levado várias empresas estrangeiras a produzirem cápsulas de açaí, mas também pelo fato desta fruta ser considerada uma importante fonte de pigmentos naturais, que não apresentam efeitos tóxicos e podem contribuir para a diminuição do uso de pigmentos sintéticos em alimentos.

No entanto, devido à sua alta perecibilidade, o açaí apresenta uma vida de prateleira muito curta, mesmo sob refrigeração. Além disso, as antocianinas são pigmentos bastante instáveis ao processamento e armazenamento. Desta forma, a indústria alimentícia está constantemente em busca de novas fontes destes pigmentos, que sejam mais estáveis e apresentem um baixo custo (DEL POZO-INSFRAN *et al.*, 2004).

A produção de açaí em pó representa uma alternativa no sentido de melhorar a conservação deste produto. Os produtos em pó apresentam baixa atividade de água, o que dificulta ou até impede o crescimento de microorganismos e as reações físico-químicas responsáveis por sua deterioração, aumentando, assim, sua vida útil. A produção de polpa de frutas em pó também apresenta como vantagem uma maior facilidade no transporte, armazenamento e manuseio do produto final, seja para o consumo na forma direta ou como ingrediente na elaboração de outros produtos alimentícios.

O processo normalmente utilizado na produção de sucos de fruta em pó é a secagem por atomização (*spray drying*). Trata-se de um processo econômico e flexível, realizado em

um equipamento de fácil manipulação. A secagem em *spray dryer* consiste basicamente na atomização do líquido em um compartimento que recebe um fluxo de ar quente, de modo que a rápida evaporação da água permite manter baixa a temperatura das partículas. Desta forma, esta técnica permite a secagem de produtos sensíveis ao calor, sem afetar demasiadamente sua qualidade (RÉ, 1998).

As características finais do produto em pó obtido em um processo de secagem por atomização dependem de algumas variáveis de processo, tais como as características do líquido atomizado (teor de sólidos, tamanho das partículas, viscosidade), tipo e mecanismo de funcionamento do atomizador, e as características do ar de secagem. É importante que o processo seja otimizado, a fim de se obter produtos com melhores características sensoriais e nutricionais, além de um melhor rendimento de secagem.

Apesar de todas as vantagens relacionadas ao processo de secagem por atomização, os pós resultantes da secagem de sucos de fruta costumam apresentar alguns problemas de manipulação, tais como pegajosidade (*stickiness*) e alta higroscopicidade, decorrentes da presença de açúcares e ácidos de baixo peso molecular, que apresentam uma baixa temperatura de transição vítrea. Isso pode provocar a adesão do pó às paredes do secador, dificuldade de manipulação, empastamento e compactação, tornando seu armazenamento e utilização substancialmente mais difíceis. Nesse contexto, o uso de aditivos (agentes carreadores) a fim de aumentar a temperatura de transição vítrea do produto, facilitando a secagem e as operações de transporte e armazenamento, é fundamental (BHANDARI *et al.*, 1993).

Os principais agentes carreadores utilizados em alimentos são os amidos e seus derivados, algumas gomas, lipídeos e proteínas. No caso dos sucos de frutas, os agentes mais comumente utilizados têm sido as maltodextrinas e a goma arábica (GABAS *et al.*, 2007; CANO-CHAUCA *et al.*, 2005; RIGHETTO, 2003; DIB TAXI, 2001). Estes agentes são também usados nos processos de microencapsulação de alimentos e ingredientes por *spray drying*.

A microencapsulação é uma técnica que tem a função de proteger o material encapsulado de fatores que possam vir a causar a sua deterioração, tais como oxigênio, luz

ou umidade. Esta técnica favorece o aumento da vida útil, a manutenção do *flavor* e da cor, além de reduzir a volatilidade, a higroscopicidade e a reatividade do produto, aumentando sua estabilidade em condições adversas.

Considerando-se que o açaí apresenta uma grande quantidade de antocianinas e consequentemente, uma elevada atividade antioxidante, quando comparado a outras frutas, e levando-se em conta o fato de que as antocianinas são pigmentos instáveis frente a agentes como oxigênio, luz, calor, metais e pHs muito baixos, a microencapsulação pode representar uma técnica promissora, no sentido de aumentar a estabilidade destes pigmentos. Além disso, a utilização de agentes carreadores pode promover um melhor manuseio do produto final obtido, conferindo uma maior proteção contra a adsorção de umidade do ambiente e tornando-o menos higroscópico.

Dessa forma, o estudo do processo de microencapsulação por *spray drying*, bem como do efeito da aplicação de diferentes tipos de agentes carreadores, sobre as características do suco de açaí em pó após a secagem e durante a estocagem torna-se importante, uma vez que este produto representa um potencial corante natural, além de apresentar um alto valor nutricional.

1.2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal a obtenção do suco de açaí em pó, através do processo de secagem por atomização (*spray drying*).

Os objetivos específicos foram:

- Estudar a influência da temperatura do ar de secagem, da vazão mássica de alimentação da mistura e da concentração de agente carreador sobre o rendimento do processo, a umidade e higroscopicidade dos pós, a retenção de antocianinas, morfologia e tamanho das partículas do produto final;
- Selecionar a melhor condição de secagem e a melhor concentração de agente carreador, visando principalmente a obtenção de um produto rico em antocianinas;

- Avaliar a influência do uso de diferentes agentes carreadores (maltodextrina 10DE, maltodextrina 20DE, goma arábica e fécula de mandioca) nas propriedades físico-químicas das partículas produzidas (umidade, atividade de água, densidade, porosidade, solubilidade, molhabilidade, distribuição do tamanho de partículas, morfologia, cor, polifenóis totais, antocianinas e atividade antioxidante);
- Estudar a estabilidade dos pós produzidos com os diferentes agentes carreadores, quando expostos a diferentes umidades relativas e determinar as condições críticas de estocagem (atividade de água e umidade), através da construção de isotermas de sorção e da determinação da temperatura de transição vítrea das partículas expostas a diferentes umidades relativas;
- Avaliar a estabilidade das antocianinas e da atividade antioxidante das partículas produzidas com diferentes agentes carreadores, bem como do suco de açaí liofilizado sem a adição de nenhum agente, ao longo da estocagem a diferentes temperaturas e umidades relativas.

1.3. ORGANIZAÇÃO DA TESE

Para facilitar a apresentação dos resultados obtidos, de acordo com os diferentes temas abordados, a tese foi dividida em capítulos, descritos a seguir:

O presente capítulo (Capítulo 1) apresenta uma introdução geral, os objetivos e a estrutura da tese.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica detalhada sobre os principais tópicos discutidos neste trabalho.

No Capítulo 3, foi realizado um estudo sobre a influência das condições de processo de secagem (temperatura do ar de secagem, vazão mássica de alimentação e concentração de agente carreador) sobre o rendimento do processo e as propriedades físico-químicas do suco de açaí em pó (umidade, higroscopicidade e retenção de antocianinas), através de um

delineamento composto central rotacional. A morfologia e a distribuição do tamanho de partículas também foram avaliadas, para algumas condições de processo.

No Capítulo 4, são apresentados os resultados da caracterização físico-química das partículas produzidas com quatro diferentes agentes carreadores (maltodextrina 10DE, maltodextrina 20DE, goma arábica e fécula de mandioca), a partir das condições de secagem definidas no Capítulo 3. As partículas foram caracterizadas em relação ao conteúdo de umidade, atividade de água, densidade, porosidade, solubilidade, molhabilidade, distribuição do tamanho de partículas, morfologia, cor, polifenóis totais, antocianinas e atividade antioxidante.

No Capítulo 5, a estabilidade dos pós produzidos com os diferentes agentes carreadores foi avaliada através da construção de isotermas de sorção e da determinação da temperatura de transição vítrea das partículas expostas a diferentes umidades relativas. A adsorção de água pelas amostras e o efeito plasticizante da água sobre a temperatura de transição vítrea foram ajustados por modelos da literatura e, a partir daí, foram determinadas as condições críticas de estocagem (atividade de água e umidade), nas quais os pós não estão susceptíveis a alterações indesejáveis, como colapso, pegajosidade e *caking*.

O Capítulo 6 apresenta um estudo da estabilidade das antocianinas e da atividade antioxidante das partículas produzidas com os diferentes agentes carreadores e do suco de açaí liofilizado sem a adição de nenhum agente. Os pós foram estocados em diferentes condições de temperatura e umidade relativa e analisados a cada 15 dias, ao longo de 120 dias de estocagem.

Finalmente, o Capítulo 7 apresenta as conclusões gerais deste trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.

1.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BHANDARI, B.R.; SENOUSSI, A.; DUMOULIN, E.D.; LEBERT, A. Spray drying of concentrated fruit juices. **Drying Technology**, v.11, n.5, p.1081-1092, 1993.

CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P. C.; RAMOS, A. M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.5, n.4, p.420-428, 2005.

DEL POZO-INSFRAN, D.; BRENES, C. H.; TALCOTT, S. T. Phytochemical composition and pigment stability of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, n.6, p.1539-1545, 2004.

DIB TAXI, C. M. A. **Suco de camu-camu (*Myrciaria dubia*) microencapsulado obtido através de secagem por atomização**. Campinas, 2001. 166p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

GABAS, A.L.; TELIS, V.R.N.; SOBRAL, P.J.A.; TELIS-ROMERO, J. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. **Journal of Food Engineering**, v.82, n.2, p.246-252, 2007.

HASSIMOTO, N.M.A.; GENOVESE, M.I.; LAJOLO, F.M. Antioxidant activity of dietary fruits, vegetables, and commercial frozen fruit pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, n.8, p.2928-2935, 2005.

RÉ, M.I. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology**, v.16, n.6, p.1195-1236, 1998.

RIGHETTO, A.M. **Caracterização físico-química e estabilidade de suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização**. Campinas, 2003. 178p. Tese (Doutorado em Ciência da Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

SCHAUSS, A.G.; WU, X.; PRIOR, R.L.; OU, B.; HUANG, D.; OWENS, J.; AGARWAL, A.; JENSEN, G.S.; HART, A.N.; SHANBROM, E. Antioxidant capacity and other bioactivities of the freeze-dried amazonian palm berry, *Euterpe oleracea* Mart. (Acai). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, n.22, p.8604-8610, 2006.

CAPÍTULO 2 : REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. AÇAÍ

2.1.1. Aspectos gerais

O açaizeiro (*Euterpe oleraceae* Mart) é uma palmeira típica do trópico brasileiro, largamente distribuída pelo norte da América do Sul, sendo o estado do Pará o seu maior produtor. É encontrado também nos estados do Amapá, Maranhão, Tocantins e Mato Grosso e em países como Guiana, Guiana Francesa, Suriname, Venezuela, Panamá, Equador e Trinidad e Tobago, onde a espécie é pouco explorada, por ocorrer em baixa frequência e com baixa produtividade (EMBRAPA, 2009).

Esta árvore, que pode chegar a 30 metros de altura, desenvolve-se bem em vários tipos de solo e clima e tem sua safra concentrada nos meses de julho a dezembro. Cada palmeira produz de 3 a 4 cachos por ano, cada cacho contendo de 3 a 6 kg de fruto. Além do fruto, o açaizeiro é hoje a principal fonte de extração do palmito no Brasil. Cerca de 95% de toda a produção nacional vêm dos açais amazônicos, uma vez que praticamente esgotaram-se as reservas nativas da Mata Atlântica, cujos palmitais foram devastados sem preocupação preservacionista (TASSARO, 2006).

O açaí é uma fruta arredondada, com diâmetro entre 1,0 e 1,5 cm, de coloração violeta, quase negra quando maduro. Tem um caroço proporcionalmente grande e pouca polpa. Quando transformado em suco, o açaí possui um grande mercado em toda a região amazônica, alcançando uma cifra de consumo estimada entre 100 a 180 mil litros por dia, apenas na cidade de Belém, sendo utilizado para produzir bebidas energéticas, sorvete, geleia e licor. A Tabela 2.1 apresenta a composição química média da polpa de açaí.

Tabela 2.1. Composição química da polpa de açaí.

Constituintes	Quantidade
Matéria seca (%)	15,26
Proteínas (g/100g m.s.)	10,05
Lipídeos totais (g/100g m.s.)	52,64
Açúcares totais (g/100g m.s.)	2,96
Açúcares redutores (g/100g m.s.)	2,91
Sacarose (g/100g m.s.)	0,05
Fibras (g/100g m.s.)	25,22
Cinzas (g/100g m.s.)	3,09

Fonte: ROGEZ (2000)

O açaí é considerado um dos alimentos mais nutritivos da Amazônia e certamente, o mais importante na dieta alimentar do paraense de baixa renda. Até pouco tempo atrás, a produção de polpa de açaí era destinada quase que exclusivamente ao mercado local, sendo consumida na forma pura ou combinada com farinha e peixe. Nos últimos anos, o açaí foi descoberto pelos consumidores das regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste, sendo reconhecido como um alimento energético, principalmente por parte dos atletas e frequentadores de academias. Desde então, tem sido considerado um produto da “geração saúde” e vem sendo consumido, diferentemente do Pará, em combinação com outras frutas, produtos energéticos e vitaminas (SANTANA, 2002). Isso explica o grande crescimento da produção de açaí no estado do Pará, que passou de 78 mil toneladas em 1996 para aproximadamente 416 mil toneladas em 2005 (SAGRI, 2007).

Quando não submetido a processos de conservação, o açaí tem uma vida de prateleira muito curta, devendo ser despulpado em até 24 horas após a colheita. A polpa, mesmo quando conservada sob refrigeração, apresenta vida de prateleira de no máximo 12 horas. Sua alta perecibilidade está associada, principalmente, à elevada carga microbiana presente no fruto, decorrente de condições inadequadas de colheita, acondicionamento, transporte e processamento. Os bolores e as leveduras estão presentes, naturalmente, na superfície dos frutos do açaizeiro, enquanto as contaminações por coliformes fecais, salmonelas e outros microorganismos patogênicos são devidas ao seu manuseio inadequado. Além disso, o processo de degradação do açaí decorre, também, de ações

enzimáticas responsáveis por mudanças nas suas propriedades sensoriais e nutricionais, com destaque para a peroxidase e a polifenoloxidase (EMBRAPA, 2009).

De acordo com Rogez (2000), a polpa do açaí pode representar uma fonte de fibras, manganês, cobre, boro e cromo. Destaca-se ainda, entre as frutas, quanto ao teor de lipídeos, capaz de suprir cerca de 65% das necessidades teóricas recomendadas para um homem adulto. Em se tratando de proteínas, pode prover entre 25 e 65% da quantidade recomendada, além de conter ainda cálcio, magnésio, potássio e níquel. Dentre as vitaminas presentes no açaí, destaca-se a presença da vitamina E, um antioxidante natural que atua na eliminação dos radicais livres (EMBRAPA, 2009).

O óleo extraído do açaí é composto de ácidos graxos de boa qualidade, dentre os quais se destacam os ácidos oleico (Ômega-9) e linoleico (Ômega-6), ácidos graxos insaturados, que representam cerca de 60% e 12%, respectivamente, dos ácidos graxos totais presentes na fruta (ROGEZ, 2000). A ingestão de alimentos contendo ácidos graxos insaturados vem sendo relacionada com a diminuição dos níveis de colesterol circulantes e conseqüentemente ao menor risco para o aparecimento de doenças cardiovasculares.

Além de todos esses componentes, ultimamente o açaí vem recebendo destaque pelo alto teor de antocianinas presentes em sua composição. As antocianinas são pigmentos vegetais pertencentes ao grupo dos flavonoides, responsáveis pela cor característica do açaí. De acordo com Harborne e Willians (2000), os flavonoides constituem uma família de compostos que apresentam vários benefícios à saúde humana, decorrentes de sua atividade antialérgica, antiviral, antitumor e anti-inflamatória, além da atividade antioxidante, sua principal característica.

2.1.2. Antocianinas

As antocianinas compreendem o maior grupo de pigmentos do reino vegetal e são responsáveis por conferir, principalmente a flores e frutos, as colorações laranja, vermelho, violeta e azul. São compostos solúveis em água e altamente instáveis em temperaturas elevadas. As antocianinas fazem parte do grupo dos flavonoides, compostos fenólicos caracterizados pelo núcleo básico flavílio (cátion 2-fenilbenzopirílio) que consiste de dois

anéis aromáticos unidos por uma unidade de três carbonos e condensada por um oxigênio. A molécula de antocianina (Figura 2.1) é constituída por duas ou três porções: uma aglicona (antocianidina), um grupo de açúcares e, frequentemente, um grupo de ácidos orgânicos. A diversidade estrutural das antocianidinas (agliconas) depende do número e posição dos grupos hidroxilo e metóxilo ligados aos anéis aromáticos (A e B, Figura 2.1). Estas substituições interferem na cor apresentada por cada uma das antocianidinas e condicionam a sua aplicação como corantes na indústria alimentar (BROUILLARD, 1983). Aproximadamente 22 agliconas são conhecidas, das quais 18 ocorrem naturalmente e apenas seis (pelargonidina, cianidina, delphinidina, peonidina, petunidina e malvidina) são importantes em alimentos (FRANCIS, 1989).

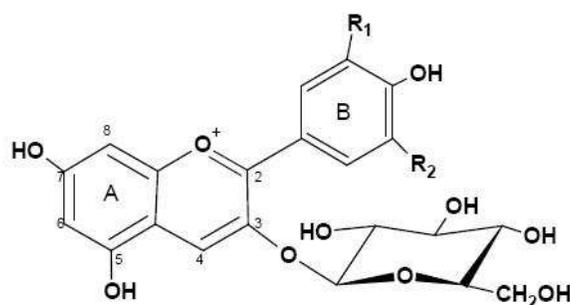


Figura 2.1. Estrutura química das antocianinas.

De acordo com Francis (1989), os principais fatores que influenciam a estabilidade das antocianinas são a estrutura química, o pH, a temperatura, luz, a presença de oxigênio, a degradação enzimática e as interações entre os componentes dos alimentos, tais como ácido ascórbico, íons metálicos, açúcares e co-pigmentos.

A quantificação das antocianinas totais presentes em um alimento geralmente é realizada de forma simples. Nos vegetais e frutas frescas existem poucos compostos que podem absorver energia na região de absorção máxima das antocianinas (465 a 550 nm) e, desta forma, a quantificação pode ser realizada por métodos espectrofotométricos baseados em medições simples de absorbância em comprimentos de onda adequados (FRANCIS, 1982). Quando se deseja separar e identificar as antocianinas, os métodos cromatográficos são os mais utilizados, sendo que a mais rápida e eficiente separação de misturas complexas de antocianinas é feita por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A técnica não é

destrutiva e, portanto, os picos separados podem ser coletados para análises posteriores. A CLAE pode ser usada para separar e quantificar microgramas de antocianinas sem necessitar de extensa purificação preliminar das amostras (JACKMAN, YADA e TUNG, 1987).

As antocianinas podem ser usadas como corantes naturais nas indústrias de alimentos e cosméticos, ou ainda para fins terapêuticos. Já foram comprovados cientificamente seus efeitos anticarcinogênico (HAGIWARA *et al.*, 2001), antioxidante (WANG, CAO e PRIOR, 1997) e antiviral (KAPADIA *et al.*, 1997).

De acordo com Del Pozo-Insfran, Brenes e Talcott (2004), a polpa de açaí apresenta elevada atividade antioxidante, quando comparada a outras frutas ricas em antocianinas, tais como mirtilo, amora, morango, framboesa e amora silvestre. Os autores identificaram a cianidina-3-glicosídeo como sendo a antocianina predominante no açaí (aproximadamente 1040 mg/l de polpa). Wang, Cao e Prior (1997) avaliaram a atividade antioxidante de 14 antocianinas e verificaram que a cianidina-3-glicosídeo foi a que apresentou maior atividade antioxidante, cerca de 3,5 vezes superior à do Trolox (equivalente da vitamina E). Os autores destacaram que o fruto do açaizeiro pode ser considerado uma importante fonte de pigmentos naturais, levando-se em conta não apenas a abundância de matéria-prima e a ausência de efeitos tóxicos, mas também às propriedades funcionais que podem ser a ele atribuídas. Outros autores identificaram a cianidina-3-rutinosídeo como sendo a antocianina predominante no açaí (PACHECO-PALENCIA, HAWKEN e TALCOTT, 2007; DE ROSSO *et al.*, 2008).

2.1.3. Atividade antioxidante

A oxidação é um processo metabólico que leva à produção de energia necessária para as atividades essenciais das células. Entretanto, o metabolismo do oxigênio nas células vivas também leva à produção de radicais livres, cujo excesso apresenta efeitos prejudiciais, tais como a peroxidação dos lipídios da membrana e agressão às proteínas dos tecidos e das membranas, às enzimas, carboidratos e DNA (BARREIROS, DAVID e DAVID, 2000; MCCORD, 1994). O excesso de radicais livres no organismo é combatido

por antioxidantes produzidos pelo corpo ou absorvidos da dieta, que protegem o sistema biológico contra os efeitos nocivos de processos ou reações que possam causar oxidação excessiva (KRINSKY, 1994). O *stress* oxidativo tem sido associado ao desenvolvimento de muitas doenças crônicas e degenerativas, incluindo o câncer, e está envolvido no processo de envelhecimento.

Vários estudos epidemiológicos têm sugerido que a ingestão de alimentos ricos em antioxidantes naturais aumenta a capacidade antioxidante do plasma e reduz o risco de alguns tipos de câncer e doenças cardíacas. Estas propriedades são atribuídas a uma variedade de constituintes, como vitaminas, minerais, fibras e numerosos fitoquímicos, incluindo os flavonoides (WANG, CAO e PRIOR, 1996). Esta atividade biológica dos flavonoides tem levado a vários estudos relacionados a fontes naturais destes compostos, tais como sementes (girassol, linho), frutas (acerola, amora, morango, açaí, etc.) e folhas (espinafre, alface, brócolis) (VELIOGLU *et al.*, 1998, DUARTE-ALMEIDA *et al.*, 2006; SCHAUSS *et al.*, 2006; WU *et al.*, 2004).

O comportamento antioxidante dos compostos fenólicos parece estar relacionado com sua capacidade para quelar metais, inibir a ação da enzima lipoxigenase e captar radicais livres. De modo geral, os polifenóis, em particular os flavonoides, possuem estrutura ideal para o sequestro de radicais, sendo antioxidantes mais efetivos que as vitaminas C e E. De acordo com Barreiros, David e David (2006), a atividade antioxidante dos flavonoides depende de sua estrutura e pode ser determinada por cinco fatores: reatividade como agente doador de H e elétrons, estabilidade do radical flavanoil formado, reatividade frente a outros antioxidantes, capacidade de quelar metais de transição e solubilidade e interação com as membranas. Em geral, quanto maior o número de hidroxilas, maior a atividade como agente doador de H e de elétrons.

A atividade antioxidante dos flavonoides é interessante desde o ponto de vista tecnológico até o nutricional, uma vez que estes compostos intervêm como antioxidantes naturais dos alimentos e desta forma, a preparação de alimentos com um alto conteúdo de flavonoides supõe uma redução na utilização de antioxidantes sintéticos, resultando em alimentos mais saudáveis, que podem ser incluídos dentro da classe dos alimentos funcionais (MARTINEZ-VALVERDE, PERIAGO e ROS, 2000).

Segundo Schauss *et al.* (2006), o açaí é uma das frutas que apresenta maior capacidade antioxidante, sendo esta capacidade relacionada ao elevado teor de compostos fenólicos presentes em sua composição, principalmente as antocianinas. Hassimoto, Genovese e Lajolo (2005) avaliaram a atividade antioxidante de várias frutas, hortaliças e polpas de frutas e verificaram que o conteúdo de antocianinas pode ser um importante critério para se prever esta propriedade, uma vez que os alimentos ricos nestes pigmentos foram os que apresentaram as maiores atividades antioxidantes.

Atualmente, algumas empresas estrangeiras vêm produzindo cápsulas de extrato de açaí, comercializadas com apelo funcional, devido principalmente à sua elevada capacidade antioxidante, decorrente do alto teor de antocianinas presentes em sua composição. As cápsulas geralmente contêm extrato de açaí 4:1 e são vendidas pelos fabricantes com a alegação de apresentar 4 vezes a potência da fruta *in natura* (LIFE DYNAMICS, 2009; PHYSICIAN FORMULAS, 2009; SAMBAZON, 2009).

As evidências crescentes do papel de alimentos com alto teor de compostos antioxidantes na prevenção de certas doenças têm levado ao desenvolvimento de um grande número de métodos para a determinação de sua capacidade antioxidante. Estes métodos podem ser baseados na captura do radical peroxila (ORAC, TRAP), do radical hidroxila (método de desoxirribose) e do radical orgânico (ABTS, DPPH), no poder de redução de um metal (FRAP, CUPRAC), na quantificação de produtos formados durante a peroxidação de lipídeos (TBARS, oxidação do LDL, co-oxidação do β -caroteno), entre outros (FRANKEL e MEYER, 2000; SÁNCHEZ-MORENO, 2002).

O método ORAC (capacidade de absorver o radical oxigênio), tem sido amplamente utilizado para avaliar a capacidade antioxidante de uma grande variedade de alimentos (WU *et al.*, 2004; SCHAUSS *et al.*, 2006; GANCEL *et al.*, 2008). Baseia-se na redução da concentração de um substrato oxidável (fluoresceína) no decorrer do tempo e utiliza como radical livre a peroxila, espécie reativa de oxigênio biologicamente mais importante, por sua abundância e por ser responsável pelo dano oxidativo. Como fonte desses radicais, utiliza-se o AAPH (dicloreto de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano)), que se gera depois de sofrer decomposição térmica. No ensaio, o AAPH é adicionado à fluoresceína, a 37°C, na

presença do composto antioxidante a ser analisado, e a fluorescência é medida ao longo do tempo, até que seja reduzida a valores muito baixos. O ensaio geralmente é realizado utilizando microplacas com 96 poços, o que permite que várias amostras sejam analisadas simultaneamente. A atividade antioxidante é calculada como a área sob a curva de fluorescência \times tempo. Uma das principais vantagens desse método é o uso do radical peroxila (ou ainda hidroxila) como pró-oxidante, conferindo um significado biológico maior em relação a métodos que utilizam oxidantes que não são necessariamente pró-oxidantes fisiológicos (LIMA, 2008). Além disso, é o único método que desenvolve a reação da espécie ativa com o substrato até o final e usa a técnica da área sob a curva de decréscimo para quantificação, combinando tanto a porcentagem de inibição quanto a longitude do tempo total de inibição do radical livre por um antioxidante. Os outros métodos, por sua vez, calculam uma porcentagem de inibição em um tempo fixo (TABART *et al.*, 2009).

Apesar de o método ORAC ser bastante utilizado para medir a atividade antioxidante de vários tipos de alimentos, de acordo com Seeram *et al.* (2008), os gradientes de temperatura nas placas onde se lê a fluorescência podem levar a variações internas, que podem acarretar em uma variabilidade significativa nos resultados. Sendo assim, é recomendável que se utilize ao menos um método adicional para se obter uma melhor estimativa da atividade antioxidante de um alimento.

O método DPPH (atividade sequestrante de radicais DPPH) tem sido bastante utilizado na avaliação da atividade antioxidante em frutas e se baseia na reação de um composto antioxidante com um radical estável, DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil), em solução de metanol (BRAND-WILLIAMS, CUVELIER e BERSET, 1995). O radical DPPH em solução de metanol apresenta uma cor violeta escuro, que tende a clarear durante a reação com o composto antioxidante. A redução do radical é monitorada pelo decréscimo na absorvância da solução de DPPH a 515 nm (comprimento de onda em que o radical DPPH em metanol apresenta absorvância máxima). A vantagem do método DPPH é que o radical livre é estável e está disponível comercialmente, o que evita sua geração por distintas formas (o que ocorre em alguns métodos), além de facilitar seu uso (LIMA, 2008).

2.2. SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO (*SPRAY DRYING*)

2.2.1. Aspectos gerais

A secagem por atomização, nebulização ou *spray drying*, teve seus primeiros passos na metade do século XVIII, quando a primeira operação de secagem de ovos foi patenteada. Porém, o início de sua utilização em escala industrial data da década de 20. Os primeiros produtos de que se tem notícia como obtidos em larga escala por *spray drying* foram o leite e o sabão em pó. A partir de então, seu uso disseminou-se pela indústria de processos em geral, sendo hoje, especialmente aplicado para a secagem de produtos alimentícios e farmacêuticos.

A secagem por atomização é um processo contínuo, onde um líquido ou pasta é transformado em um produto seco, na forma de pó, caracterizando-se por um tempo de secagem relativamente curto. O processo consiste basicamente na atomização do líquido em um compartimento que recebe um fluxo de ar quente, de modo que a rápida evaporação da água permite manter baixa a temperatura das partículas. Desta forma, esta técnica permite a secagem de produtos sensíveis ao calor (alimentícios, biológicos e farmacêuticos), sem afetar demasiadamente sua qualidade (RÉ, 1998).

A atomização resulta da aplicação de uma energia que age sobre o líquido até o ponto em que ocorre o seu rompimento e desintegração, criando um *spray* de gotículas. Esta nuvem ou *spray* entra em contato com o ar quente sob temperaturas elevadas e ocorre a secagem imediata, resultando na coleta do produto em pó. O termo atomização relacionado à secagem em *spray dryer* deve-se à divisão do líquido em milhões de partículas individuais, formando essa nuvem de gotículas. Segundo Masters (1979), a secagem de 1m³ de líquido origina aproximadamente 2×10^{12} partículas uniformes de diâmetro 100 µm, o que equivale a uma área superficial de 60.000 m².

De acordo com Goula, Adamopoulos e Kazakis (2004), nos estágios iniciais da secagem, a gota tem uma superfície líquida e a evaporação de água desta superfície é bastante rápida. A remoção da água faz com que a superfície fique mais concentrada em solutos (o que vai depender da velocidade de evaporação e da taxa à qual o líquido pode migrar do interior para a superfície da gota). Devido a esse aumento da concentração, os

sólidos acabam formando uma crosta, que envolve uma partícula oca. A espessura dessa crosta depende da taxa de secagem, sendo que taxas iniciais elevadas levam à formação de partículas maiores com casca fina, enquanto taxas iniciais mais baixas resultam em partículas menores, com a casca mais espessa e alta densidade.

A Figura 2.2 representa um esquema de um *spray dryer*, com as diferentes partes que o compõem.

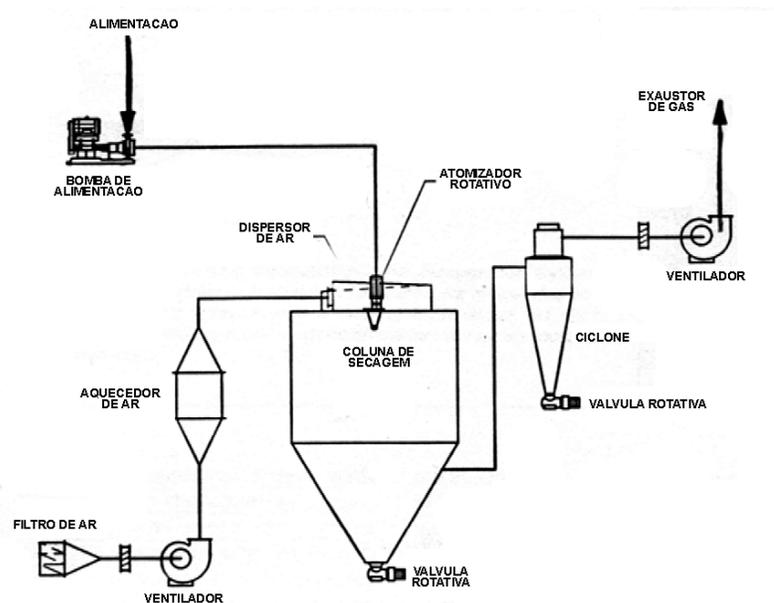


Figura 2.2. Esquema de funcionamento de um *spray dryer* (adaptado de DZIEZAK, 1988).

A operação de secagem em *spray dryer* consiste de quatro fases: atomização do líquido, contato do líquido atomizado com o ar quente, evaporação da água e separação do produto em pó do ar de secagem, de modo que todas estas fases interferem nas características do pó final. A maneira de atomizar e as propriedades do líquido atomizado influenciam o tamanho da partícula sólida, sua densidade, aparência e umidade. O tipo de contato líquido – ar quente e a evaporação influenciam não só essas características, como também a capacidade de retenção de aroma e sabor, enquanto a técnica de separação do pó do ar seco influencia a granulometria do produto desejado.

Dessa forma, as principais variáveis que afetam as características dos produtos obtidos em *spray dryer* são:

- Propriedades do líquido atomizado (concentração, temperatura, vazão mássica, propriedades físico-químicas);
- Atomizador (tipo e mecanismo de funcionamento);
- Ar de secagem (velocidade, temperatura de entrada e de saída, pressão).

A viscosidade do material a ser processado também é uma propriedade que afeta as condições de secagem e a qualidade do produto final. De acordo com Ré (1998), o aumento da viscosidade até certo valor diminui a circulação interna e as oscilações das gotas, facilitando a secagem. No entanto, emulsões com viscosidades muito elevadas requerem uma maior exposição à atomização e dificultam a formação das gotas, resultando em partículas de forma irregular.

Devido à sua versatilidade e ao pequeno tempo de residência dos produtos na câmara de secagem, o *spray dryer* tornou-se o principal equipamento para a secagem de materiais que apresentam sensibilidade ao calor, como alimentos e produtos biológicos, tais como extratos e produtos oriundos de plantas, corantes, microorganismos, produtos com leveduras, enzimas e proteínas. Outro campo onde a secagem por atomização também tem adquirido destaque é na microencapsulação de ingredientes e alimentos.

2.2.2. Secagem de sucos de fruta por atomização

A secagem por atomização, quando realizada em condições otimizadas, tem se mostrado um método eficiente na obtenção de vários tipos de produtos alimentícios. A secagem de produtos ricos em açúcar, como sucos de fruta, apresenta um grande potencial econômico, uma vez que resulta em produtos com volume muito reduzido, o que facilita seu transporte e armazenamento, e maior vida de prateleira.

No entanto, os sucos de fruta obtidos por *spray drying* apresentam alguns obstáculos em suas propriedades funcionais, como alta pegajosidade (*stickiness*) e higroscopicidade, que tornam a sua embalagem e utilização substancialmente mais difíceis (CANO-CHAUCA *et al.*, 2005).

De acordo com Bhandari, Data e Howes (1997), o comportamento pegajoso dos materiais ricos em açúcares e ácidos é atribuído aos açúcares de baixo peso molecular, como frutose, glicose e sacarose, e aos ácidos orgânicos como cítrico, málico e tartárico, que em geral constituem mais de 90% dos sólidos presentes nos sucos e polpas de frutas. Segundo os autores, a rápida remoção de umidade que ocorre durante a atomização resulta em um produto completamente amorfo, ou ainda em um produto com algumas regiões microcristalinas dispersas na massa amorfa. Os açúcares e ácidos presentes nos sucos de frutas têm uma baixa temperatura de transição vítrea (T_g) e são muito higroscópicos no seu estado amorfo, perdendo rapidamente sua capacidade de “escoamento livre” em conteúdos de umidade mais elevados (ROOS e KAREL, 1991).

Bhandari, Data e Howes (1997) descrevem as principais etapas da secagem por atomização, bem como as mudanças que ocorrem nos produtos ricos em açúcares, ao longo do processo (Figura 2.3). No início do processo de atomização, as gotículas estão dispersas individualmente em um grande volume do secador, o que evita que haja aglomeração, apesar de sua alta umidade. Ao atingirem o coletor (parte inferior do secador), quando há um grande aumento da quantidade de partículas por unidade de volume, essa aglomeração também não deveria ocorrer. No entanto, devido à presença do alto teor de açúcares com baixa T_g , o produto pode permanecer como um xarope (quando sua viscosidade está abaixo de um valor crítico de 10^7 Pa.s), mesmo a baixas umidades, neste ponto do secador. Dependendo da composição do produto e das condições de secagem, a superfície das partículas pode permanecer plástica, resultando na aderência às paredes do secador ou mesmo entre as partículas. Desse modo, o produto obtido ao final do processo pode ser tanto um xarope quanto um pó pegajoso, ou ainda um pó com escoamento relativamente livre (BHANDARI e HOWES, 2000).

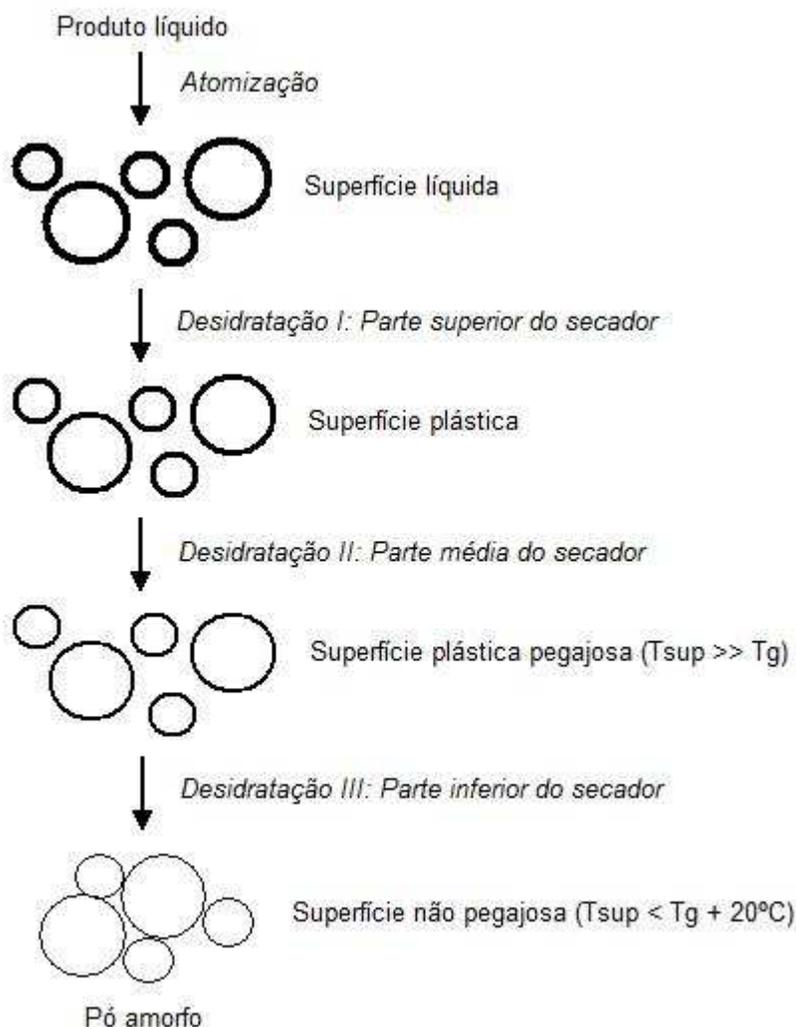


Figura 2.3. Etapas do processo de secagem de produtos ricos em açúcar em *spray dryer* (adaptado de BHANDARI, DATA e HOWES, 1997).

Na prática, a viscosidade crítica é atingida em temperaturas de 10 a 20°C acima da temperatura de transição vítrea (ROOS e KAREL, 1991). Portanto, pode-se assumir que a superfície das partículas não deve atingir essa temperatura durante o processo de secagem. Em geral, a temperatura de transição vítrea dos alimentos ricos em açúcar é tão baixa, que a secagem destes produtos puros não é viável economicamente (BHANDARI e HOWES, 2000). Daí a necessidade da adição de um coadjuvante com alto peso molecular e alta temperatura de transição vítrea (como polímeros e gomas) ao produto a ser atomizado.

2.3. MICROENCAPSULAÇÃO

2.3.1. Aspectos gerais

A microencapsulação é uma técnica que consiste basicamente no aprisionamento de um agente ativo (pequenas partículas sólidas, gotas de líquidos ou compostos gasosos) em um invólucro protetor (filmes finos ou coberturas poliméricas), para ser liberado em uma determinada condição. O material a ser encapsulado é designado por núcleo, material ativo ou fase interna, enquanto o material que forma o revestimento é chamado de material de parede, carreador, membrana ou casca. O núcleo pode ser composto por um ou mais ingredientes e a “casca” pode ser formada por uma ou duas camadas (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007).

Em relação à estrutura física, as micropartículas podem ser classificadas como microcápsulas ou microesferas (Figura 2.4). As microcápsulas consistem em micropartículas onde o núcleo está envolvido por uma camada ou filme polimérico formando um sistema do tipo reservatório, e são tipicamente produzidas por coacervação complexa, secagem em leito fluidizado, co-extrusão e inclusão molecular. Já as microesferas, produzidas principalmente por *spray drying*, constituem um sistema matricial, no qual o polímero forma uma rede tridimensional onde o material a ser microencapsulado pode estar adsorvido, incorporado ou ligado covalentemente à matriz polimérica, formando sistemas de dissolução, dispersão ou sistemas porosos. Nestes sistemas, a área central consiste em um vazio resultante da expansão das partículas durante os estágios finais da secagem (JAFARI *et al.*, 2008).

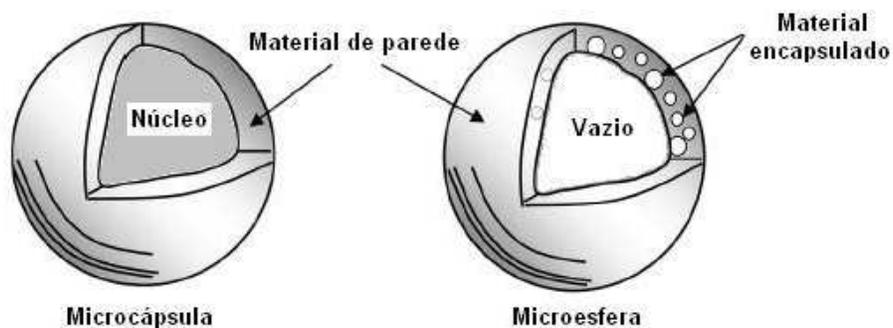


Figura 2.4. Micropartículas com diferentes tipos de estrutura (adaptado de JAFARI *et al.*, 2008).

De acordo com Ré (1998), as principais razões para o uso da microencapsulação em alimentos são: proteger os alimentos contra condições ambientes adversas (como luz, umidade, oxigênio, radiação UV), proteger componentes sensíveis dos alimentos contra outros ingredientes durante a estocagem, proteger os alimentos contra perdas nutricionais ou até mesmo adicionar materiais nutritivos a eles, incorporar mecanismos de liberação controlada às formulações, mascarar ou preservar *flavors* e aromas e, finalmente, tornar o produto mais atrativo, promovendo uma maior flexibilidade e controle no desenvolvimento de produtos mais saborosos e nutritivos, a fim de satisfazer as expectativas dos consumidores.

A indústria de alimentos utiliza a técnica de microencapsulação principalmente para reduzir a reatividade do produto com o meio externo, diminuindo a evaporação ou a velocidade de transferência do material para o ambiente. Desse modo, um melhor manuseio do produto é promovido, uma vez que o mesmo adquire uma forma sólida, com maior uniformidade, facilitando misturas (THIES, 2001).

Existem vários métodos de microencapsulação de ingredientes alimentícios, que se dividem em: físicos (*spray drying*, *freeze drying*, *spray cooling*, *spray chilling*, *spray coating*, extrusão, extrusão centrífuga, leite fluidizado, co-cristalização), químicos (polimerização interfacial, polimerização *in situ*) e físico-químicos (coacervação simples e complexa, evaporação de solvente, inclusão molecular). A seleção de um método depende de fatores econômicos, da sensibilidade do núcleo, do tamanho da microcápsula desejada, das propriedades físico-químicas do núcleo e do material de parede, bem como do mecanismo de liberação (JACKSON e LEE, 1991).

A técnica de microencapsulação mais utilizada na indústria de alimentos é a de secagem por atomização (*spray drying*), por ser considerada um processo econômico e flexível, realizado em um equipamento de fácil acesso e resultando em partículas de boa qualidade (DZIEZAK, 1988). Este processo pode ser útil para ingredientes sensíveis ao calor, uma vez que a secagem é muito rápida e o material de recheio é aquecido a temperaturas muito menores que 100°C. No entanto, ainda assim, podem ocorrer perdas de alguns compostos deste material.

Madene *et al.* (2006) enumeram algumas vantagens e desvantagens da microencapsulação por *spray drying*, que são apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Vantagens e desvantagens da microencapsulação por *spray drying* (MADENE *et al.*, 2006).

Vantagens:

- Baixo custo de operação.
- Alto rendimento e cápsulas de boa qualidade.
- Cápsulas com alta estabilidade e rápida solubilidade.
- Tamanho pequeno.

Desvantagens:

- Produção de microcápsulas não uniformes.
 - Limitações na escolha do material de parede (baixa viscosidade a altas concentrações).
 - Produção de um pó muito fino, podendo necessitar de um processamento adicional (como aglomeração).
 - Possibilidade de prejudicar materiais altamente sensíveis ao calor (que apresentem compostos de aroma com baixo ponto de ebulição).
-

2.3.2. Agentes carreadores

A seleção do agente carreador depende das propriedades físico-químicas do material a ser seco, do processo utilizado para formar a partícula e das propriedades finais desejadas. Um material de cobertura ideal deve ser insolúvel e não-reativo com o material de recheio, ser de fácil manipulação (apresentar uma baixa viscosidade a altas concentrações), ter habilidade para dispersar ou emulsificar o material ativo e estabilizar a emulsão produzida, aprisionar e manter o material ativo dentro da sua estrutura durante o processamento e estocagem. Além disso, deve liberar completamente o solvente ou outro material que será usado durante o processo de encapsulação, proporcionar a máxima proteção ao material ativo contra condições ambientes, ser solúvel em solventes utilizados na indústria de alimentos, apresentar boa disponibilidade no mercado e baixo custo (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007; DESAI e PARK, 2005).

Os principais agentes carreadores geralmente empregados na indústria de alimentos são apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Principais agentes carreadores em alimentos.

Classe	Agentes carreadores
Carboidratos	Amido, maltodextrinas, xarope de milho, dextrana, sacarose e ciclodextrina.
Celulose	Carboximetilcelulose, metil e etil celulose, acetil celulose e nitrocelulose.
Gomas	Goma arábica, agar, alginato de sódio e carragena.
Lipídeos	Cera, parafina, triestearina, ácido esteárico, mono e diglicerídeos, óleos e gorduras.
Proteínas	Glúten, caseína, gelatina, albumina, hemoglobina e peptídeos.

Fonte: SHAHIDI e HAN (1993).

Atualmente, são encontrados na literatura vários trabalhos que apresentam a maltodextrina e a goma arábica como agentes carreadores utilizados na secagem de sucos de frutas em *spray dryer*, como por exemplo, suco de acerola (RIGHETTO, 2003), manga (CANO-CHAUCA *et al.*, 2005), figo da Índia (RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2005), e camu-camu (DIB TAXI, 2001).

2.3.2.1. Maltodextrinas

As maltodextrinas são, por definição, hidrolisados de amido que consistem em unidades de α -D-glicose unidas principalmente por ligações glicosídicas (1→4) e apresentam uma fórmula geral igual a $[(C_6H_{10}O_5)_nH_2O]$ (KENNEDY, KNILL e TAYLOR, 1995). São produzidas industrialmente pela hidrólise enzimática ou ácida, ou ainda uma combinação de ambas, das moléculas de amido.

Sendo produtos hidrolisados de amido, consistem em uma mistura de sacarídeos, principalmente D-glicose, maltose e uma série de oligossacarídeos e polissacarídeos (CHRONAKIS, 1998). Dessa forma, as maltodextrinas apresentam uma ampla distribuição de massa molecular entre polissacarídeos e oligossacarídeos e estão disponíveis comercialmente, na forma de um pó branco ou de soluções concentradas. Ao contrário de amidos naturais, são solúveis em água fria.

As maltodextrinas são geralmente descritas por sua dextrose equivalente (DE), que é uma medida do inverso do número de unidades de α -D-glicose anidro, e está ligada ao seu grau de polimerização (DP), de forma que $DE = 100/DP$. Assim, a especificidade das propriedades das maltodextrinas está ligada ao DE e ao DP, que variam de acordo com o grau de hidrólise e o tratamento enzimático (KENNEDY, KNILL e TAYLOR, 1995). De acordo com Murray e Luft (1973), o aumento do grau de DE aproxima o hidrolisado das propriedades da dextrose, enquanto a diminuição aproxima às propriedades do amido.

São definidas como maltodextrinas os produtos com valores de DE menores que 20. Estes produtos são pouco higroscópicos, não apresentam doçura e são bastante usados para contribuir com o corpo de sistemas alimentícios. Já a hidrólise do amido a valores de DE entre 20 e 60 resulta em uma mistura de moléculas denominada “xarope de milho sólido”, que apresenta uma leve doçura e maior capacidade de absorver umidade (BE MILLER e WHISTLER, 1996). Variações nos valores de DE resultam em maltodextrinas com propriedades físico-químicas diferentes. Murray e Luft (1973) descrevem as características do amido e seus derivados, de acordo com sua DE. Algumas destas características estão apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Características dos amidos e seus hidrolisados, de acordo com sua DE (adaptado de MURRAY e LUFT (1973)).

Propriedade	Dextrose equivalente (DE)						
	5	10	15	20	25	36	42
Escurecimento não enzimático	→						
Higroscopicidade	→						
Doçura	→						
Viscosidade	←						
Solubilidade	→						

As maltodextrinas são bastante utilizadas na microencapsulação de alimentos, principalmente por apresentarem um baixo custo, em comparação com outros hidrocolóides comestíveis. De acordo com Reineccius (2001), apesar de as maltodextrinas apresentarem certa deficiência em relação às propriedades emulsificantes, isso não representa um

problema se o material a ser encapsulado for solúvel em água ou se um emulsificante secundário for utilizado no processo. Desse modo, são utilizadas principalmente como auxiliar para materiais de difícil secagem, como suco concentrado de frutas, flavorizantes solúveis em água, enzimas ou adoçantes de alta potência.

2.3.2.2. Goma arábica

A goma arábica (ou goma acácia) é um exudado da seiva da árvore do gênero *Acácia*, com várias espécies distribuídas nas regiões de clima tropical e subtropical. Consiste em um heteropolissacarídeo complexo com estrutura muito ramificada, cuja cadeia principal é formada por unidades de D-galactopiranosose, unidas por ligações glicosídicas em β -D-(1 \rightarrow 3). Cadeias laterais com diferentes estruturas químicas formadas por D-galactopiranosose, L-ramnose, L-arabinofuranose e ácido D-glucorônico, estão ligadas à cadeia principal por ligações β (1 \rightarrow 6) (BE MILLER e WHISTLER, 1996). Trata-se de um material praticamente inodoro, insípido, solúvel em água, fracamente ácido e atóxico.

De acordo com Picton, Bataille e Muller (2000), a goma arábica possui uma “heteropolimolecularidade” que acarreta em uma dificuldade de padronização dos diferentes monômeros presentes em sua composição, bem como o tipo de ligação entre as cadeias e a massa molecular. Dessa forma, a estrutura molecular da goma arábica está longe de ser elucidada, apesar das muitas informações a respeito da composição e das propriedades físico-químicas disponíveis na literatura. Além disso, sua padronização torna-se difícil devido às diferenças entre espécies, localização geográfica, processamento pós-colheita e época da colheita (BUFFO, REINECCIUS e OEHLERT, 2001).

A goma arábica é um material heterogêneo, mas geralmente consiste de duas frações: a primeira, composta de cadeias de polissacarídeos com pouco ou nenhum material nitrogenado, que corresponde a cerca de 70% da molécula; a segunda, com alto peso molecular, tem a proteína como uma parte integral de sua estrutura. A fração proteína-polissacarídeo é heterogênea também com respeito ao conteúdo de proteína. As estruturas polissacarídicas são covalentemente ligadas ao componente proteico através da hidroxiprolina, ou ainda de unidades de serina, os dois aminoácidos predominantes no

polipeptídeo. O conteúdo geral de proteína é de aproximadamente 2% (p/p), mas algumas frações específicas podem conter até 25% de proteína (BE MILLER e WHISTLER, 1996).

A presença desta pequena quantidade de proteína na goma arábica faz com que esta apresente uma excelente capacidade emulsificante, que é uma característica importante que a diferencia de outros polissacarídeos, como por exemplo, as maltodextrinas. Além disso, a goma arábica é a única entre as gomas alimentícias que apresenta alta solubilidade e baixa viscosidade em solução, o que facilita o processo de atomização (ROSENBERG, KOPELMAN e TALMON, 1990).

Diante dessas vantagens, a goma arábica tem sido um dos polímeros mais utilizados em alimentos, sendo superada apenas pelo amido e seus derivados. Como suas principais vantagens, destacam-se sua habilidade emulsificante e a boa retenção de voláteis nos produtos secos por *spray drying*. No entanto, seu alto custo e disponibilidade limitada podem restringir o seu uso (RÉ, 1998).

2.3.2.3. Fécula de mandioca

A fécula de mandioca é uma farinha amilácea finíssima, que pode ser modificada através da fermentação natural, apresentando características próprias. É obtida por extração mecânica das raízes de mandioca trituradas e apresenta um teor médio de amido de aproximadamente 97% em peso seco (CABELLO e SAITO, 2006). De acordo com Franco *et al.* (2002), o amido de mandioca apresenta em sua composição um teor de amilopectina maior do que o amido de milho (83 e 72%, respectivamente), o que faz com que apresente um maior peso molecular.

No setor alimentício, a fécula de mandioca é geralmente utilizada para a fabricação de cremes, tortas, geleias, conservas de frutas, tapioca, embutidos, carnes enlatadas, sorvetes, fermento em pó, entre outros. Na panificação, vem sendo utilizada como complemento para a farinha de trigo, inclusive na fabricação do pão francês.

Além de todas essas aplicações, atualmente, a fécula de mandioca vem sendo utilizada em algumas indústrias, como veículo na produção de extratos de plantas e sucos

de fruta em pó. É aplicada principalmente nos produtos destinados à exportação, como forma de garantia de que os mesmos não foram produzidos com nenhum material modificado geneticamente (exigência dos países importadores). As principais vantagens deste material, além da ausência de sabor e aroma, são a alta disponibilidade e o custo muito baixo.

2.4. CARACTERIZAÇÃO DE ALIMENTOS EM PÓ

Segundo Barbosa-Cánovas e Juliano (2005), o conhecimento das propriedades dos alimentos é essencial para otimizar processos, funcionalidades e para reduzir custos. As propriedades químicas e físicas têm recebido bastante atenção no caso dos pós produzidos ou utilizados nas indústrias farmacêutica, alimentícia, cerâmica, metalúrgica, entre outras. As propriedades físicas incluem forma, densidade, porosidade, pegajosidade (*stickiness*), fluidez, tamanho e diâmetro médio das partículas, enquanto as propriedades químicas estão relacionadas à composição do alimento e suas interações com outras substâncias, como solventes ou outros componentes dentro de sua própria estrutura.

Propriedades como umidade e atividade de água são essenciais no que diz respeito à estabilidade e estocagem dos pós. A densidade é uma propriedade extremamente importante em misturas secas, enquanto que, em líquidos, a solubilidade é uma das características mais relevantes. O conhecimento da densidade é muito importante em processos industriais, no ajuste das condições de estocagem, processamento, embalagem e distribuição. Os produtos obtidos por moagem ou secagem geralmente são caracterizados por sua densidade aparente, que considera o volume do material sólido e todos os poros fechados ou abertos para a atmosfera (BARBOSA-CÁNOVAS e JULIANO, 2005).

A microestrutura, por sua vez, está ligada à funcionalidade e às propriedades de escoamento dos pós. A distribuição do tamanho das partículas também pode ser considerada importante em vários aspectos, podendo influenciar o sabor, cor e textura do produto (O'HAGAN *et al.*, 2005).

2.4.1. Microestrutura

A microestrutura de micropartículas está relacionada a propriedades como funcionalidade, estabilidade e escoabilidade, afetando, por exemplo, a capacidade de liberação ou de retenção do material de recheio (SHAHIDI e HAN, 1993; DZIEZAK, 1988; JACKSON e LEE, 1991).

De acordo com Rosenberg, Kopelman e Talmon (1990), a avaliação da microestrutura de produtos encapsulados é importante por se relacionar com a capacidade de proteção apresentada por diferentes polímeros. Os autores sugerem que indicações desta capacidade são fornecidas pelo grau de integridade e porosidade das microcápsulas, sendo que materiais com propriedades encapsulantes pobres originam microcápsulas com superfícies muito porosas, altamente rugosas e com quebras. Além disso, segundo os autores, as propriedades de escoamento dos pós estão ligadas à estrutura e à topografia externa das partículas.

Segundo Walton (2000), é difícil avaliar de um modo geral o efeito que as variáveis de processo de secagem por atomização exercem sobre a morfologia das partículas. Isso é devido principalmente à falta de informações na literatura e à natureza específica de cada material, que torna difícil a classificação das propriedades morfológicas em relação ao processo de secagem, uma vez que a natureza físico-química da “casca” formada durante a secagem determina o comportamento da partícula. Para uma dada condição de secagem, por exemplo, as partículas podem inchar, encolher ou quebrar, dependendo das propriedades reológicas e da porosidade (ou não-porosidade) da casca formada. Ainda segundo o autor, o estudo da morfologia das partículas secas oferece um conhecimento valioso sobre os fundamentos da secagem dos alimentos, assim como dos aspectos físicos e químicos que governam a estrutura das partículas. Estes estudos permitem a comparação de taxas de secagem entre diferentes alimentos, diferentes concentrações, produtos ou formulações, permitindo a seleção e a melhora das condições de processo e auxiliando no projeto e simulação dos equipamentos.

O método mais utilizado para análise da microestrutura de produtos em pó é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). De acordo com Aguilera e Stanley (1990), esta

técnica permite avaliar tanto as características da superfície como as internas, dependendo das técnicas de preparação utilizadas. Além disso, permite utilizar uma ampla faixa de ampliação (20 a 100.000×) e pode alcançar uma profundidade de campo aproximadamente 500 vezes maior que a microscopia ótica.

2.4.2. Distribuição do tamanho de partículas

De acordo com O'Hagan *et al.* (2005), o tamanho das partículas pode ser importante em vários aspectos para os alimentos em pó, como por exemplo, no processamento, manipulação e na determinação de sua vida de prateleira. Dependendo do produto em questão, o tamanho das partículas pode influenciar o sabor, a cor, a textura e o odor do produto final, que são as características que mais preocupam o consumidor e que vão determinar se um produto é viável economicamente ou não. O tamanho das partículas também pode influenciar o escoamento dos pós, sua capacidade de reidratação, solubilidade e dispersibilidade, bem como a mistura de componentes, a compactação e a segregação de uma mistura, na qual as partículas menores permanecem distribuídas na parte inferior e as partículas maiores, na parte superior.

A distribuição do tamanho de partículas consiste em expressar a frequência da quantidade de partículas sólidas em cada faixa de tamanho, que normalmente é dada em fração mássica ou volumétrica, em função dos diferentes diâmetros de partícula encontrados em uma amostra. A descrição da distribuição do tamanho das partículas é utilizada para caracterizar as propriedades de materiais particulados como pós, suspensões, emulsões e gotas, quanto à sua abrasividade, aglomeração, grau de dispersão, deposição, fluidez, granulação, permeabilidade, sedimentação e turbidez, entre outras características (SATO, 2005).

Há inúmeras maneiras de se representar o tamanho de uma partícula. Uma vez que a esfera é o único formato que pode ser representado por um único número, costuma-se relacionar as dimensões da partícula aos diâmetros de esferas de diferentes tamanhos. Assim, as dimensões de uma partícula podem ser expressas em termos do diâmetro da esfera equivalente de mesma área superficial, volume, ou massa.

Existem várias maneiras de se determinar o tamanho médio de um conjunto de partículas. As maneiras mais interessantes consistem na determinação do diâmetro médio de Brouckere ($D[4,3]$) e do diâmetro médio de Sauter ($D[3,2]$). O primeiro é o mais utilizado no caso de partículas de pó, e as caracteriza pelo diâmetro de uma esfera com volume equivalente. Já o segundo determina o diâmetro médio como sendo o diâmetro de uma esfera com mesma área superficial, sendo mais utilizado em estudos relacionados aos fenômenos interfaciais (RAMALHO e OLIVEIRA, 1999).

2.5. ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÁGUA

2.5.1. Atividade de água e umidade de equilíbrio

A água é o constituinte presente em maior quantidade nos alimentos, exercendo influência considerável na palatabilidade, digestibilidade, estrutura e manuseio do material. Praticamente todos os processos deteriorativos que ocorrem nos alimentos são influenciados pela concentração e mobilidade da água em seu interior (WOLF, SPIESS e JUNG, 1985).

Dentro do alimento, a água pode ser encontrada em duas formas: água fracamente ligada ao substrato, facilmente eliminada, que funciona como solvente, permitindo o crescimento dos microorganismos e reações químicas, e água combinada, fortemente ligada ao substrato, mais difícil de ser eliminada, e que não é utilizada como solvente, não permitindo o desenvolvimento microbiano e retardando as reações químicas (BOBBIO e BOBBIO, 1992).

A atividade de água (a_w) é uma das propriedades mais importantes para o processamento, conservação e armazenamento de alimentos, que quantifica o grau de ligação da água contida no produto e, conseqüentemente, sua disponibilidade para agir como solvente e participar das transformações químicas, bioquímicas e microbiológicas (FENNEMA, 1996).

Há algum tempo, os cientistas perceberam que a pressão de vapor relativa, isto é, a atividade de água, poderia ser mais importante para a avaliação da qualidade e da

estabilidade de um alimento do que a quantidade de água presente no mesmo. Segundo Maltini *et al.* (2003), a escolha da a_w , ao invés do teor de umidade, como um parâmetro de referência para muitos estudos sobre processamento e armazenamento, é baseada em fatores como:

- A a_w é um fator determinante para o crescimento de microorganismos;
- A a_w está relacionada com a maioria das reações de degradação de natureza química, enzimática e física dos alimentos;
- A migração da água nos alimentos obedece a a_w e não o conteúdo de umidade;
- A “monocamada” derivada da isoterma de sorção do vapor da água fornece um indício do teor de umidade ótimo para alimentos secos;
- A a_w é mais fácil de ser medida do que o teor de umidade, além de ser uma medida não destrutiva.

Quando um material biológico é exposto a uma determinada umidade relativa, o mesmo reage no sentido de ajustar sua própria umidade a uma condição de equilíbrio com o ambiente. Este ajuste ocorre quando a pressão de vapor de água na superfície do material se iguala à pressão de vapor de água do ar que o envolve. O nível de umidade que o produto alcança, quando deixado em contato com uma determinada condição atmosférica por um longo período de tempo, é definido como umidade de equilíbrio. No equilíbrio, a atividade de água (a_w) está relacionada com a umidade relativa (UR) do ambiente, através da Equação (2.1), que relaciona a pressão de vapor de água em equilíbrio no alimento (P) com a pressão de vapor da água pura (P_o), à mesma temperatura:

$$a_w = \frac{P}{P_o} = \frac{UR}{100} \quad (2.1)$$

O conhecimento da umidade de equilíbrio de um material é de grande importância na indústria de alimentos devido à sua relação com a armazenagem, manuseio e a secagem. Se um alimento é seco a uma umidade inferior àquela que ele normalmente possui quando em equilíbrio com o ambiente, ela irá retornar ao valor da umidade de equilíbrio durante a armazenagem ou manuseio, a menos que sejam tomadas precauções especiais.

A tendência de um material em adsorver água do ambiente onde se encontra define a sua higroscopicidade, uma característica fundamental dos produtos alimentícios que pode influenciar os processos de manuseio, processamento, estocagem e consumo (LABUZA, 1968). O estudo da higroscopicidade dos alimentos pode ser feito através das isotermas de sorção, que consistem em curvas que descrevem a relação entre o conteúdo de umidade e a atividade de água (a_w) de um produto, à temperatura e pressão constantes.

As isotermas de sorção podem ser obtidas em duas direções: durante a hidratação do material (adsorção) ou durante a sua secagem (dessorção). Segundo Labuza (1968), essas curvas, que teoricamente são idênticas, não se sobrepõem na prática, sendo comum haver diferenças entre as isotermas de dessorção e adsorção com os valores obtidos por determinações experimentais (Figura 2.5). Esse fenômeno é denominado de histerese.

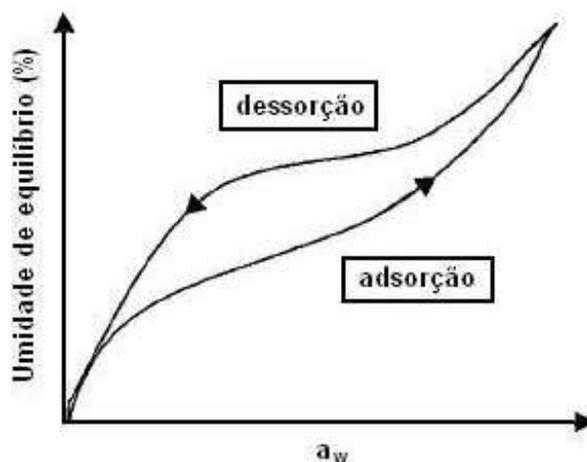


Figura 2.5. Isotermas de adsorção e dessorção.

As isotermas de sorção são consideradas ferramentas muito importantes para as indústrias alimentícias, uma vez que fornecem informações bastante úteis para operações relacionadas ao processamento de alimentos, tais como secagem, embalagem e armazenamento, sendo empregadas no cálculo do tempo de secagem, na seleção de embalagens, na modelagem das alterações na umidade do produto durante a estocagem e nos estudos de *shelf life*, muito importantes no caso de produtos em pó (LOMAURO, BAKSHI e LABUZA, 1985).

De acordo com Labuza (1968), uma isoterma de sorção pode ser dividida em três regiões, dependendo do estado físico da água presente. A primeira região cobre uma faixa de atividade de água entre zero e 0,35 e representa a adsorção de um filme de água monomolecular. A segunda região compreende uma faixa entre 0,35 a 0,60 de a_w e representa a adsorção das camadas adicionais de água acima da monocamada. A terceira região, acima de 0,60, representa a água condensada nos poros do material seguida pela dissolução de materiais solúveis presentes.

2.5.2. Modelagem matemática das isotermas de sorção

As isotermas de sorção normalmente são representadas por modelos matemáticos empíricos e teóricos. A literatura apresenta uma longa lista de modelos disponíveis, que podem ser baseados em teorias sobre os mecanismos de sorção, ou ainda serem puramente empíricos ou semi-empíricos. A escolha do modelo mais apropriado geralmente é baseada no grau de ajuste dos dados experimentais e no significado físico do modelo. Na Tabela 2.5 são apresentados alguns dos modelos mais utilizados na modelagem matemática de isotermas de sorção em alimentos.

Os modelos de BET e GAB costumam ser os mais utilizados, uma vez que apresentam certo significado físico relacionado ao processo de sorção de água, quando comparados aos modelos empíricos. A equação de BET (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938) é uma das equações mais utilizadas em alimentos e baseia-se no conceito de adsorção de água na monocamada molecular. Já a equação de GAB (Guggenheim-Anderson-De Boer) constitui uma extensão do modelo de BET, tendo sido introduzida para padronizar a descrição e comparação do material biológico. Ambos os modelos calculam o valor de X_m , que representa a quantidade de água que está fortemente adsorvida aos sítios específicos na superfície do alimento e é considerado como o valor ótimo para assegurar sua estabilidade (FENNEMA, 1996). A equação de Halsey representa um modelo semi-empírico que considera a condensação da multicamada a uma distância relativamente grande da superfície. Já as equações de Oswin, Henderson e Peleg representam modelos puramente empíricos.

Tabela 2.5. Modelos matemáticos para o ajuste de isotermas de sorção de alimentos.

Modelo	Equação
BET	$X_e = \frac{X_m C_{BET} a_w [1 - (N + 1)(a_w)^N + N(a_w)^{N+1}]}{(1 - a_w)[1 - (1 - C_{BET})a_w - C_{BET}(a_w)^{N+1}]}$ (2.2)
GAB	$X_e = \frac{X_m C_{GAB} K_{GAB} a_w}{[(1 - K_{GAB} a_w)(1 - K_{GAB} a_w + C_{GAB} K_{GAB} a_w)]}$ (2.3)
HALSEY	$a_w = \exp\left[\frac{-A}{X_e^B}\right]$ (2.4)
OSWIN	$X_e = C\left(\frac{a_w}{1 - a_w}\right)^D$ (2.5)
HENDERSON	$1 - a_w = \exp(-k_H X_e^{n_H})$ (2.6)
PELEG	$X_e = K_A a_w^{n_A} + K_B a_w^{n_B}$ (2.7)

Onde: X_e = umidade de equilíbrio (g água/g sólidos secos);

X_m = umidade na monocamada molecular (g água/g sólidos secos);

N = número de camadas moleculares;

C_{BET} , C_{GAB} , K_{GAB} , A , B , C , D , k_H , n_H , K_A , K_B , n_A e n_B = constantes.

As isotermas podem ser classificadas de acordo com os formatos, que podem ser de cinco tipos, apresentados na Figura 2.6. No caso de alimentos, as isotermas de maior interesse são as do tipo II e III (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938).

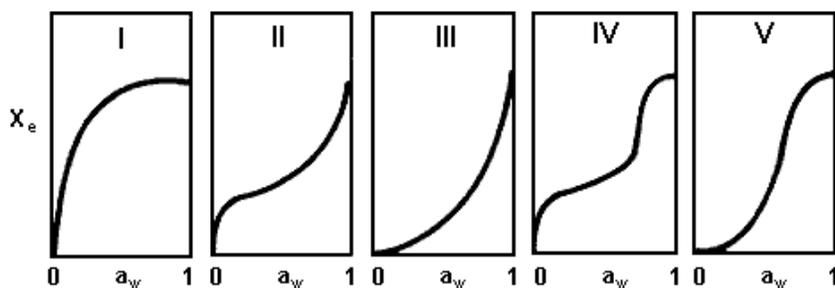


Figura 2.6. Tipos de isotermas de sorção (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938).

2.6. TRANSIÇÃO VÍTREA EM ALIMENTOS

2.6.1. Transições de fase em alimentos

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

Termodinamicamente, um material está no estado de equilíbrio estável quando sua estrutura molecular se encontra organizada da melhor forma possível, e o sistema está no seu nível mínimo de energia livre. Nesse estado, o material se encontra em equilíbrio com as condições de pressão e temperatura do ambiente, ou seja, não apresenta mudanças em seu estado físico em função do tempo. Em geral, materiais em equilíbrio são compostos puros, a uma determinada temperatura e pressão (ROOS, 1995).

Os alimentos, no entanto, são sistemas complexos, que representam uma combinação de vários componentes, como carboidratos, lipídeos, proteínas, fibras e água. Sendo assim, seu estado físico geralmente é governado pela transição de fase dos seus principais componentes. O estado de equilíbrio da maioria dos alimentos não é estável, ou seja, seu estado físico e suas propriedades físico-químicas podem mudar de comportamento durante as etapas de processamento, estocagem, distribuição e consumo. Este estado é chamado de metaestável (SLADE e LEVINE, 1991).

Os materiais sólidos podem ser subdivididos em duas categorias: cristalinos e amorfo. A forma cristalina apresenta em sua estrutura um arranjo ordenado de moléculas alinhadas, enquanto no estado amorfo as moléculas apresentam um arranjo mais desordenado e desalinhado. As moléculas no estado amorfo são emaranhadas, mais abertas e porosas e, portanto, estão mais susceptíveis a interações externas (por exemplo, uma estrutura amorfa pode absorver água mais facilmente) (BHANDARI e HOWES, 2000). A estrutura amorfa representa um estado de equilíbrio termodinamicamente metaestável. De

acordo com Bhandari e Howes (2000), os materiais amorfos podem ser obtidos como resultado de vários processos, conforme esquematizado na Figura 2.7.

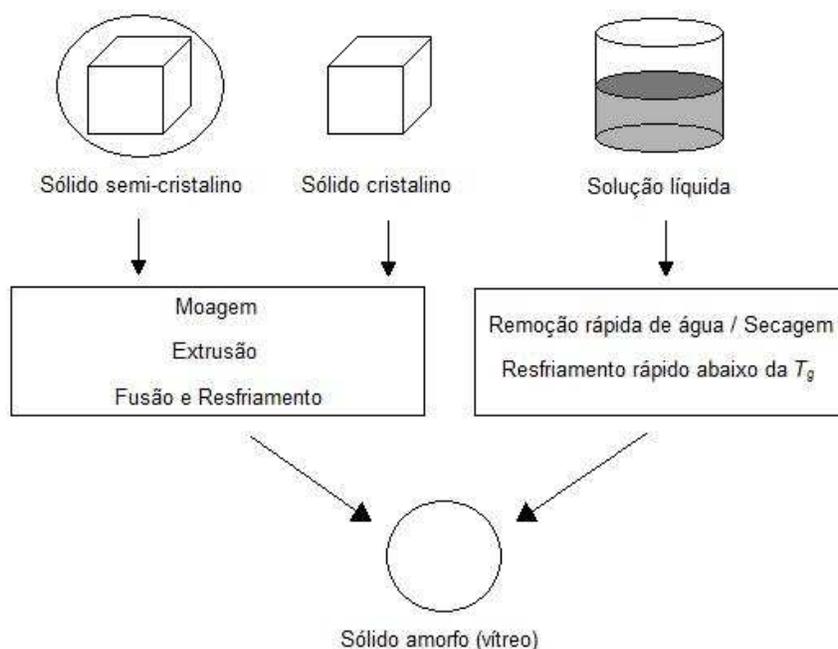


Figura 2.7. Exemplos de processos que resultam em sólidos amorfos (adaptado de BHANDARI e HOWES, 2000).

A formação dos materiais amorfos ocorre através de uma mudança no material, que deve ocorrer a uma velocidade suficientemente alta, de maneira que não haja tempo para que o produto se ajuste às mudanças que ocorreram na vizinhança e, portanto, saia do estado de não-equilíbrio para o estado de equilíbrio (ROOS, 1995). A fusão de um sólido cristalino, por exemplo, resulta em um líquido amorfo. Se este líquido é resfriado rapidamente, as moléculas não têm tempo suficiente para se realinhar e voltar ao estado cristalino, resultando assim em um sólido amorfo. Da mesma forma, se uma solução ou um alimento sólido com alto teor de umidade, contendo sólidos ou um líquido puro, são resfriados rapidamente, ambos são convertidos em sólidos amorfos. A secagem de alimentos também é um exemplo onde a umidade é removida rapidamente (como no caso do *spray drying*), resultando em materiais amorfos.

2.6.2. Transição vítrea

A mais importante mudança característica do estado amorfo, que envolve a transição de um estado vítreo para um estado borrachento ou gomoso, é a chamada transição vítrea. A transição vítrea promove um aumento da mobilidade molecular e do volume livre, podendo resultar em mudanças físicas e físico-químicas significativas. A temperatura, a uma dada umidade, na qual essa transição acontece, é denominada temperatura de transição vítrea (T_g).

Um material no estado vítreo se comporta como um líquido super-resfriado de alta viscosidade ($10^{10} - 10^{14}$ Pa.s), que existe em um estado metaestável, sendo capaz de suportar seu próprio peso em oposição à deformação, devido à força da gravidade (SLADE e LEVINE, 1991). De acordo com Kauzmann (1948), o estado vítreo é uma forma da matéria que mantém a estrutura, a energia e o volume de um líquido, mas cujas mudanças na energia e no volume com a temperatura são similares, em magnitude, às de um sólido cristalino. Já no estado gomoso ou borrachento, quando há um aumento significativo da mobilidade molecular, o material adquire propriedades mecânicas tipicamente viscoelásticas e está mais susceptível a alterações físico-químicas (ROOS, 1995).

Muitas propriedades físicas dos alimentos mudam repentinamente quando a temperatura aumenta acima da T_g . Entre elas, as mais importantes são: aumento no volume molecular livre, na capacidade calorífica, no coeficiente de expansão térmica e no coeficiente dielétrico, bem como mudanças em suas propriedades viscoelásticas (SLADE e LEVINE, 1991).

Termodinamicamente, a transição vítrea pode ser definida como uma transição de fase de segunda ordem, uma vez que apresenta características típicas deste tipo de transição (ROOS, 1995). Ela geralmente ocorre em uma faixa de temperaturas, embora seja frequentemente referida como uma temperatura única. Na ciência clássica de polímeros, a T_g é geralmente considerada como o ponto médio, que é a temperatura na qual o valor do calor específico está entre o do vidro e o do líquido (WUNDERLICH, 1990).

O conhecimento da temperatura de transição vítrea é fundamental para as indústrias alimentícias, principalmente aquelas que utilizam processos de conservação por

desidratação (secagem e liofilização) ou pelo uso de baixas temperaturas (congelamento). De acordo com SLADE e LEVINE (1991), os produtos alimentícios em pó que contêm carboidratos amorfos, podem passar por mudanças físicas como cristalização, pegajosidade, colapso e compactação durante o processamento, manipulação e estocagem. Essas mudanças físicas em produtos desidratados estão diretamente relacionadas à sua temperatura de transição vítrea. Abaixo da T_g , espera-se que o alimento seja estável, enquanto que acima desta temperatura, a diferença ΔT entre a temperatura de estocagem (T) e a temperatura de transição vítrea é responsável por controlar a taxa das mudanças físicas, químicas e biológicas do produto (RAHMAN, 2006; SLADE e LEVINE, 1991). De acordo com Fennema (1996), abaixo da T_g as alterações obedecem a uma cinética do tipo Arrhenius, na qual o aumento da taxa, em escala logarítmica, aumenta linearmente com a temperatura. Acima da T_g , as modificações na estrutura passam a obedecer a cinética de Williams, Landel e Ferry (WLF), que prediz o aumento da mobilidade molecular em função do ΔT e baseia-se na hipótese de que o volume livre de um sistema polimérico aumenta linearmente com o aumento da temperatura acima da T_g , e a viscosidade decresce rapidamente com o aumento do volume livre. Dessa forma, quanto maior é a temperatura em relação à T_g , maior é a velocidade das reações.

Existem várias técnicas experimentais que podem ser aplicadas para medir a T_g em sistemas alimentícios. Ultimamente, a mais utilizada tem sido a calorimetria diferencial de varredura (RAHMAN, 2006), que utiliza um calorímetro dinâmico (DSC), geralmente processado com um programa de tempo-temperatura linear. Neste método, a diferença na absorção ou liberação de energia pela amostra e por um material de referência é medida como uma função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a um controle programado de temperatura. O DSC é usado, portanto, para medir a quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de uma amostra, representando a mudança de entalpia com relação à temperatura (calor específico). Na temperatura de transição vítrea, uma apreciável mudança no calor específico é observada quando o material passa do estado vítreo para um estado gomoso de maior mobilidade.

2.6.3. Plasticização pela água

A água é um plasticizante que afeta a T_g de alimentos amorfos, sendo que o conteúdo de água define a localização da T_g . De acordo com Roos (1995), a plasticização pela água é típica de carboidratos de baixo peso molecular, oligossacarídeos, polissacarídeos e proteínas. Leva a um aumento do espaço intermolecular ou volume livre, diminuindo a viscosidade local e, concomitantemente, aumentando a mobilidade molecular.

O efeito plasticizante da água pode ser estudado através dos diagramas de estado, que representam um mapa dos diferentes estados do alimento, em função do seu conteúdo de água ou de sólidos, e da temperatura (RAHMAN, 2006). Esses diagramas fornecem informações importantes para o estabelecimento da formulação, processamento, embalagem e estocagem do produto, de forma a evitar a mudança de estado de vítreo para gomoso, preservando o alimento na forma desejada para o seu consumo.

Segundo Roos (1995), a plasticização resulta de efeitos combinados da água e da temperatura, e a predição da estabilidade dos alimentos com base apenas nas isotermas de sorção não é suficiente, uma vez que certas alterações físico-químicas e estruturais, tais como pegajosidade, colapso, cristalização, bem como as taxas de escurecimento não-enzimático, não estão relacionados a um valor de monocamada, e são melhor correlacionados pela temperatura de transição vítrea. Dessa forma, o uso de diagramas de estado que indiquem o estado físico do material, combinado com os efeitos da atividade de água em sua qualidade e deterioração, aumenta a confiabilidade das predições da estabilidade e da *shelf life* dos alimentos.

O efeito da água na temperatura de transição vítrea de vários materiais alimentícios tem sido modelado de acordo com a equação de Gordon-Taylor (GORDON e TAYLOR, 1952), considerando os alimentos como misturas binárias compostas por água e sólidos:

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k_{GT} w_2 T_{g2}}{w_1 + k_{GT} w_2} \quad (2.8)$$

Onde: w_1 = fração de sólidos (g/g total);

w_2 = fração de água (g/g total);

T_{g1} = temperatura de transição vítrea dos sólidos (°C);

T_{g2} = temperatura de transição vítrea da água (°C);

k_{GT} = constante do modelo.

Segundo Couchman e Karasz (1978), o valor de k_{GT} pode ser calculado como $k_{GT} = \frac{\Delta C_{p2}}{\Delta C_{p1}}$, onde ΔC_{p1} e ΔC_{p2} são as variações nas capacidades caloríficas dos sólidos e da água, respectivamente. No entanto, como os valores exatos de ΔC_p não são facilmente obtidos experimentalmente, o valor de k_{GT} tem sido calculado como um parâmetro do modelo, obtido a partir dos dados experimentais de T_g .

2.7. ESTABILIDADE DOS ALIMENTOS

Quando um alimento é processado, em geral se deseja que o processo resulte em algumas alterações no produto, tais como mudanças no sabor, cor ou textura, inativação de microorganismos ou enzimas, ou ainda um aumento de sua vida útil. Para se determinar um processo com um objetivo específico, é necessário se conhecer a taxa na qual o atributo desejado muda com o tempo. Esta taxa, em geral, é dependente de vários fatores, como umidade, pH, temperatura e presença de catalisadores no meio (MIZRAHI, 2004).

Nos casos em que se deseja avaliar a estabilidade de alimentos nos quais a deterioração é provocada por reações químicas, é necessário se conhecer a ordem de reação (n). Por exemplo, quando a mudança na concentração C de um composto de interesse é monitorada em um produto, a cinética de reação é expressa pela Equação (2.9):

$$\pm \frac{dC}{dt} = kC^n \quad (2.9)$$

Onde k é a constante de reação, t é o tempo e o sinal \pm refere-se ao aumento ou à diminuição do composto em questão.

No caso da perda de um atributo de qualidade, nas cinéticas de reação de ordem zero ($n = 0$), o composto de interesse diminui linearmente com o tempo. Esse tipo de

cinética geralmente é observado em reações como degradação enzimática, escurecimento não-enzimático e oxidação lipídica. Já nas cinéticas de primeira ordem ($n = 1$), o atributo de qualidade decresce de maneira exponencial com o tempo. Esse tipo de cinética é observado em reações que envolvem a perda de vitaminas e nutrientes, bem como o crescimento microbiano (SINGH, 1994).

A dependência das taxas de reação em relação à temperatura pode ser descrita pelo modelo de Arrhenius, ou ainda pelo fator Q_{10} (SINGH, 1994), utilizado nos teste de estabilidade acelerada. Este último é utilizado quando o tempo de estocagem é muito longo e a indústria precisa de resultados em um tempo mais curto.

$$Q_{10} = \frac{k_{(T+10)}}{k_{(T)}} \quad (2.10)$$

O fator Q_{10} indica o aumento ou a diminuição na taxa de uma reação, quando o produto é estocado em uma temperatura 10°C maior. Sendo assim, é possível se realizar o teste em temperaturas mais altas, que acelerem o processo de degradação, e extrapolar os resultados para temperaturas mais baixas, como as encontradas durante a distribuição e o armazenamento do produto (LABUZA e SCHMIDL, 1985).

Vários pesquisadores têm avaliado a estabilidade das antocianinas através do estudo da cinética das reações de degradação, em produtos como extratos antociânicos de cenoura preta secos em *spray dryer* (ERSUS e YURDAGEL, 2007), polpa de açaí pura e clarificada (PACHECO-PALENCIA, HAWKEN e TALCOTT, 2007), extratos antociânicos de uvas Cabernet Sauvignon (PROVENZI *et al.*, 2006) e da flor ranúnculo (AMR e AL-TAMIMI, 2007), suco concentrado de cenoura preta (KIRCA, ÖZKAN e CEMEROGLU, 2007), bebida isotônica contendo extratos de açaí e acerola (DE ROSSO e MERCADANTE, 2007), entre outros. Esses estudos avaliam a influência de fatores como a temperatura, presença de luz, pH e atividade de água, na estabilidade dos pigmentos ao longo da estocagem. No caso das antocianinas, a degradação costuma seguir uma cinética de primeira ordem ($n = 1$).

2.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILERA, J. M.; STANLEY, D. W. **Microstructural Principles of Food Processing and Engineering**. Cambridge, Elsevier Applied Science, 1990, 343 p.

AMR, A.; AL-TAMIMI, E. Stability of the crude extracts of *Ranunculus asiaticus* anthocyanins and their use as food colourants. **International Journal of Food Science and Technology**, v.42, n.8, p.985-991, 2007.

BARBOSA-CÁNOVAS, G.V.; JULIANO, P. Physical and chemical properties of food powders. In: ONWULATA, C. (Ed.). **Encapsulated and powdered foods**, Boca Raton, Taylor & Francis, 2005, p.39-71.

BARREIROS, A.L.B.S.; DAVID, J.P.; DAVID, J.M. Estresse oxidativo: Relação entre geração de espécies reativas e a defesa do organismo. **Química Nova**, v.29, n.1, p.113-123, 2006.

BE MILLER, J.N.; WHISTLER, R.L. Carbohydrates. In: FENNEMA, O.R. **Food Chemistry**. New York: Marcel Dekker, 3ed., 1996, p.157-224.

BHANDARI, B.R.; DATA, N.; HOWES, T. Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. **Drying Technology**, v.15, n.2, p.671-684, 1997.

BHANDARI, B.R.; HOWES, T. Drying of sticky materials – Relevance to glass transition temperature. In: INTERNATIONAL FOOD DEHYDRATION CONFERENCE – 2000 AND BEYOND, Food Science Australia, 2000, Melbourne, Australia, **Proceedings**, p.8.2-8.12.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo, Varela, 1992, 151p.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v.28, n.1, p.25-31, 1995.

- BROUILLARD, R. The in vivo expression of anthocyanin colour in plants. **Phytochemistry**, v.22, n.6, p.1311-1323, 1983.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemists'Society**, v.60, p.309-319, 1938.
- BUFFO, R.A.; REINECCIUS, G.A.; OEHLERT, G.W. Factors affecting the emulsifying and rheological properties of gum acacia in beverage emulsions. **Food Hydrocolloids**, v.15, n.1, p.53-66, 2001.
- CABELLO, C.; SAITO, I.M. Separação da amilose de fécula de mandioca por precipitação química. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, v.2, p.57-67, 2006.
- CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P. C.; RAMOS, A. M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.5, n.4, p.420-428, 2005.
- CHRONAKIS, I.S. On the molecular characteristics, compositional properties, and structural-functional mechanisms of maltodextrins: A Review. **Critical Reviews in Food Science**, v.38, n.7, p.599-637, 1998.
- COUCHMAN, P.R.; KARASZ, F.E.A. A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass transition temperatures. **Macromolecules**, v.11, n.1, p.117-119, 1978.
- DE ROSSO, V.V.; HILLEBRAND, S.; MONTILLA, E.C.; BOBBIO, F.O.; WINTERHALTER, P.; MERCADANTE, A.Z. Determination of anthocyanins from acerola (*Malpighia emarginata* DC.) and açai (*Euterpe oleracea* Mart.) by HPLC-PDA-MS/MS. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.21, n.4, p.291-299, 2008.
- DE ROSSO, V.V.; MERCADANTE, A.Z. Evaluation of colour and stability of anthocyanins from tropical fruits in an isotonic soft drink system. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.8, n.3, p.347-352, 2007.

- DEL POZO-INSFRAN, D.; BRENES, C. H.; TALCOTT, S. T. Phytochemical composition and pigment stability of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, n.6, p.1539-1545, 2004.
- DESAI, K.G.H.; PARK, H.J. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. **Drying Technology**, v.23, n.7, p.1361-1394, 2005.
- DIB TAXI, C. M. A. **Suco de camu-camu (*Myrciaria dubia*) microencapsulado obtido através de secagem por atomização**. Campinas, 2001. 166p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- DUARTE-ALMEIDA, J.M.; SANTOS, R.J.; GENOVESE, M.I.; LAJOLO, F.M. Avaliação da atividade antioxidante utilizando sistema β -caroteno/ácido linoleico e método de seqüestro de radicais DPPH. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.26, n.2, p.446-452, 2006.
- DZIEZAK, J.D. Microencapsulation and encapsulated ingredients. **Food Technology**, v.42, n.4, p.136-148, 1988.
- EMBRAPA. **Sistema de produção do açai**. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Acai/SistemaProducaoAcai/index.htm>. Acesso em 09 de fevereiro de 2009.
- ERSUS, S.; YURDAGEL, U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray dryer. **Journal of Food Engineering**, v.80, n.3, p.805-812, 2007.
- FENNEMA, O.R. Water and ice. In: FENNEMA, O.R. (Ed.). **Food Chemistry**. New York, Marcel Dekker, 1996, p.17-94.
- FRANCIS, F.J. Analysis of anthocyanins. In MARKAKIS, P. (Ed.). **Anthocyanins as Food Colors**, New York, Academic Press, 1982, p.182-205.

FRANCIS, F.J. Food colorants: anthocyanins. **Critical Reviews of Food Science and Nutrition**, v.28, n.4, p.273-314, 1989.

FRANCO, C.M.L.; DAIÚTO, E.R.; DEMIATE, I.M.; CARVALHO, L.J.C.B.; LEONEL, M.; CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F.; SARMENTO, S.B.S. Produção e uso de amido. In: **Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo, Fundação Cargill, v.1, cap.2, p.21-56, 2002.

FRANKEL, E.N.; MEYER, A.S. The problem of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.80, n.13, p.1925-1941, 2000.

GANCEL, A.L.; ALTER, P.; DHUIQUE-MAYER, C.; RUALES, J.; VAILLANT, F. Identifying carotenoids and phenolic compounds in naranjilla (*Solanum quitoense* Lam. Var. Puyo Hybrid), an Andean Fruit. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.56, n.24, p.11890-11899, 2008.

GHARSALLAOUI, A.; ROUDAUT, G.; CHAMBIN, O.; VOILLEY, A.; SAUREL, R. Applications of spray drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, v.40, n.9, p.1107-1121, 2007.

GORDON, M.; TAYLOR, J.S. Ideal copolymers and the second-order transitions of syntetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. **Journal of Applied Chemistry**, v.2, n.9, p.493-500, 1952.

GOULA, A.M.; ADAMOPOULOS, K.G.; KAZAKIS, N.A. Influence of spray drying conditions on tomato powder properties. **Drying Technology**, v.22, n.5, p.1129-1151, 2004.

HAGIWARA, A.; MIYASHITA, K.; NAKANISHI, T.; SANO, M.; TAMANO, S.; KADOTA, T.; KODA, T.; NAKAMURA, M.; IMAIDA, K.; ITO, N.; SHIRAI, T. Pronounced inhibition by a natural anthocyanin, purple corn color, of 2-amino-16-phenylimidazol (4,5- b) pyridine (PhIP)-associated colorectal carcinogenesis in male F344 rats pretreated with 1,2-dimethylhydrazine. **Cancer Letters**, v.171, N.1, p.17-25, 2001.

HARBONE, J.B.; WILLIAMS, C.A. Advances in flavonoid research since 1992.

Phytochemistry, v.55, n.6, p.933-956, 2000.

HASSIMOTO, N.M.A.; GENOVESE, M.I.; LAJOLO, F.M. Antioxidant activity of dietary fruits, vegetables, and commercial frozen fruit pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, n.8, p.2928-2935, 2005.

JACKMAN, R. L.; YADA, R. Y.; TUNG, M. A. A review: separation and chemical properties of anthocyanins used for their qualitative and quantitative analysis. **Journal of Food Biochemistry**, v.11, n.4, p.279-308, 1987.

JACKSON, L.S.; LEE, K. Microencapsulation and the food industry. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.24, n.4, p.289-297, 1991.

JAFARI, S.M.; ASSADPOOR, E.; HE, Y.; BHANDARI, B. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. **Drying Technology**, v.26, n.7, 816-835, 2008.

KAPADIA, G.J.; BALASUBRAMANIAN, V.; TOKUDA, H.; IWASHIMA, A.; ISHINO, H. Inhibition of 12 -O-tetradecanoylphorbol-13-acetate induced Epstein virus early antigen activation by natural colorants. **Cancer Letters**, v.115, n.2, p.173-178, 1997.

KAUZMANN, W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. **Chemical Reviews**, v.43, n.2, p.219-256, 1948.

KENNEDY, J.F.; KNILL, C.J.; TAYLOR, D.W. Maltodextrins. In: KEARSLEY, M.W.; DZIEDZIC, S.Z. (Eds.). **Handbook of Starch Hydrolysis Products and their Derivatives**. London, Blackie Academic & Professional, 1995, p.65-82.

KIRCA, A.; ÖZKAN, M.; CEMEROGLU, B. Effects of temperature, solid content and pH on the stability of black carrot anthocyanins. **Food Chemistry**, v.101, n.1, p.212-218, 2007.

KRINSKY, N. Y. The biological properties of carotenoids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n.5, p.1003-1010, 1994.

- LABUZA, T. P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**, v.22, n.3, p.263-272, 1968.
- LABUZA, T.P.; SCHMIDL, M.K. Accelerated shelf-life testing of foods. **Food Technology**, v.39, n.9, p.57-65, 1985.
- LIFE DYNAMICS. **Acai**. Disponível em: <http://www.acaiforlife.com/catalog/index.php>. Acesso em 03 de abril de 2009.
- LIMA, A. **Caracterização química, avaliação da atividade antioxidante *in vitro* e *in vivo*, e identificação dos compostos fenólicos presentes no Pequi (*Caryocar brasiliense*, Camb.)**. São Paulo, 2008. 199p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo.
- LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Evaluation of food moisture isotherm equations. 1: Fruit, vegetable and meat products. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.18, n.2, p.111-117, 1985.
- MADENE, A.; JACQUOT, M.; SCHER, J.; DESOBRY, S. Flavour encapsulation and controlled release – a review. **International Journal of Food Science and Technology**, v.41, n.1, p.1-21, 2006.
- MALTINI, E.; TORREGGIANI, D.; VENIR, E.; BERTOLO, G. Water activity and the preservation of plant foods. **Food Chemistry**, v.82, n.1, p.79-86, 2003.
- MARTINEZ-VALVERDE, I.; PERIAGO, M.J.; ROS, G. Nutritional meaning of the phenolic compounds from the diet. **Archivos Latinoamericanos de nutrición**, v.50, n.1, p.5-18, 2000.
- MASTERS, K. **Spray drying handbook**. New York, John Wiley & Sons Inc., 1979, 687p.
- MCCORD, J. M. Free radicals and pro-oxidants in health and nutrition. **Food Technology**, v.48, n.3, p.106-110, 1994.

- MIZRAHI, S. Accelerated shelf-life tests. In: STEELE, R. (Ed.). **Understanding and measuring the shelf-life of food**. Boca Raton, CRC Press, 2004, Cap.14.
- MURRAY, D.G.; LUFT, L.R. Low-DE corn starches hydrolysates. Multi-functional carbohydrates aid in food formulation. **Food Technology**, v.27, n.3, p.32-40, 1973.
- O'HAGAN, P.; HASAPIDIS, K.; CODER, A.; HELSING, H.; POKRAJAC, G. Particle size analysis of food powders. In: ONWULATA, C. (Ed.). **Encapsulated and powdered foods**. Boca Raton, Taylor & Francis, 2005, p.215-245.
- PACHECO-PALENCIA, L.A.; HAWKEN, P.; TALCOTT, S.T. Phytochemical, antioxidant and pigment stability of açai (*Euterpe oleracea* Mart.) as affected by clarification, ascorbic acid fortification and storage. **Food Research International**, v.40, n.5, p.620-628, 2007.
- PHYSICIAN FORMULAS. Açai. Disponível em: <http://www.physicianformulas.com>. Acesso em 03 de abril de 2009.
- PICTON, L.; BATAILLE, I.; MULLER, G. Analysis of a complex polysaccharide (gum arabic) by multi-angle laser light scattering coupled on-line to size exclusion chromatography and flow field flow fractionation. **Carbohydrate Polymers**, v.42, p.23-31, 2000.
- PROVENZI, G.; FALCÃO, L.D.; FETT, R.; LUIZ, M.T.B. Estabilidade de antocianinas de uvas Cabernet Sauvignon com β - e γ -ciclodextrinas. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.9, n.3, p.165-170, 2006.
- RAHMAN, M.S. State diagram of foods: Its potential use in food processing and product stability. **Trends in Food Science and Technology**, v.17, n.3, p.129-141, 2006.
- RAMALHO, J.B.V.S.; OLIVEIRA, M.C.K. Metodologia para determinação da distribuição do diâmetro de gotas em emulsões de petróleo do tipo água-óleo por difração a laser. **Boletim Técnico Petrobrás**, v.42, p.72-76, 1999.

RÉ, M.I. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology**, v.16, n.6, p.1195-1236, 1998.

REINECCIUS, G.A. Multiple-core encapsulation: the spray drying of food ingredients. In: VILSTRUP, P. **Microencapsulation of food ingredients**. Surrey, Leatherhead Publishing, 2001, p.151-185.

RIGHETTO, A.M. **Caracterização físico-química e estabilidade de suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização**. Campinas, 2003. 178p. Tese (Doutorado em Ciência da Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, G.R.; GONZÁLEZ-GARCÍA, R.; GRAJALES-LAGUNES, A.; RUIZ-CABRERA, M.A. Spray-drying of cactus pear juice (*Opuntia streptacantha*): Effect on the physicochemical properties of powder and reconstituted product. **Drying Technology**, v.23, n.4, p.955-973, 2005.

ROGEZ, H. **Açaí: preparo, composição e melhoramento da conservação**. Belém, EDUFPA, 2000, 313p.

ROOS, Y.; KAREL, M. Water and molecular weight effects on glass transitions on amorphous carbohydrates and carbohydrate solutions. **Journal of Food Science**, v.56, n.6, p.1676-1681, 1991.

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

ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I.J. TALMON, Y. Factors affecting retention in spray drying microencapsulation of volatile materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.38, n.5, p.1288-1294, 1990.

SAGRI. – Secretaria Executiva de Agricultura do Pará. **Estatística**. Disponível em: <http://www.sagri.pa.gov.br>. Acesso em 14 de setembro de 2007.

SAMBAZON. Organic açaí supplements. Disponível em: <http://www.sambazon.com>. Acesso em 03 de abril de 2009.

SÁNCHEZ-MORENO, C. Review: methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems. **Food Science and Technology International**, v.8, p.121-137, 2002.

SANTANA, A.C. **Mercado e comercialização de produtos do açaí**. Relatório de pesquisa, Belém – Pará, 2002.

SATO, A.C.K. **Influência do tamanho de partículas no comportamento reológico da polpa de jabuticaba**. Campinas, 2005. 73p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

SCHAUSS, A.G.; WU, X.; PRIOR, R.L.; OU, B.; HUANG, D.; OWENS, J.; AGARWAL, A.; JENSEN, G.S.; HART, A.N.; SHANBROM, E. Antioxidant capacity and other bioactivities of the freeze-dried amazonian palm berry, *Euterpe oleracea* Mart. (Acai). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, n.22, p.8604-8610, 2006.

SEERAM, N.P.; AVIRAM, M.; ZHANG, Y.; HENNING, S.M.; FENG, L.; DREHER, M.; HEBER, D. Comparison of antioxidant potency of commonly consumed polyphenol-rich beverages in the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.56, n.4, p.1415-1422, 2008.

SHAHIDI, F.; HAN, X.D. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.33, n.6, p.501-547, 1993.

SINGH, R.P. Scientific principles of shelf life evaluation. In: MAN, C.M.D.; JONES, A.A. (Eds.). **Shelf life evaluation of foods**. Glasgow, Blackie Academic & Professional, 1994, p.3-24.

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

TABART, J.; KEVERS, C.; PINCEMAIL, J.; DEFRAIGNE, J.O.; DOMMES, J. Comparative antioxidant capacities of phenolic compounds measured by various tests. **Food Chemistry**, v.113, n.4, p.1226-1233, 2009.

- TASSARO, H. **Frutas no Brasil**. Disponível em:
<http://www.bibvirt.futuro.usp.br/especiais/frutasnobrasil>. Acesso em 07 de março de 2006.
- THIES, C. Microencapsulation: what it is and purpose. In: VILSTRUP, P.
Microencapsulation of food ingredients. Surrey, Leatherhead Publishing, 2001, p.1-30.
- VELIOGLU, Y.S.; MAZZA, G.; GAO, L.; OOMAH, B.D. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.46, n.10, p.4113-4117, 1998.
- WALTON, D.E. The morphology of spray-dried particles a qualitative view. **Drying Technology**, v.18, n.9, p.1943-1986, 2000.
- WANG, H.; CAO, G.; PRIOR, R.L. Oxygen radical absorbing capacity of anthocyanins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.45, n.2, p.304-309, 1997.
- WANG, H.; CAO, G.; PRIOR, R.L. Total antioxidant capacity of fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.44, n.3, p.701-705, 1996.
- WOLF, W.; SPIESS, W. E. L.; JUNG, G. **Sorption isotherms and water activity of food material**. New York, Elsevier Science, 1985. 239p.
- WU, X.; BEECHER, G.R.; HOLDEN, J.M.; HAYTOWITZ, D.B.; GEBHARDT, S.E.; PRIOR, R.L. Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, n.12, p.4026-4037, 2004.
- WUNDERLICH, B. **Thermal Analysis**. San Diego, Academic Press, 1990, 464p.

CAPÍTULO 3 : INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO DO SUCO DE AÇAÍ

RESUMO

Neste capítulo, avaliou-se a influência das variáveis do processo de secagem por atomização (*spray drying*) sobre as propriedades físico-químicas do suco de açaí em pó. O processo foi realizado em um *spray dryer* em escala laboratorial e maltodextrina 10DE foi utilizada como agente carreador. Dezessete ensaios foram realizados, de acordo com um delineamento composto central rotacional. As variáveis independentes foram a temperatura do ar de secagem (138 – 202°C), a vazão mássica de alimentação (5 – 25 g/min) e a concentração de agente carreador (10 – 30%). As respostas analisadas foram o rendimento do processo, a umidade, a higroscopicidade e a retenção de antocianinas no produto final. O teor de umidade e o rendimento do processo foram influenciados positivamente pela temperatura de entrada do ar e negativamente pela vazão mássica da mistura. O rendimento também foi influenciado negativamente pela concentração de agente carreador. A higroscopicidade dos pós diminuiu com o aumento da concentração de maltodextrina e aumentou com o aumento da temperatura e a diminuição da vazão mássica. A retenção de antocianinas foi influenciada apenas pela temperatura. Em relação à morfologia, as partículas produzidas em temperaturas mais altas foram maiores e grande parte delas apresentou a superfície lisa. As melhores condições de secagem selecionadas foram: temperatura de 140°C, vazão mássica de 15 g/min e 10% de agente carreador. Nessas condições de temperatura e vazão mássica, foram realizados ensaios adicionais com outras concentrações de agente carreador, fora da faixa abordada pelo planejamento experimental (6% e 8%). A análise dos resultados apontou a concentração de 6% como sendo a mais adequada para a secagem do suco de açaí.

3.1. INTRODUÇÃO

A secagem por atomização (*spray drying*) é um processo que consiste basicamente na atomização de um líquido em um compartimento que recebe um fluxo de ar quente, de modo que a rápida evaporação da água permite manter baixa a temperatura das partículas, permitindo a secagem de produtos sensíveis ao calor, sem afetar demasiadamente sua qualidade (RÉ, 1998). Por isso, este processo tem sido bastante utilizado para secar sucos de fruta (QUEK, CHOK e SWEDLUND, 2007; PAPADAKIS, GARDELI e TZIA, 2006; DIB TAXI *et al.*, 2003).

No caso do açaí, a secagem em *spray dryer* representa uma alternativa interessante de conservação, uma vez que esta é uma fruta altamente perecível e que apresenta pigmentos bastante instáveis ao processamento e estocagem. A produção de suco de açaí em pó representa uma alternativa no sentido de melhorar a conservação deste produto. Os produtos em pó apresentam uma baixa atividade de água, o que dificulta ou até impede o crescimento de microorganismos e as reações físico-químicas responsáveis por sua deterioração. Além disso, a produção de polpa de frutas em pó apresenta como vantagem uma maior facilidade de transporte, armazenamento e manuseio do produto final, seja ele para o consumo na forma direta, ou como ingrediente na elaboração de outros produtos alimentícios.

As propriedades físico-químicas dos pós obtidos por *spray drying* dependem de algumas variáveis de processo, tais como as características do líquido de alimentação (viscosidade, teor de sólidos, tamanho das gotas, taxa de alimentação) e do ar de secagem (temperatura, pressão), assim como do tipo e mecanismo de funcionamento do atomizador. Assim, é importante que se faça uma otimização do processo, a fim de se obter produtos com melhores características sensoriais e nutricionais, bem como um melhor rendimento de processo.

Apesar das vantagens citadas em relação ao processo de secagem por atomização, os pós resultantes da secagem de sucos de fruta costumam apresentar alguns problemas de manipulação, tais como pegajosidade (*stickiness*) e alta higroscopicidade, que provocam a

adesão do pó às paredes do secador, dificuldade de manipulação, empastamento e compactação, tornando seu armazenamento e utilização substancialmente mais difíceis.

Parte destes problemas pode ser resolvida pela adição de agentes carreadores com alto peso molecular (como polímeros e gomas) ao produto, antes de ser atomizado (BHANDARI *et al.*, 1993). Além de reduzir a higroscopicidade dos pós, estes agentes, normalmente usados para microencapsulação, podem proteger componentes sensíveis dos alimentos contra condições ambientes desfavoráveis (RÉ, 1998).

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da temperatura do ar de secagem, da vazão mássica de alimentação e da concentração de agente carreador sobre o rendimento do processo, o teor de umidade do pó, a higroscopicidade e a retenção de antociaininas durante o processo de secagem do suco de açaí por atomização, utilizando maltodextrina 10DE como agente carreador. O efeito da temperatura do ar e da concentração de maltodextrina sobre a morfologia e o tamanho das partículas também foi avaliado.

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1. Material

3.2.1.1. Matéria-prima

Como matéria-prima, foi utilizada polpa de açaí média adquirida da empresa Palamaz Ind. e Com. Ltda. (Belém, Brasil). Todo o processo de produção da polpa foi acompanhado pessoalmente, desde a colheita dos frutos no açazeiro até as etapas de congelamento e embalagem (Figura 3.1).

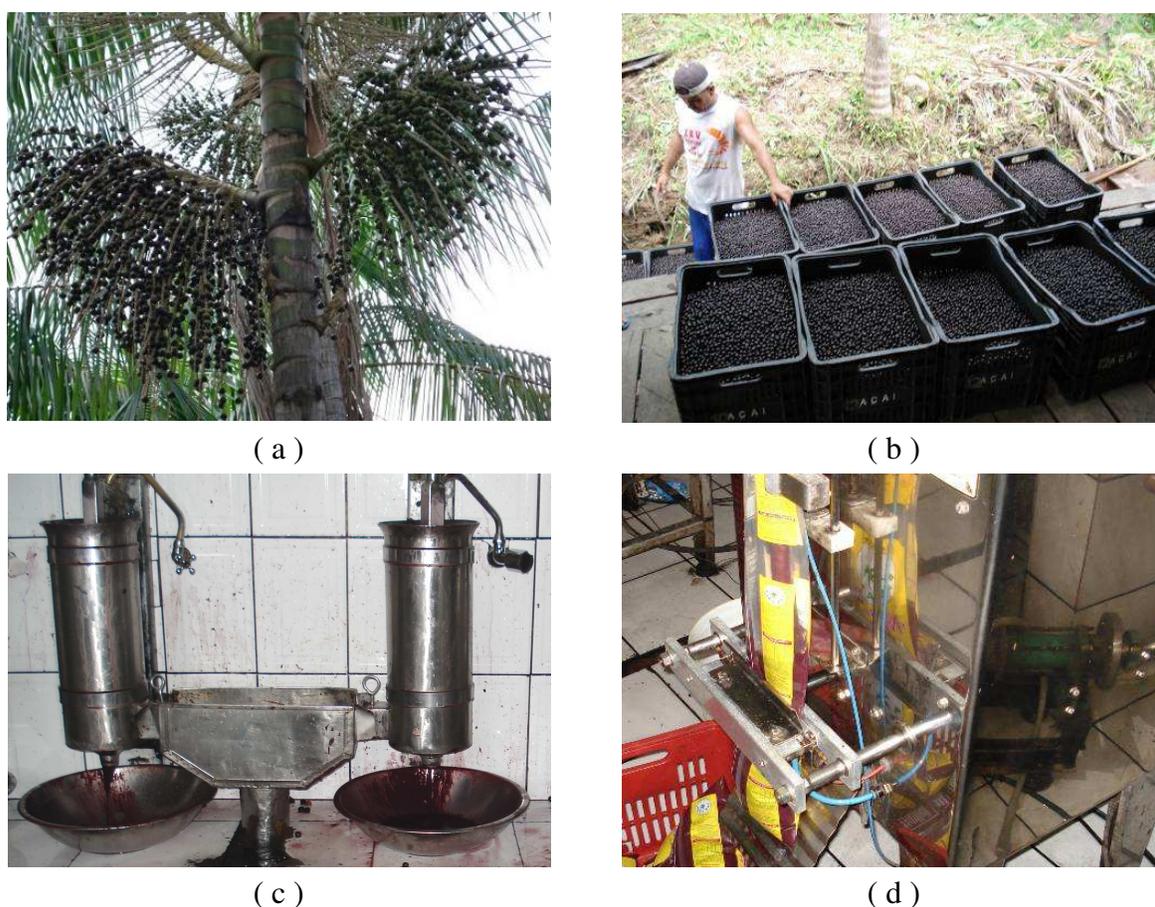


Figura 3.1. Etapas de produção da polpa de açaí congelada: (a) Açai ainda no açazeiro; (b) Colhedor chegando com o açai; (c) Açai sendo processado nas “batedeiras”; (d) Polpa de açai sendo embalada antes de ir para a câmara frigorífica.

O açaí foi colhido de açazeiros localizados às margens do Rio Igarapé-Mirí (a aproximadamente 80 km de distância de Belém). Cerca de 6 horas após a colheita, os frutos

foram levados em um barco até a fábrica, em Belém, onde foram sanitizados com água clorada (50 ppm de cloro ativo). O despulpamento dos frutos foi realizado em despulpadeiras artesanais feitas em aço inox, popularmente conhecidas como “batedeiras”, contendo um eixo interno com algumas “palhetas”. Durante o despulpamento, água foi adicionada ao açaí, de forma a resultar em um produto com 11-14% de sólidos (característica da polpa de açaí do tipo média). A polpa foi então embalada em sacos plásticos e imediatamente congelada, sendo transportada até São Paulo em caminhões frigoríficos.

A polpa de açaí foi armazenada em uma câmara frigorífica a -18°C , sendo descongelada de acordo com as quantidades necessárias para cada ensaio.

3.2.1.2. Agente carreador

O agente carreador utilizado foi a maltodextrina *MOR-REX[®] 1910* ($9 \leq \text{DE} \leq 12$), da Corn Products (Mogi-Guaçu, Brasil). Este material foi escolhido por apresentar um baixo custo e por ser comumente usado na secagem de sucos de fruta por *spray drying*.

3.2.2. Métodos

3.2.2.1. Preparo das amostras

Inicialmente, a polpa de açaí foi descongelada e filtrada a vácuo em papel de filtro Qualy[®] (J Prolab, São José dos Pinhais, Brazil), utilizando-se um funil de Büchner. Este procedimento foi realizado com a finalidade de eliminar os sólidos em suspensão (facilitando a passagem pelo bico atomizador) e reduzir o teor de lipídeos, diminuindo, assim, os riscos de oxidação do produto. Além disso, o teor de antocianinas por grama de massa seca aumentou consideravelmente, conforme será apresentado no item 3.3.1.

Posteriormente, o agente carreador foi adicionado ao filtrado obtido nas concentrações pré-determinadas, sendo esta mistura mantida sob agitação magnética, até a completa dissolução.

Foram feitas algumas tentativas de secagem da polpa de açaí integral (não filtrada), mas houve grande aderência do produto às paredes do secador, o que resultou em um rendimento de pó muito baixo. Além disso, a passagem da polpa não filtrada provocou o entupimento do bico atomizador do *spray dryer*.

3.2.2.2. Comportamento reológico

O estudo do comportamento reológico das misturas preparadas com maltodextrina, bem como da polpa filtrada pura, foi realizado através da determinação das curvas de escoamento, para todas as condições de entrada do produto no *spray dryer* (diferentes concentrações de maltodextrina adicionada).

As curvas de escoamento foram determinadas em um reômetro CSL² 500 – Carri Med (TA Instruments, Crawley, U.K.), utilizando-se uma geometria acrílica de cilindros concêntricos, com diâmetro de 4 cm, a 25°C. Cada análise reológica foi executada em três etapas consecutivas, sendo a primeira com taxa de deformação crescente de 0 a 300 s⁻¹ (subida 1), a segunda com taxa decrescente de 300 a 0 s⁻¹ (descida 1) e a terceira novamente com taxa crescente de 0 a 300 s⁻¹ (subida 2), a fim de eliminar possíveis efeitos de tixotropia. As curvas de escoamento avaliadas foram as correspondentes à segunda subida.

Os reogramas obtidos foram ajustados de acordo com modelos matemáticos empíricos com o auxílio da ferramenta Solver do *software* Microsoft Excel (Microsoft, Redmond, EUA) e a viscosidade aparente das amostras foi calculada como a relação entre a tensão (σ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$).

3.2.2.3. Secagem em *spray dryer*

A secagem por atomização foi realizada em um secador laboratorial com sistema de atomização em bicos – mini *spray dryer* – Lab Plant, modelo SD-05 (Huddersfield, U.K.), com bico injetor de 1,5 mm de diâmetro, fluxo de ar de 73 m³/h e pressão do ar de 0,6 bar (Figura 3.2), disponível no Laboratório de Controle de Qualidade, no Departamento de Alimentos e Nutrição (Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP). A

alimentação do secador foi realizada através de uma bomba peristáltica, com velocidade de rotação ajustada em função da velocidade máxima, e a temperatura de saída do ar foi monitorada, a fim de se observar sua variação em função dos parâmetros adotados na alimentação do secador e das características do produto.



Figura 3.2. *Spray dryer* utilizado nos ensaios de secagem.

Os ensaios foram realizados de acordo com um delineamento composto central rotacional 2^3 completo. As variáveis independentes foram: temperatura do ar de secagem, vazão mássica de alimentação da mistura e concentração de agente carreador. As respostas avaliadas no planejamento foram: rendimento do processo (calculado como a razão entre a quantidade de sólidos presentes no produto final e a quantidade de sólidos presentes na mistura antes de entrar no secador), umidade, higroscopicidade e retenção de antocianinas. As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam os valores das variáveis independentes codificadas e os ensaios realizados para o planejamento experimental, respectivamente.

Tabela 3.1. Variáveis independentes codificadas.

Variáveis	- 1,68	- 1	0	+ 1	+ 1,68
Temperatura do ar de secagem (°C)	138	150	170	190	202
Vazão mássica (g/min)	5	9	15	21	25
% Agente carreador	10	14	20	26	30

Tabela 3.2. Planejamento experimental da secagem em *spray dryer*.

Ensaio	Temperatura do ar (°C)	Vazão mássica (g/min)	Concentração de agente (%)
01	150	9	14
02	190	9	26
03	150	21	14
04	190	21	26
05	150	9	14
06	190	9	26
07	150	21	14
08	190	21	26
09	138	15	20
10	202	15	20
11	170	5	20
12	170	25	20
13	170	15	10
14	170	15	30
15	170	15	20
16	170	15	20
17	170	15	20

A Análise de Variância (ANOVA), o teste de falta de ajuste (teste F), a determinação dos coeficientes de regressão e a obtenção das superfícies de resposta foram realizadas com o auxílio do *software* Statística 5.5 (StatSoft, Tulsa, EUA).

Avaliou-se também a morfologia e o tamanho das partículas das amostras produzidas em diferentes temperaturas e com diferentes concentrações de maltodextrina.

3.2.2.4. Análises físico-químicas

A polpa de açaí foi caracterizada em relação aos teores de umidade, cinzas, proteínas, lipídeos, fibras, açúcares e acidez, de acordo com a metodologia da A.O.A.C. (2006). As características físicas avaliadas foram o pH (medido em potenciômetro Mettler Toledo, Schwerzenbach, Suíça) e o teor de sólidos solúveis (medido em refratômetro de bancada, marca Zeiss, Jena, Alemanha).

Os pós foram avaliados em relação ao teor de umidade, higroscopicidade e teor de antocianinas, de acordo com as metodologias descritas a seguir. Para a determinação da retenção de antocianinas, determinou-se também a quantidade deste pigmento na mistura, antes de passar pelo *spray dryer*. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.2.2.4.1. Teor de umidade

A umidade dos pós foi determinada por gravimetria, em estufa a vácuo a 70°C, até peso constante (A.O.A.C., 2006).

3.2.2.4.2. Teor de antocianinas

A determinação das antocianinas totais foi realizada através do método de Francis (1982). As antocianinas foram extraídas com uma solução de etanol e HCl 1,5N (na proporção de 85:15, respectivamente) e a absorbância foi medida em um espectrofotômetro DU-7-B340 (Beckman, Krefeld, Alemanha) em comprimento de onda de 535nm. O teor de antocianinas totais foi expresso em função da cianidina-3-glicosídeo usando-se um coeficiente de absorção (E) de 982, correspondente à cianidina-3-glicosídeo em etanol/1,5HCl (ZANATTA *et al.*, 2005). Para a determinação da retenção de antocianinas, os resultados foram expressos em mg/g de massa seca, tanto na mistura antes de ser seca, como no produto final obtido.

$$\text{Antocianinas}(\text{mg} / \text{g}) = \frac{\text{Abs} \times V \times 10^3}{E \times L \times m} \quad (3.1)$$

Onde: Abs = absorbância a 534 nm; V = volume de extração (l);
 L = largura da cubeta (cm); m = massa da amostra (g).

3.2.2.4.3. Higroscopicidade

A higroscopicidade foi determinada de acordo com a metodologia proposta por Cai e Corke (2000), com algumas modificações. Colocou-se cerca de 1 g de cada amostra em um recipiente hermético contendo uma solução saturada de NaCl (umidade relativa de 75,29%) a 25°C e, após uma semana, as amostras foram pesadas e a higroscopicidade foi expressa como g de umidade adsorvida por 100 g de massa seca da amostra (g/100g).

3.2.2.4.4. Morfologia

O estudo da morfologia das partículas foi realizado através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP). As amostras foram fixadas em porta-espécimens metálicos (*stubs*), com uma fita adesiva de dupla face condutora convencional. Em seguida, foram metalizadas com uma liga de ouro/paládio, em um metalizador Polaron SC7620 Sputter Coater (Ringmer, U.K.), a uma taxa de recobrimento de 0,51 Å/s, por 180 segundos, com corrente de 3-5 mA, 1 Volt e 2×10^{-2} Pa. As amostras foram então observadas em um microscópio eletrônico de varredura LEO440i (LEICA Electron Microscopy Ltd., Cambridge, U.K.), operando com 5 kV. A aquisição das imagens foi realizada pelo LEO *software*, versão 3.01.

3.2.2.4.5. Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho das partículas foi determinada em um aparelho com difração a laser (Laser Scattering Spectrometer Mastersizer S, modelo MAM 5005 – Malvern Instruments Ltd., U.K), disponível no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP), utilizando isopropanol como líquido sedimentador, uma vez que a solubilização das partículas não ocorre neste líquido. Um ultra-som acoplado ao equipamento foi utilizado para aumentar a dispersibilidade da amostra. O diâmetro médio foi determinado com base no diâmetro médio de uma esfera de mesmo volume (diâmetro de Brouckere, $D[4,3]$), geralmente utilizado para caracterizar partículas de pó. Para essa análise, uma pequena quantidade do produto foi dispersa em isopropanol e submetida a 5 leituras de distribuição do tamanho de partículas.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Caracterização da matéria-prima

A composição química centesimal da polpa de açaí (pura e filtrada) utilizada nos ensaios de secagem encontra-se na Tabela 3.3. Os dados apresentados correspondem a uma média de no mínimo três determinações, com seu desvio padrão.

Tabela 3.3. Composição química centesimal da polpa de açaí média pura e filtrada.

Componente	Polpa pura	Polpa filtrada
Água (% b.u.)	85,96 ± 0,11	96,94 ± 0,01
Proteínas (% b.s.)	10,20 ± 0,28	16,19 ± 1,63
Lipídeos (% b.s.)	46,49 ± 0,21	6,92 ± 0,33
Fibras (% b.s.)	16,73 ± 1,57	---
Açúcares totais (% b.s.)	23,42 ± 0,36	55,25 ± 3,92
Cinzas (% b.s.)	3,16 ± 0,07	12,75 ± 0,32
Acidez (% ác. Cítrico, b.s.)	2,42 ± 0,14	10,46 ± 0,65
Antocianinas (mg/100g ms)	1265,14 ± 16,27	3920,48 ± 33,74

Os resultados apresentados na Tabela 3.3 mostram o açaí como sendo uma fruta com alto teor de lipídeos, fibras e proteínas, quando comparado a outras frutas. Estes resultados estão de acordo com os publicados por Alexandre (2002), sendo que pequenas variações em comparação com os valores obtidos pela autora podem ser atribuídas às diferentes condições climáticas e diferentes épocas em que o açaí foi plantado e colhido.

A polpa de açaí filtrada apresentou uma redução considerável nos teores de lipídeos, que provavelmente ficaram aderidos às fibras e não passaram pelo filtro, e um aumento significativo nas quantidades de cinzas e açúcares, quando determinados em base seca. O teor de antocianinas por grama de amostra foi 32% menor para a polpa filtrada, em relação à polpa pura. No entanto, considerando-se apenas a matéria seca (que é o que interessa no presente trabalho, uma vez que quase toda a água é removida no processo de secagem), a quantidade de antocianinas presentes na polpa filtrada foi cerca de três vezes superior à presente na polpa pura.

3.3.2. Comportamento reológico

Conforme descrito no item 3.2.2.2, o comportamento reológico das misturas alimentadas no *spray dryer* foi estudado através da determinação das curvas de escoamento, a 25°C, em triplicata, utilizando-se uma nova amostra a cada ensaio. Como a mistura polpa de açaí filtrada + maltodextrina é bastante homogênea, as curvas obtidas em triplicata para cada amostra foram muito semelhantes entre si, para cada concentração de maltodextrina utilizada. A Figura 3.3 apresenta as curvas de escoamento (tensão \times deformação) correspondentes à subida 2, obtidas para as misturas preparadas nas 5 diferentes concentrações de maltodextrina, bem como para a polpa de açaí filtrada pura.

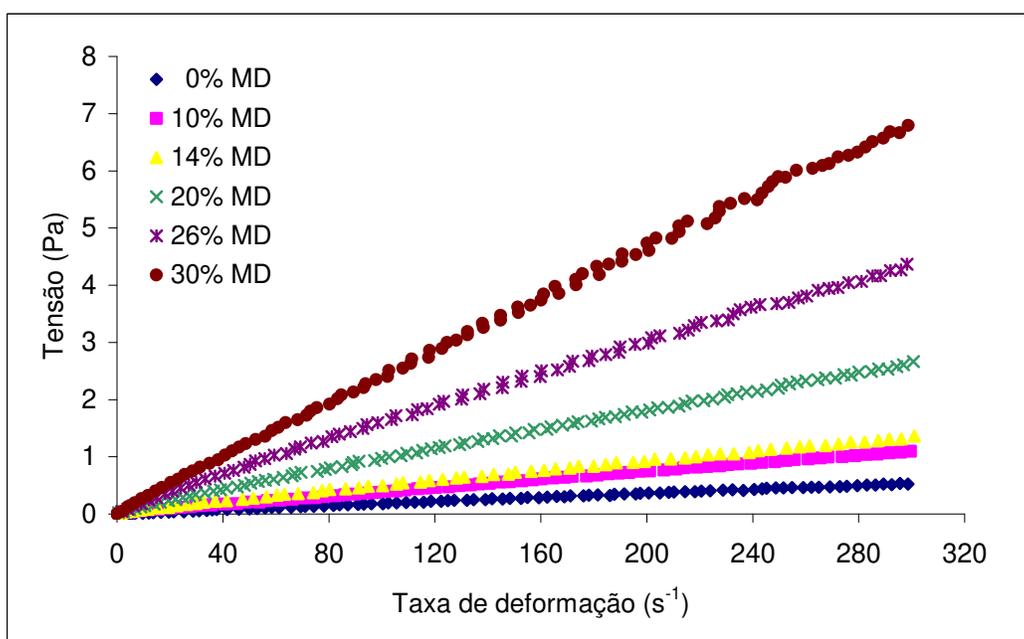


Figura 3.3. Curvas de escoamento para as diferentes concentrações de maltodextrina.

As curvas apresentadas na Figura 3.3 foram ajustadas de acordo com os modelos Newtoniano, Lei da Potência e Herschel-Bulkley (Tabela 3.4). Este último modelo resultou em valores de tensão residual (σ_0) muito próximos e algumas vezes até inferiores a zero, indicando que a mistura não apresenta tensão residual. Sendo assim, apenas os modelos Newtoniano e Lei da Potência foram utilizados para se determinar o comportamento do material em questão.

Tabela 3.4. Modelos utilizados para modelar o comportamento reológico de alimentos.

Modelo	Equação
Newtoniano	$\sigma = \mu \dot{\gamma}$ (3.2)
Lei da Potência	$\sigma = K \dot{\gamma}^n$ (3.3)
Herschel-Bulkley	$\sigma = \sigma_o + K \dot{\gamma}^n$ (3.4)

Onde: σ é a tensão (Pa), σ_o é a tensão residual (Pa), μ é a viscosidade (Pa.s), $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação (s^{-1}), K é o índice de consistência (Pa.sⁿ) e n é o índice de escoamento.

Os valores dos parâmetros resultantes do ajuste desses modelos aos dados experimentais, assim como os valores do coeficiente de determinação (R^2) e da soma quadrática dos resíduos (SQR) correspondentes, estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Parâmetros de ajuste dos modelos Newtoniano e Lei da Potência aos dados experimentais do comportamento reológico das amostras alimentadas no *spray dryer*.

Modelo	Coeficientes	Concentração de maltodextrina					
		0%	10%	14%	20%	26%	30%
Newtoniano	μ (Pa.s)	0,0018	0,0037	0,0046	0,0090	0,0150	0,0232
	E (%)	4,88	7,14	9,57	8,91	7,73	4,43
	R^2	0,9985	0,9981	0,9931	0,9948	0,9946	0,9981
Lei da Potência	K (Pa.s ⁿ)	0,0021	0,0051	0,0085	0,0153	0,0254	0,0305
	n	0,9724	0,9433	0,8867	0,9013	0,9018	0,9491
	E (%)	5,56	3,94	3,38	2,40	1,36	1,69
	R^2	0,9988	0,9996	0,9995	0,9996	0,9995	0,9993

De acordo com a Tabela 3.5, ambos os modelos apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais, com valores de R^2 maiores que 0,993 e erros relativos menores que 10%. No caso das amostras adicionadas de maltodextrina, o modelo da Lei da Potência apresentou um ajuste um pouco melhor que o Newtoniano, com valores de n inferiores a 1, o que caracterizaria o material como sendo pseudoplástico. No entanto, como estes valores foram muito próximos de 1, a polpa de açaí filtrada adicionada de maltodextrina pode ser

considerada um fluido newtoniano, para efeitos de cálculos de processo. No caso da polpa sem a adição de maltodextrina, o modelo Newtoniano apresentou um melhor ajuste que o da Lei da Potência, caracterizando também este material como sendo um fluido newtoniano.

A Figura 3.4 apresenta as curvas de viscosidade aparente versus taxa de deformação, para a polpa de açaí filtrada pura e as misturas preparadas nas 5 diferentes concentrações de maltodextrina.

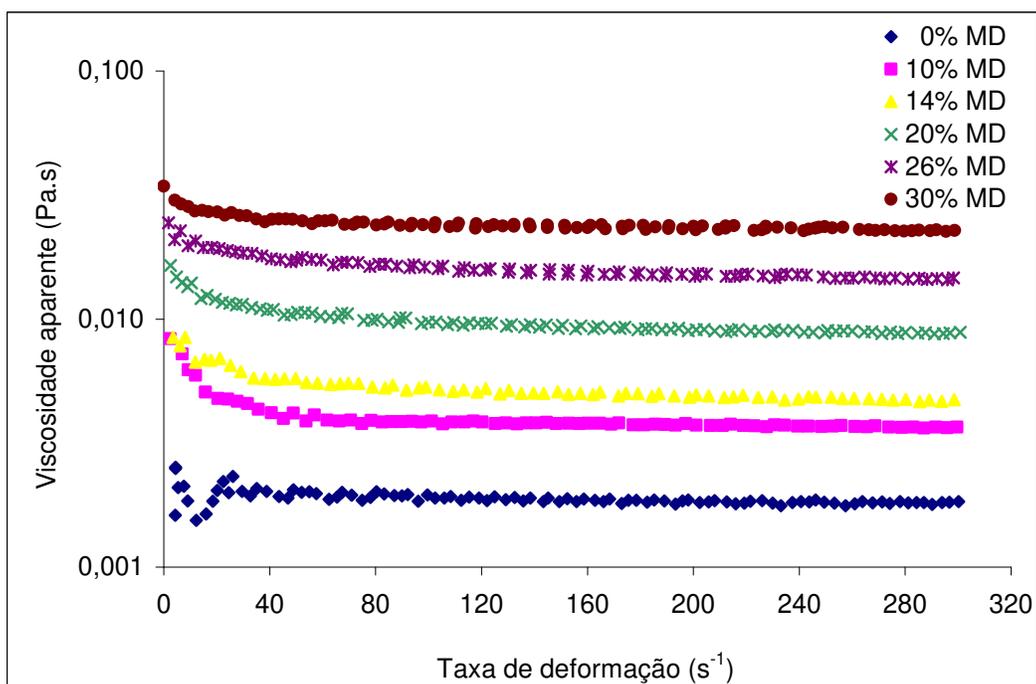


Figura 3.4. Viscosidade aparente em função da taxa de deformação, para as diferentes concentrações de maltodextrina.

Para baixas taxas de deformação, a viscosidade aparente de todas as amostras diminuiu com o aumento da taxa de deformação, enquanto que acima de 60s⁻¹, a viscosidade das amostras foi praticamente constante. Além disso, conforme já era esperado, a viscosidade aparente das amostras aumentou com o aumento da concentração de maltodextrina.

Para se avaliar o comportamento da viscosidade em função da concentração de maltodextrina, foram considerados os valores experimentais da viscosidade aparente correspondentes à taxa de deformação de 100s^{-1} (NINDO *et al.*, 2007; GRIGUELMO-MIGUEL, IBARZ-RIBAS e MARTÍN-BELLOSO, 1999; STEFFE, 1996). A Figura 3.5 apresenta um gráfico que relaciona a viscosidade aparente a esta taxa de deformação, com a concentração de maltodextrina adicionada.

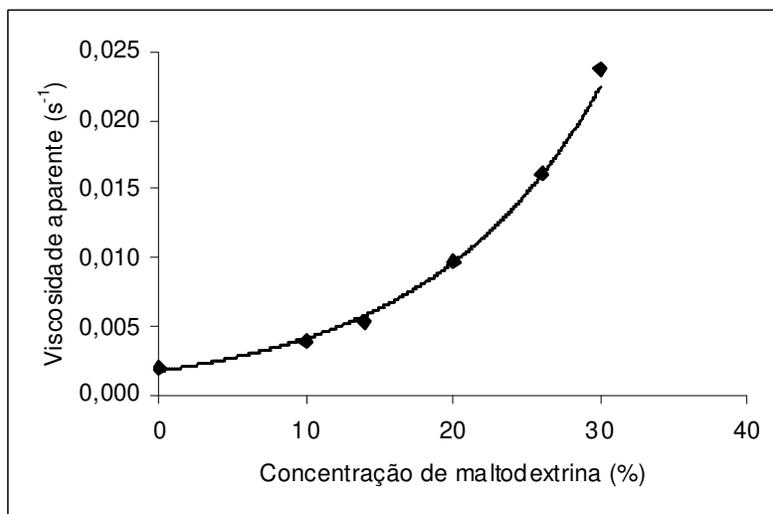


Figura 3.5. Viscosidade aparente da polpa de açaí filtrada, em função da concentração de maltodextrina.

Através da Figura 3.5, observa-se que a viscosidade aparente da mistura polpa de açaí filtrada + maltodextrina apresentou um aumento exponencial com o aumento da concentração de maltodextrina. A dependência da viscosidade em relação à concentração de maltodextrina pode ser representada pelo modelo apresentado na Equação (3.5), que apresentou R^2 igual a 0,985.

$$\mu = 2,96 \times 10^{-5} M^{1,951} \quad (3.5)$$

Onde μ é a viscosidade aparente (Pa.s) e M é a concentração de maltodextrina (%).

3.3.3. Planejamento experimental

Conforme descrito no item 3.2.2.3, a secagem do suco de açaí foi realizada de acordo com um delineamento composto central rotacional 2^3 completo, com 8 pontos fatoriais, 3 pontos centrais e 6 pontos axiais, totalizando 17 ensaios. Este planejamento teve como objetivo avaliar a influência das variáveis: temperatura do ar de secagem, vazão mássica da mistura e concentração de agente carreador, sobre as respostas: rendimento do processo, umidade e higroscopicidade do pó e perda de antocianinas. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.6, juntamente com a temperatura de saída do produto para cada ensaio.

Tabela 3.6. Valores das respostas obtidas na secagem do suco de açaí em *spray dryer* e temperatura de saída do produto.

Ensaio	Umidade (% b.u.)	Rendimento (%)	Higroscopicidade (mg/100g)	Retenção de antocianinas (%)	T saída (°C)
1	1,23	50,33	14,73	84,86	89
2	0,69	52,47	15,42	81,40	111
3	2,89	42,53	15,17	86,01	82
4	0,86	49,32	15,10	79,09	106
5	1,92	45,74	13,83	84,08	90
6	0,64	48,17	14,77	79,38	114
7	2,34	34,39	12,54	83,99	86
8	1,05	38,38	14,30	79,29	106
9	2,56	46,01	12,98	84,62	83
10	0,66	55,66	15,13	77,21	112
11	0,95	50,27	14,31	80,05	112
12	1,88	39,02	13,62	80,82	94
13	1,78	50,83	15,79	83,13	96
14	1,68	41,4	12,48	84,06	99
15	1,29	46,04	13,71	84,65	97
16	1,45	48,85	13,68	82,42	100
17	1,30	47,21	13,34	79,76	97

Para a análise estatística, foram calculados os efeitos das variáveis independentes sobre as respostas estudadas, bem como o erro, o coeficiente t e a significância estatística (p).

Os valores dos efeitos estimados indicam quanto cada fator influencia na resposta estudada. Quanto maior é o seu valor, maior é a sua influência, e um efeito positivo indica que ao passar de um valor mínimo a um valor máximo da variável, a resposta aumenta. Um efeito negativo indica o contrário, ou seja, ao passar de um valor mínimo para o valor máximo, a resposta diminui.

O valor de t indica o quão grande é a variável em relação ao seu desvio. Assim, quanto maior o valor de t , maior a probabilidade de a variável ser estatisticamente significativa.

O valor do coeficiente p está relacionado ao nível de significância da variável independente sobre a resposta em estudo. Normalmente, é escolhido como intervalo de confiança o valor de 95%. Sendo assim, pode-se afirmar que para valores de p inferiores a 5%, a variável é considerada estatisticamente significativa. Caso contrário, é considerada não significativa.

3.3.3.1. Teor de umidade

Os resultados da análise estatística, aplicados aos dados experimentais de umidade obtidos na secagem do suco de açaí, são apresentados na Tabela 3.7. Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e da interação, em negrito, são significativos a 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

Tabela 3.7. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para umidade.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (2)	Significância Estatística (p)
Temperatura do ar (L)	-1,2213	0,1299	-9,4030	0,0000
Temperatura do ar (Q)	0,1208	0,1431	0,8441	0,4265
Vazão mássica (L)	0,6189	0,1299	4,7652	0,0020
Vazão mássica (Q)	-0,0174	0,1431	-0,1216	0,9066
Concentração de agente (L)	0,0164	0,1299	0,1264	0,9030
Concentração de agente (Q)	0,2058	0,1431	1,4384	0,1935
Temperatura \times Vazão mássica	-0,3750	0,1696	-2,2108	0,0627
Temperatura \times Concentração	0,0000	0,1696	0,0000	1,0000
Vazão mássica \times Concentração	-0,2500	0,1696	-1,4739	0,1840

De acordo com a Tabela 3.6, a umidade dos pós obtidos no processo variou entre 0,66 e 2,86%, valores semelhantes aos obtidos por Papadakis, Gardeli e Tzia (2006), em seu trabalho com secagem de suco de uva em *spray dryer*, utilizando maltodextrinas de diferentes DE's, em diferentes concentrações.

A temperatura do ar foi o fator que mais influenciou a umidade final do produto, seguida pela vazão mássica da mistura (Tabela 3.7). A temperatura apresentou um efeito negativo, ou seja, maiores temperaturas levaram à produção de pós com umidades menores, enquanto a vazão mássica apresentou um efeito positivo, isto é, o aumento da vazão acarretou um aumento da umidade dos pós. A interação temperatura \times vazão mássica não foi significativa a 95% de confiança. No entanto, essa variável apresentou um valor de p igual a 0,0627, o que indica que é estatisticamente significativa em um limite de confiança de 93,73%. Este limite pode ser considerado confiável, levando-se em conta os possíveis erros inerentes à análise de umidade, principalmente quando se trabalha com um produto higroscópico, como é o caso em questão. Sendo assim, essa variável não foi descartada na análise estatística, sendo utilizada para a predição do modelo.

Eliminando-se os fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F, na

análise de variância (ANOVA). A Tabela 3.8 apresenta os valores calculados e tabelados de F.

Tabela 3.8. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para umidade.

	SQ	GL	MQ	F_{calculado}	F_{tabelado*}
Regressão	6,68	3	2,23	42,16	3,41
Resíduo:	0,69	13	0,05		
-Falta de ajuste	0,67	11	0,06	7,58	19,40
-Erro puro	0,02	2	0,01		
Total	7,36	16			

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,05$.

SQ = soma quadrática, GL = grau de liberdade, MQ = média quadrática

O modelo codificado proposto para representar a umidade das partículas resultantes do processo de secagem do suco de açaí, dentro dos limites de temperatura, vazão mássica e concentração de agente estudados, é descrito pela Equação (3.6):

$$Umidade = 1,48 - 0,61 T + 0,31 V - 0,19 VT \quad (3.6)$$

Onde: T = temperatura do ar de secagem;

V = vazão mássica da mistura;

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi de 0,9068, indicando que o modelo explicou 90,68% da variação dos dados observados.

O modelo apresentou regressão significativa ao nível de 95% de confiança (F calculado superior ao F tabelado) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança (F calculado inferior ao F tabelado). Sendo assim, o modelo ajustado para o teor de umidade no processo de secagem do suco de açaí em *spray dryer* foi considerado preditivo.

A Figura 3.6 mostra as superfícies de resposta geradas através do modelo proposto, considerando-se os pontos médios de concentração de agente carreador, vazão mássica da mistura e temperatura do ar.

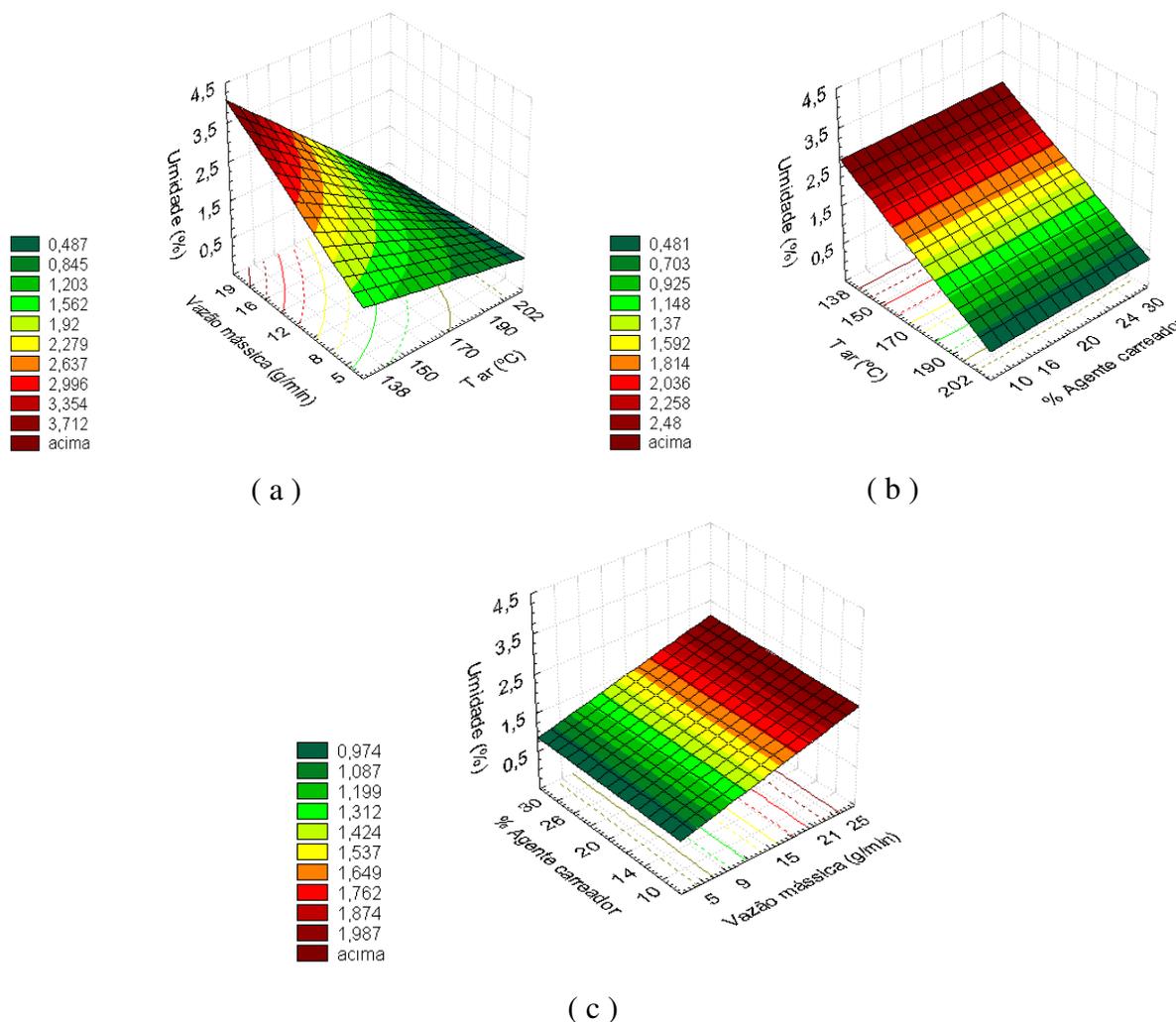


Figura 3.6. Superfícies de resposta para umidade, relacionando: (a) temperatura × vazão mássica, para 20% de agente carreador; (b) temperatura × concentração de agente, para uma vazão mássica de 15g/min; (c) vazão mássica × concentração de agente, para 170°C.

A temperatura do ar foi a variável que mostrou maior influência sobre a umidade final das partículas, sendo que o aumento desta variável levou à redução da umidade do produto. O uso de temperaturas mais altas implica em um maior gradiente de temperaturas entre o produto atomizado e o ar de secagem, acarretando em uma maior transferência de calor, e conseqüentemente, uma maior evaporação de água do produto, resultando em umidades mais baixas. Rattes e Oliveira (2007), trabalhando com microencapsulação de diclofenaco de sódio, e Grabowski, Truong e Daubert (2006), trabalhando com secagem de

purê de batata doce, também observaram uma diminuição da umidade das partículas, com o aumento da temperatura de secagem.

A vazão mássica da mistura apresentou um efeito positivo sobre a umidade, ou seja, os processos realizados com maiores vazões mássicas resultaram em partículas mais úmidas. O aumento desta variável faz com que o tempo de contato entre o produto e o ar seja menor, tornando o processo de transferência de calor menos eficiente e resultando, assim, em uma menor evaporação de água do produto. No entanto, quando foram utilizadas temperaturas mais elevadas, o uso de altas vazões mássicas também resultou em pós com umidades baixas, conforme pode ser observado na Figura 3.6(a). Isso confirma o efeito negativo da interação temperatura \times vazão mássica observado nas análises estatísticas, e indica que a temperatura foi o fator que exerceu o efeito mais forte sobre a secagem, uma vez que mesmo o uso de altas vazões volumétricas (a altas temperaturas) promoveu uma transferência massa eficiente, resultando em pós com baixa umidade.

Hong e Choi (2007) avaliaram as propriedades físico-químicas de polissacarídeos do cogumelo *Agaricus blazei* Murill, obtidos por ultrafiltração e secagem em *spray dryer*. Os autores verificaram que a umidade das amostras aumentou com a diminuição da temperatura do ar de secagem e com o aumento da vazão mássica, sendo que o efeito da temperatura foi maior que o da vazão mássica, o que está de acordo com os resultados obtidos neste trabalho.

3.3.3.2. Higroscopicidade

Os resultados da análise estatística, aplicados aos dados experimentais de higroscopicidade obtidos na secagem do suco de açaí, são apresentados na Tabela 3.9. Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e da interação, em negrito, são significativos a 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

Tabela 3.9. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para higroscopicidade.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (2)	Significância Estatística (p)
Temperatura do ar (L)	1,0600	0,2223	4,7687	0,0020
Temperatura do ar (Q)	0,5011	0,2449	2,0464	0,0800
Vazão mássica (L)	-0,3663	0,2223	-1,6480	0,1434
Vazão mássica (Q)	0,4374	0,2449	1,7860	0,1173
Concentração de agente (L)	-1,5890	0,2223	-7,1484	0,0002
Concentração de agente (Q)	0,5578	0,2449	2,2779	0,0568
Temperatura \times Vazão mássica	-0,0600	0,2903	-0,2067	0,8421
Temperatura \times Concentração	0,5950	0,2903	2,0496	0,0796
Vazão mássica \times Concentração	-0,3950	0,2903	-1,3606	0,2158

De acordo com a Tabela 3.9, os únicos fatores que apresentaram influência significativa sobre a higroscopicidade foram a temperatura e a concentração de agente carreador. No entanto, considerando-se um valor de p igual a 0,15 (ou seja, um intervalo de confiança de 85%), a vazão mássica da mistura (linear e quadrática), os fatores quadráticos da temperatura e da concentração de agente e a interação temperatura \times concentração também foram considerados significativos. Sendo assim, estes fatores não foram descartados na análise estatística, sendo utilizados para a predição do modelo.

Eliminando-se os fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 85% de confiança ($p \leq 0,15$), através do teste F, na análise de variância. A Tabela 3.10 apresenta os valores calculados e tabelados de F.

Tabela 3.10. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para higroscopicidade.

	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado*}
Regressão	14,96	7	2,14	12,83	3,29
Resíduo:	1,50	9	0,17		
-Falta de ajuste	1,41	7	0,20	4,79	19,35
-Erro puro	0,08	2	0,04		
Total	16,46	16			

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,15$.

SQ = soma quadrática, GL = grau de liberdade, MQ = média quadrática

O modelo codificado proposto para representar a higroscopicidade das partículas resultantes do processo de secagem do suco de açaí, dentro dos limites de temperatura, vazão mássica e concentração de agente estudados, é descrito pela Equação (3.7):

$$\begin{aligned} \text{Higroscopicidade} = & 13,55 + 0,53T + 0,25T^2 - 0,18V + 0,22 V^2 - 0,79A + \\ & + 0,28A^2 + 0,30TA \end{aligned} \quad (3.7)$$

Onde: T = temperatura do ar de secagem;

V = vazão mássica da mistura;

A = concentração de agente carreador.

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi de 0,9089, indicando que o modelo explicou 90,89% da variação dos dados observados.

O modelo apresentou regressão significativa ao nível de 95% de confiança (F calculado superior ao F tabelado) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança (F calculado inferior ao F tabelado). Sendo assim, o modelo ajustado para a higroscopicidade no processo de secagem da polpa de açaí em *spray dryer* foi considerado preditivo.

A Figura 3.7 mostra as superfícies de resposta geradas através do modelo proposto, considerando-se os pontos médios de concentração de agente carreador, vazão mássica e temperatura do ar.

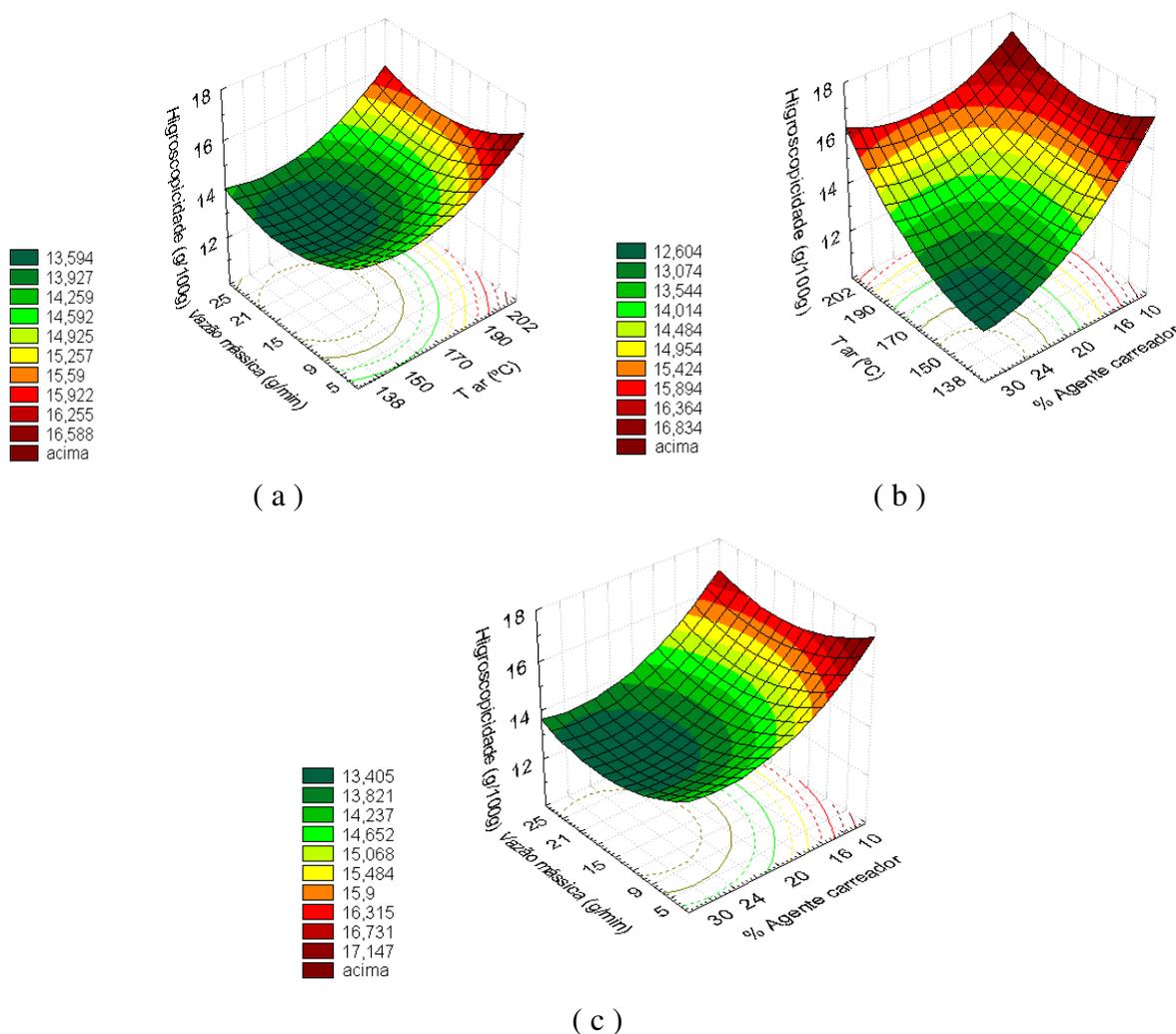


Figura 3.7. Superfícies de resposta para higroscopicidade, relacionando: (a) temperatura × vazão mássica, para 20% de agente carreador; (b) temperatura × concentração de agente, para uma vazão mássica de 15g/min; (c) vazão mássica × concentração de agente, para 170°C.

De acordo com a Figura 3.7, a concentração de agente carreador foi a variável que mais influenciou a higroscopicidade do produto final, sendo que os menores valores de higroscopicidade foram obtidos quando se utilizaram as maiores concentrações de maltodextrina. Isso se deve ao fato de a maltodextrina ser um material com baixa higroscopicidade e confirma a eficiência de seu uso como agente carreador, no sentido de reduzir a higroscopicidade de produtos desidratados em *spray dryer*.

Cai e Corke (2000) também observaram este efeito da maltodextrina em seu trabalho com microencapsulação de betacianinas extraídas do amaranto por *spray dring*. Os resultados obtidos pelos autores indicaram uma redução superior a 50% na higroscopicidade da betacianina produzida com a adição de maltodextrina, em relação à produzida sem a adição deste agente.

Rodríguez-Hernández *et al.* (2005), trabalhando com secagem do suco de figo-da-Índia em *spray dryer*, utilizando concentrações de maltodextrina (10DE e 20DE) de 18 a 23%, verificaram que o tipo de maltodextrina não influenciou estatisticamente a higroscopicidade dos pós, mas observaram que os pós menos higroscópicos foram aqueles obtidos com as maiores concentrações de maltodextrina.

A temperatura do ar e a vazão mássica da mistura também influenciaram a higroscopicidade das amostras produzidas, sendo os menores valores de higroscopicidade obtidos quando se utilizaram as menores temperaturas e as maiores vazões. Estas variáveis foram justamente as que influenciaram a umidade das partículas, porém de maneira oposta. Isso indica que quanto menor a umidade das partículas, maior a sua higroscopicidade, ou seja, maior a sua facilidade em adsorver água, o que está relacionado ao maior gradiente de concentração de água existente entre o produto e o ambiente. Estes resultados estão de acordo com os publicados por Goula, Adamopoulos e Kazakis (2004). Em seu trabalho com secagem de polpa de tomate em *spray dryer*, variando a temperatura do ar, a pressão de atomização e o fluxo de ar comprimido, os autores observaram que a higroscopicidade dos pós produzidos foi inversamente proporcional à sua umidade.

3.3.3.3. Rendimento

Os resultados da análise estatística, aplicados aos dados experimentais de rendimento obtidos na secagem da polpa de açaí, são apresentados na Tabela 3.11. Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e da interação, em negrito, são significativos a 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

Tabela 3.11. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para o rendimento.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (2)	Significância Estatística (p)
Temperatura do ar (L)	4,6262	1,0068	4,5951	0,0025
Temperatura do ar (Q)	1,5556	1,1092	1,4026	0,2035
Vazão mássica (L)	-7,4739	1,0068	-7,4235	0,0001
Vazão mássica (Q)	-2,8307	1,1092	-2,5521	0,0380
Concentração de agente (L)	-6,4218	1,0068	-6,3786	0,0004
Concentração de agente (Q)	-1,7890	1,1092	-1,6130	0,1508
Temperatura \times Vazão mássica	1,5525	1,3148	1,1807	0,2763
Temperatura \times Concentração	-0,6275	1,3148	-0,4772	0,6477
Vazão mássica \times Concentração	-2,5475	1,3148	-1,9375	0,0939

Através da Tabela 3.11, verifica-se que todas as variáveis independentes lineares, bem como a vazão mássica quadrática e a interação vazão mássica \times concentração de agente, foram estatisticamente significativas sobre o rendimento do processo, em um nível de 95% de confiança. O coeficiente quadrático da concentração de agente carreador apresentou um valor de p igual a 0,1508 e por isso não foi descartado na análise estatística, sendo utilizado para a predição do modelo.

A temperatura apresentou um efeito positivo sobre o rendimento, ou seja, o uso de temperaturas mais altas resultou em processos com maior rendimento, enquanto a vazão mássica e a concentração de agente carreador apresentaram efeito negativo sobre esta resposta, ou seja, o aumento nesses parâmetros resultou em menores valores de rendimento.

Eliminando-se os fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança, através do teste F, na análise de variância (ANOVA). A Tabela 3.12, apresenta os valores calculados e tabelados de F.

Tabela 3.12. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para o rendimento.

	SQ	GL	MQ	F_{calculado}	F_{tabelado*}
Regressão	457,78	6	76,30	20,84	3,22
Resíduo:	36,61	10	3,66		
-Falta de ajuste	32,63	8	4,08	2,05	19,37
-Erro puro	3,98	2	1,99		
Total	494,40	16			

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,05$.

SQ = soma quadrática, GL = grau de liberdade, MQ = média quadrática

O modelo codificado proposto para representar o rendimento do processo de secagem do suco de açaí, dentro dos limites de temperatura, vazão mássica e concentração de agente estudados, é descrito pela Equação (3.8):

$$\text{Rendimento} = 48,49 + 2,31T - 3,74V - 1,64V^2 - 3,21A - 1,12A^2 - 1,27VA \quad (3.8)$$

Onde: T = temperatura do ar de secagem;

V = vazão mássica da mistura;

A = concentração de agente carreador.

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi de 0,9259, indicando que o modelo explicou 92,59% da variação dos dados observados.

O modelo apresentou regressão significativa ao nível de 95% de confiança (F calculado superior ao F tabelado) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança (F calculado inferior ao F tabelado). Sendo assim, o modelo ajustado para o rendimento no processo de secagem da polpa de açaí em *spray dryer* foi considerado preditivo.

A Figura 3.8 mostra as superfícies de resposta geradas através do modelo proposto, considerando-se os pontos médios de concentração de agente carreador, vazão mássica e temperatura do ar.

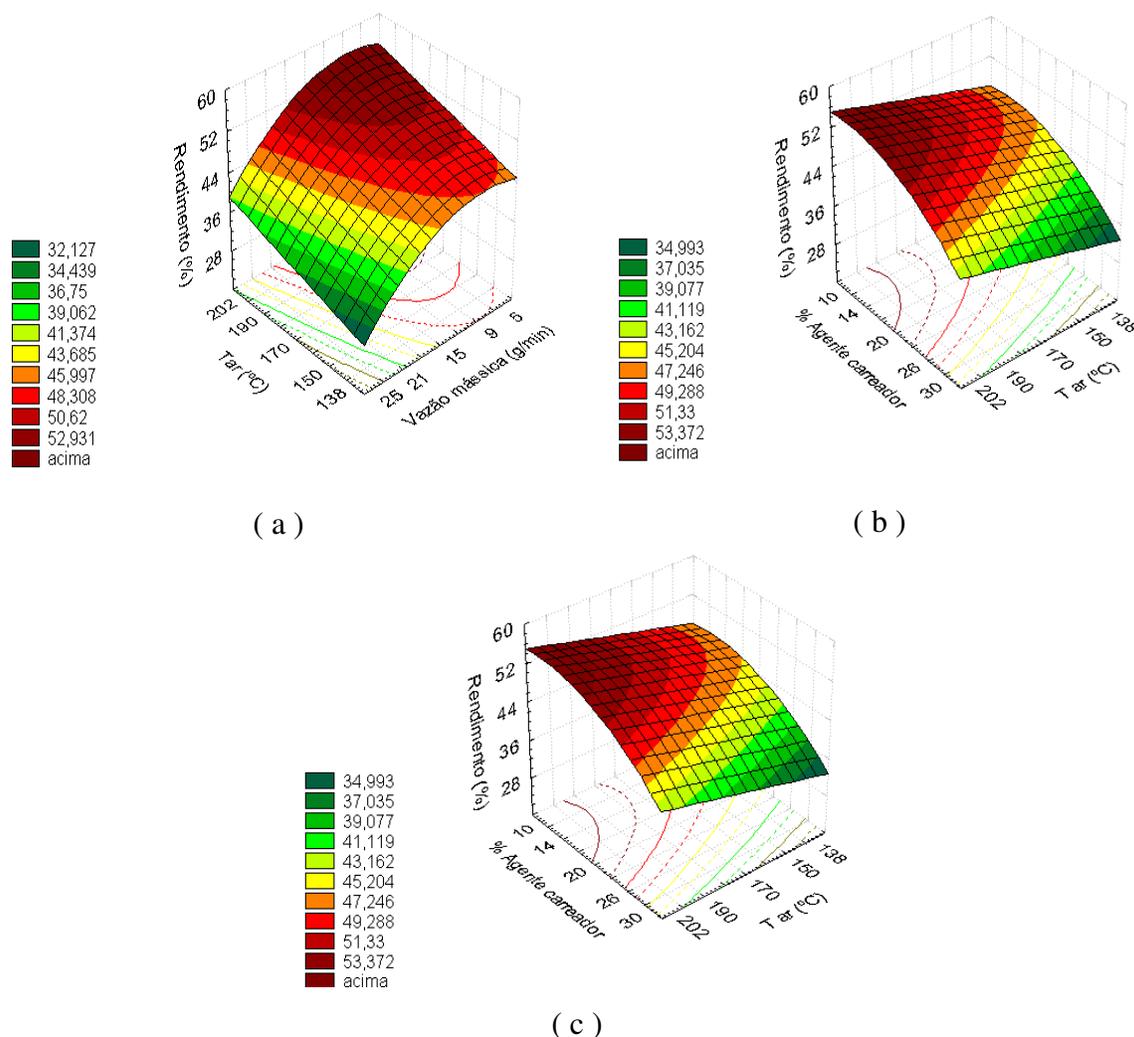


Figura 3.8. Superfícies de resposta para o rendimento, relacionando: (a) temperatura × vazão mássica, para 20% de agente carreador; (b) temperatura × concentração de agente, para uma vazão de 15g/min; (c) vazão mássica × concentração de agente, para 170°C.

Os maiores rendimentos foram obtidos quando foram utilizadas temperaturas mais altas e vazões mássicas e concentrações de agente mais baixas. Toneli (2006), em seu trabalho com secagem de inulina em *spray dryer*, também verificou uma influência positiva da temperatura e negativa da vazão mássica sobre o rendimento do processo. De acordo com a autora, esse resultado pode ser associado ao fato de o processo de transferência de calor e massa que ocorre durante a secagem ser mais eficiente quando realizado sob maiores temperaturas e menores vazões mássicas. Além disso, quando foram utilizadas vazões mássicas mais altas, observou-se um gotejamento da amostra, ou seja, parte do

produto passou pela câmara de atomização e não foi atomizada, resultando também em um menor rendimento. Este gotejamento pode ter ocorrido devido à baixa pressão de atomização utilizada no processo (0,6 bar).

Em relação ao agente carreador, quanto maior sua concentração, menor foi o rendimento do processo. Este fato pode estar relacionado ao aumento da viscosidade da mistura, provocado pela adição de maltodextrina. Conforme discutido no item 3.3.2, a viscosidade aumentou exponencialmente com a concentração de maltodextrina, o que pode ter feito com que uma maior quantidade de sólidos ficasse aderida à parede da câmara de atomização (CAI e CORKE, 2000).

3.3.3.4. Retenção de antocianinas

Os resultados da análise estatística, aplicados aos dados experimentais de retenção de antocianinas obtidos na secagem da polpa de açaí, são apresentados na Tabela 3.13. Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e da interação, em negrito, são significativos a 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

Tabela 3.13. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para retenção de antocianinas.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (2)	Significância Estatística (p)
Temperatura do ar (L)	-4,7229	0,8675	-5,4445	0,0010
Temperatura do ar (Q)	-0,6734	0,9557	-0,7047	0,5038
Vazão mássica (L)	-0,0074	0,8675	-0,0085	0,9934
Vazão mássica (Q)	-1,0129	0,9557	-1,0599	0,3244
Concentração de agente (L)	-0,4493	0,8675	-0,5179	0,6205
Concentração de agente (Q)	1,2254	0,9557	1,2823	0,2406
Temperatura × Vazão mássica	-0,8672	1,1329	-0,7655	0,4690
Temperatura × Concentração	0,2466	1,1329	0,2177	0,8339
Vazão mássica × Concentração	0,2459	1,1329	0,2170	0,8344

Através da Tabela 3.13, verifica-se que a temperatura foi a única variável que apresentou efeito significativo sobre a retenção de antocianinas, a $p \leq 0,05$.

Eliminando-se os fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F, na análise de variância (ANOVA). A Tabela 3.14 apresenta os valores calculados e tabelados de F.

Tabela 3.14. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para retenção de antocianinas.

	SQ	GL	MQ	F_{calculado}	F_{tabelado*}
Regressão	76,09	1	76,09	35,53	4,54
Resíduo:	32,12	15	2,14		
-Falta de ajuste	20,16	13	1,55	0,26	19,42
-Erro puro	11,96	2	5,98		
Total	108,21	16			

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,05$.

SQ = soma quadrática, GL = grau de liberdade, MQ = média quadrática

O modelo codificado proposto para representar a retenção de antocianinas das partículas resultantes do processo de secagem do suco de açaí, dentro dos limites de temperatura, vazão mássica e concentração de agente estudados, é descrito pela Equação (3.9):

$$\text{Retenção de antocianinas} = 82,05 - 2,36 T \quad (3.9)$$

Onde: T = temperatura do ar de secagem.

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi de 0,7032, indicando que o modelo explicou 70,32% da variação dos dados observados. Levando-se em conta os possíveis erros inerentes à análise de antocianinas (que são compostos sensíveis à luz, calor, oxigênio), considerando-se que a retenção é calculada pela diferença entre duas análises realizadas em triplicata (ou seja, acumula o erro das duas análises) e que o teor de

antocianinas foi calculado em base seca (acumula ainda o erro da determinação de umidade), este valor de R^2 pode ser considerado aceitável.

O modelo apresentou regressão significativa ao nível de 95% de confiança (F calculado superior ao F tabelado) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança (F calculado inferior ao F tabelado). Sendo assim, o modelo ajustado para a retenção de antocianinas no processo de secagem da polpa de açaí em *spray dryer* foi considerado preditivo.

A Figura 3.9 mostra a superfície de resposta gerada através do modelo proposto, considerando-se o ponto médio de vazão mássica. Como a temperatura foi a única variável estatisticamente significativa, a superfície de resposta relacionando a temperatura do ar e a concentração de agente carreador é idêntica à apresentada na Figura 3.9, enquanto que aquela relacionando a vazão mássica com a concentração de agente é representada por uma superfície plana e sem inclinação, uma vez que nenhuma destas variáveis apresentou influência significativa sobre a resposta em questão.

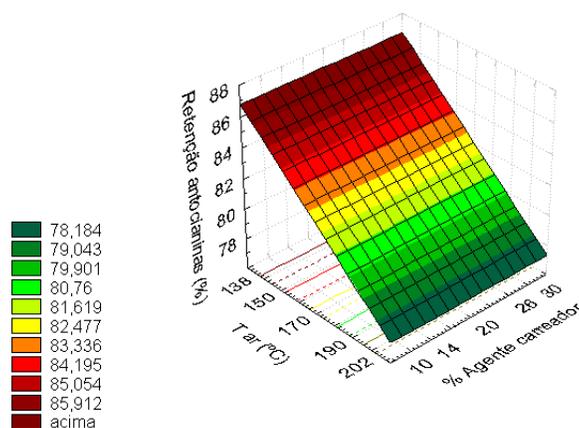


Figura 3.9. Superfície de resposta para retenção de antocianinas, relacionando temperatura × concentração de agente, para uma vazão mássica de 15g/min.

O aumento da temperatura levou às maiores perdas de antocianinas, o que se deve à alta sensibilidade deste pigmento a temperaturas muito elevadas. Além disso, segundo Quek, Chok e Swedlund (2007), os pós produzidos a temperaturas mais baixas apresentam uma tendência à aglomeração, devido à sua umidade mais alta. Esta aglomeração faz com

as partículas apresentem menor superfície exposta, ou seja, diminui a exposição dos pós ao oxigênio, protegendo os pigmentos contra a degradação. Os autores, que trabalharam com secagem de suco de melancia em *spray dryer*, também observaram uma redução do conteúdo de licopeno e de beta-caroteno, com o aumento da temperatura do ar de secagem.

Cai e Corke (2000), trabalhando com secagem de betacianina extraída de amaranto, também verificaram uma maior perda deste pigmento com o aumento da temperatura e concluíram que temperaturas superiores a 180°C não são indicadas para secagem de betacianinas, embora resultem em maiores taxas de secagem e maiores produtividades. Os autores também observaram que as amostras produzidas em temperaturas menores apresentaram maior estabilidade ao armazenamento.

Ersus e Yurdagel (2006) estudaram a microencapsulação por *spray drying* de antocianinas extraídas de *black carrot*, utilizando diferentes temperaturas de secagem (160, 180 e 200°C) e maltodextrinas com diferentes DEs (10, 20 e 30). Os autores observaram que para as maltodextrinas de maior DE, os ensaios realizados a 160°C apresentaram maior retenção de antocianinas do que os demais (que não apresentaram diferença significativa entre si). No caso da maltodextrina 10DE, a temperatura não apresentou efeito estatisticamente significativo sobre a retenção de antocianinas.

No que diz respeito às concentrações de agente carreador utilizadas, os pós produzidos com maiores concentrações de maltodextrina apresentaram menor teor de antocianinas, o que era previsível, uma vez que o aumento do teor de maltodextrina provoca uma “diluição” dos pigmentos do produto. Esta influência pode ser claramente verificada observando-se os pós produzidos nas mesmas condições de temperatura do ar e vazão mássica, com diferentes concentrações de material de parede (Figura 3.10).

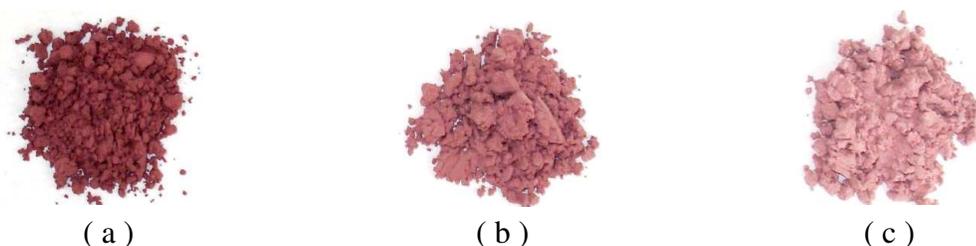


Figura 3.10. Polpa de açai em pó produzida com temperatura do ar de secagem de 170°C, vazão mássica de 15g/min, e concentração de maltodextrina de (a) 10%, (b) 20% e (c) 30%.

3.3.3.5. Morfologia das partículas

A análise de morfologia foi realizada para as partículas produzidas com diferentes concentrações de maltodextrina e sob diferentes temperaturas do ar de secagem. As imagens apresentadas na Figura 3.11 correspondem às partículas produzidas com temperatura do ar de 170°C e vazão mássica de 15g/min, utilizando diferentes concentrações de maltodextrina.

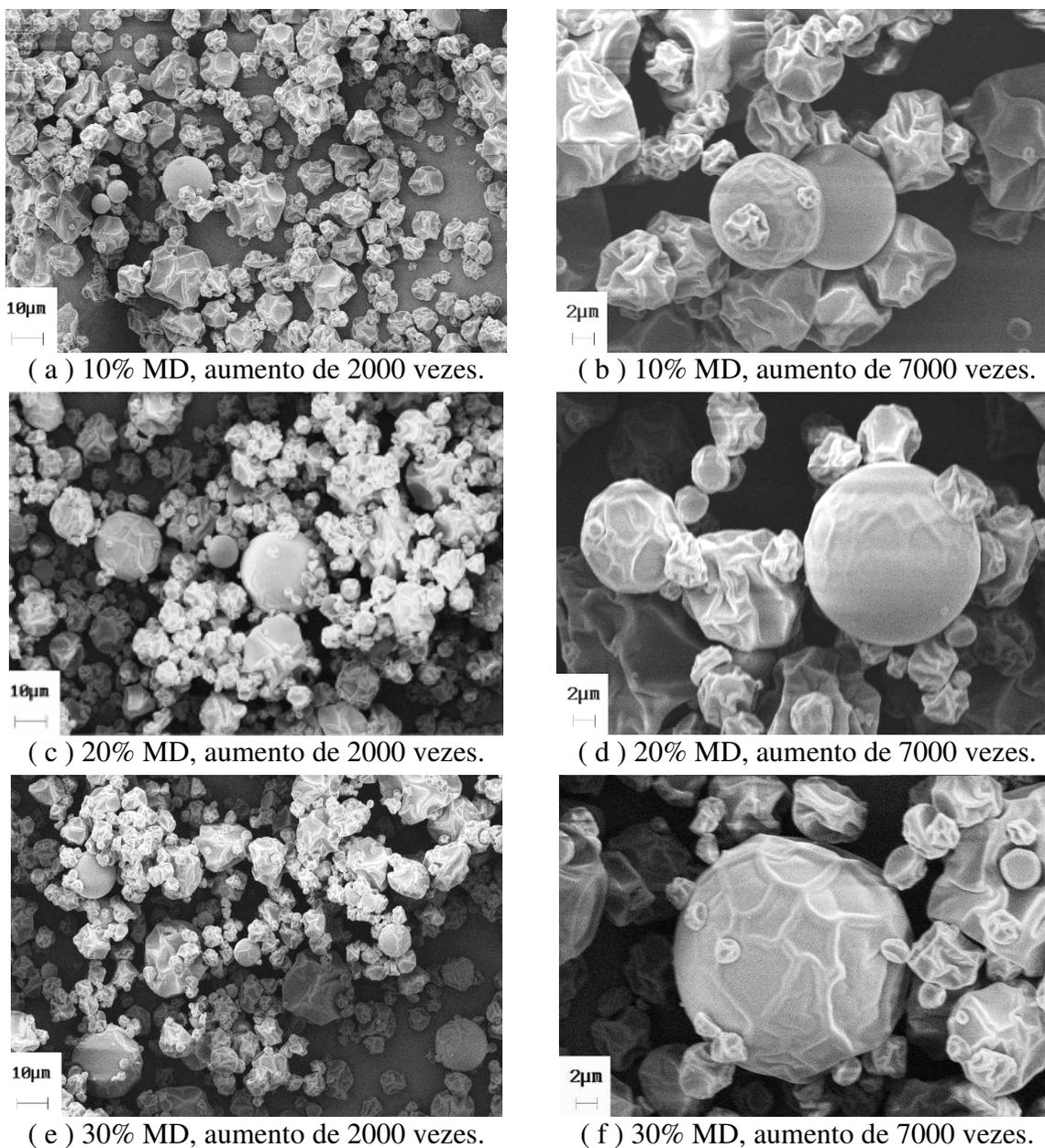


Figura 3.11. Imagens das partículas resultantes da secagem do suco de açai, produzidas com diferentes concentrações de maltodextrina (MD).

De acordo com a Figura 3.11, as partículas apresentaram formato esférico, o que é característico de pós produzidas pelo processo de *spray drying*. As superfícies das partículas foram predominantemente rugosas, embora algumas tenham apresentado uma superfície completamente lisa. Resultados semelhantes foram obtidos por Righetto (2003), para suco de acerola microencapsulado com maltodextrina 20DE e goma arábica, e por Rodrigues (2004), para extrato crioconcentrado de café microencapsulado com maltodextrina, goma arábica e goma do cajueiro.

Segundo Thies (2001), as depressões que aparecem nas superfícies são formadas devido à contração das partículas durante a secagem e o resfriamento. Além disso, a extensão das depressões observadas em partículas produzidas por *spray drying* é função da natureza do agente carreador utilizado, sendo significativa naquelas que possuem cobertura de polissacarídeos.

A formação de partículas ocas também é uma característica comum em partículas produzidas por *spray drying*, segundo Ré (1998). De acordo com a autora, a formação deste vazio no interior da partícula está relacionada à expansão sofrida pela mesma durante os estágios finais do processo de secagem. Esse tipo de estrutura também foi observado por Nogueira (2002) e por Leite, Park e Ramalho (2002), estudando a secagem em *spray dryer* de suspensões compostas por inulina e amidos modificados e hidrolisados, utilizados como agentes carreadores.

Segundo Nijdam e Langrish (2006), o aparecimento das partículas ocas se deve à formação de um vacúolo (uma bolha de vapor) dentro das partículas, logo após o desenvolvimento da “casca” na superfície das mesmas. Esta casca incha quando a temperatura da partícula excede a temperatura de ebulição local e a pressão de vapor dentro deste vacúolo excede a pressão ambiente local.

A Figura 3.12 apresenta as imagens correspondentes às partículas produzidas com 20% de maltodextrina, vazão mássica de 15g/min e temperaturas do ar de secagem de 138, 170 e 202°C.

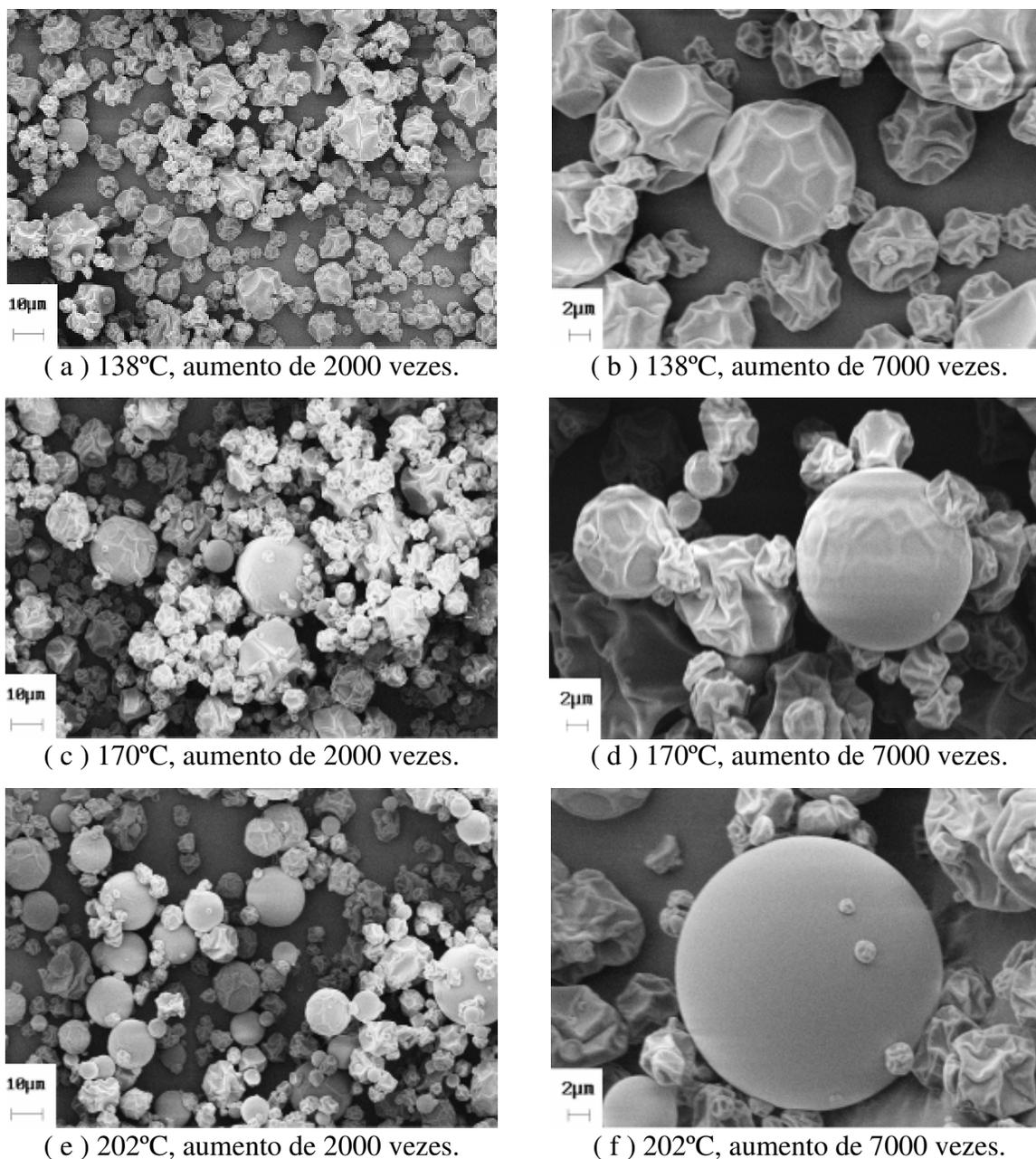


Figura 3.12. Imagens dos pós resultantes da secagem do suco de açaí, com 20% de maltodextrina, produzidos sob diferentes temperaturas do ar de secagem.

De acordo com a Figura 3.12, a grande maioria das partículas resultantes da secagem a 138°C apresentou uma superfície altamente rugosa. Para as misturas secas à temperatura de 170°C, o resultado foi semelhante, porém algumas partículas apresentaram superfície lisa ou com menos rugosidades. Já no caso da secagem a 202°C, uma grande

parte das partículas apresentou uma superfície lisa. Isso indica que o aumento da temperatura favorece a obtenção de partículas com superfície lisa, o que pode representar melhores características de escoamento do material.

Resultados semelhantes foram obtidos por Alamilla-Beltrán *et al.* (2005), estudando as alterações morfológicas de partículas de maltodextrina produzidas sob diferentes temperaturas de secagem, em *spray dryer*. Segundo os autores, as diferenças na morfologia dos pós obtidos nas diferentes condições de secagem podem ser devidas às diferenças na taxa de secagem (maiores temperaturas correspondem a maiores taxas de secagem) e às características físicas da casca, que pode ser mais “flexível”, no caso das partículas produzidas sob temperaturas baixas e médias, ou mais rígidas, no caso das partículas produzidas sob temperaturas mais altas.

Nijdam e Langrish (2006) também observaram a formação de partículas mais rígidas quando utilizaram temperaturas mais altas, na produção de partículas de leite em pó em *spray dryer*. De acordo com os autores, quando a temperatura é suficientemente alta, a umidade evapora rapidamente e a casca se torna seca e dura, de modo que as partículas não murcham quando o vapor formado dentro do vacúolo condensa (no momento em que estas se movem para as regiões mais frias do secador). No entanto, quando a temperatura de secagem é mais baixa, a casca permanece úmida e flexível por mais tempo e, dessa forma, as partículas podem ficar murchas e enrugadas, quando resfriadas.

Segundo Rosenberg, Kopelman e Talmon (1985), a superfície rugosa das partículas pode representar um efeito indesejável para as propriedades de escoamento dos produtos em pó, de modo que quanto menor o número de depressões, mais fácil é o escoamento. Além disso, as partículas com superfície rugosa apresentam maior superfície de contato do que aquelas com superfície lisa, o que pode torná-las mais susceptíveis a reações de degradação como a oxidação, por exemplo. No caso do suco de açaí, entretanto, caso a morfologia das partículas tenha exercido influência sobre a degradação das antocianinas, esta influência foi superada pelo efeito da temperatura, uma vez que temperaturas mais altas resultaram em partículas menos rugosas, mas com maior degradação de antocianinas.

3.3.3.6. Distribuição do tamanho de partículas

A análise de distribuição do tamanho de partículas foi realizada para as amostras produzidas sob diferentes temperaturas do ar de secagem e com diferentes concentrações de maltodextrina. A Figura 3.13 corresponde às curvas obtidas para as partículas produzidas com 20% de maltodextrina, vazão mássica de 15g/min e diferentes temperaturas do ar de secagem, e a Figura 3.14 corresponde às curvas obtidas para as partículas produzidas a 170°C e vazão mássica de 15g/min, utilizando diferentes concentrações de maltodextrina.

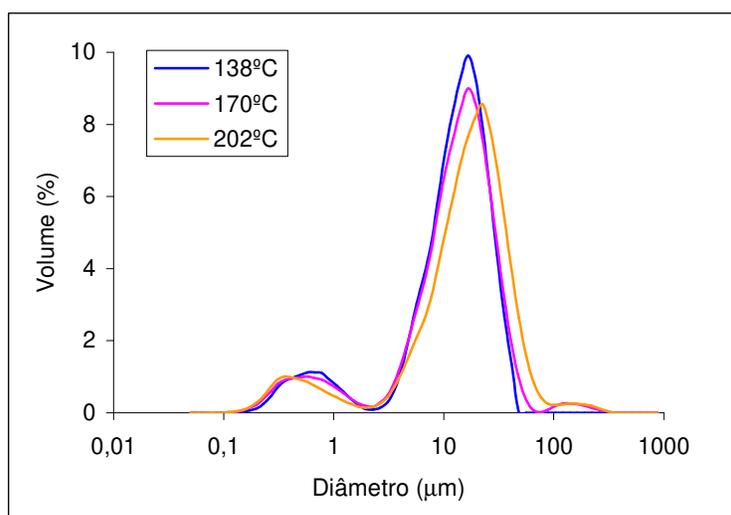


Figura 3.13. Distribuição do tamanho de partículas dos pós produzidos em diferentes temperaturas de secagem, com 20% de maltodextrina e vazão mássica de 15g/min.

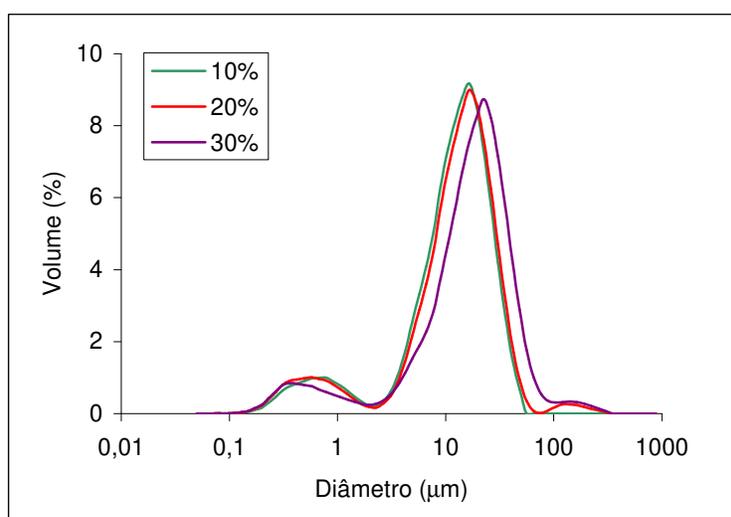


Figura 3.14. Distribuição do tamanho de partículas dos pós produzidos com diferentes concentrações de maltodextrina, a 170°C e vazão mássica de 15g/min.

As partículas apresentaram diâmetros variando de 0,11 a 301,68 μm . Através das Figuras 3.13 e 3.14, observa-se que estas apresentaram uma distribuição bimodal, ou seja, apresentaram dois picos distintos, cada um representando um tamanho predominante. Isso é particularmente interessante quando se considera o armazenamento do pó, uma vez que a “população” de partículas menores pode penetrar nos espaços presentes entre as partículas maiores, ocupando menor espaço. No entanto, a presença de partículas muito finas pode representar propriedades de instantaneidade mais pobres, uma vez que a redução dos interstícios pode prejudicar a penetração da água, afetando negativamente propriedades como a molhabilidade e dispersibilidade do produto (VISSOTTO *et al.*, 2006). De acordo com Rodrigues (2004), a presença de partículas de menor tamanho pode ser atribuída às partículas que não conseguiram encapsular o suco de açaí, enquanto a presença de partículas de maior tamanho pode ser atribuída a um possível início de processo de aglomeração, onde ocorre a formação de pontes de ligação entre as partículas e, conseqüentemente, a formação de partículas maiores.

O diâmetro médio das partículas foi expresso como $D[4,3]$ (diâmetro médio de Brouckere), que se baseia no diâmetro de uma esfera com volume equivalente, conforme descrito no item 2.4.2. Os diâmetros obtidos para as partículas produzidas em diferentes temperaturas e com diferentes concentrações de maltodextrina estão apresentados nas Tabelas 3.15 e 3.16, respectivamente.

Tabela 3.15. Diâmetro médio $D[4,3]$ das partículas produzidas em diferentes temperaturas, com 20% de maltodextrina e vazão mássica de 15g/min.

Temperatura (°C)	Diâmetro médio (μm)
138	13,38
170	16,12
202	20,11

Tabela 3.16. Diâmetro médio $D[4,3]$ das partículas produzidas com diferentes concentrações de maltodextrina, a 170°C e vazão mássica de 15g/min.

Concentração de maltodextrina (%)	Diâmetro médio (μm)
10	13,27
20	16,12
30	21,35

O aumento da temperatura resultou em partículas com maior diâmetro médio (Tabela 3.15), devido ao maior inchaço causado pelas temperaturas mais altas. De acordo com Reineccius (2001), os processos realizados em condições de maiores taxas de secagem (maiores temperaturas) produzem partículas maiores que aqueles realizados com menores taxas, já que a secagem mais rápida promove a formação mais imediata de uma estrutura, evitando, assim, que as partículas encolham durante a secagem. Quando a temperatura do ar de secagem é baixa, a partícula fica mais encolhida e, dessa forma, com diâmetro menor. Nijdam e Langrish (2006) e Chegini e Ghobadian (2005) obtiveram resultados semelhantes, trabalhando com produção de leite em pó a 120°C e 200°C.

O aumento na concentração de maltodextrina também levou à produção de partículas com maior diâmetro, o que possivelmente está relacionado à viscosidade da mistura, que aumentou exponencialmente com a concentração de maltodextrina. De acordo com Masters (1979), para atomizadores rotativos, o tamanho médio da gota atomizada varia diretamente com a viscosidade do líquido, a uma velocidade de atomização constante. Quanto maior a viscosidade do líquido, maiores são as gotas formadas durante a atomização e, portanto, maiores as partículas de pó obtidas. Isso está de acordo com os resultados publicados por Jinapong, Suphantharika e Jamnong (2008), para leite de soja em pó instantâneo, produzido por ultrafiltração e *spray drying* em um atomizador rotativo. Keogh, Murray e O’Kennedy (2003) observaram um aumento linear do tamanho das partículas com a viscosidade do fluido de alimentação, trabalhando com secagem em *spray drying* de concentrado de leite integral ultrafiltrado, em um atomizador de bicos duplo-fluido. Em ambos os trabalhos, os autores atribuíram o aumento no tamanho das partículas ao aumento na viscosidade da alimentação.

3.3.3.7. Seleção das melhores condições de secagem

Uma vez que a umidade de todas as amostras obtidas foi baixa (variou entre 0,64 e 2,89%), o principal critério utilizado para a seleção das melhores condições de secagem foi a retenção de antocianinas. Conforme discutido no item 3.3.3.4, a única variável que influenciou esta resposta foi a temperatura do ar, sendo que as menores temperaturas resultaram em menores perdas. Dessa forma, a temperatura selecionada para os futuros ensaios com diferentes agentes carreadores foi de 140°C.

Considerando-se que as partículas mais ricas em antocianinas foram aquelas produzidas com a menor quantidade de agente carreador e que esta variável não apresentou influência sobre a retenção desses pigmentos, e levando-se em conta que um dos principais objetivos deste trabalho é a obtenção de um pó rico em antocianinas, a concentração de agente carreador escolhida foi de 10%.

Em relação à vazão mássica da mistura, observou-se que nos ensaios realizados com vazões mássicas superiores a 15g/min, houve um gotejamento da amostra na câmara de atomização, acarretando em um desperdício de produto e resultando em um menor rendimento, como discutido no item 3.3.3.3. Além disso, considerando a temperatura e a concentração de agente selecionados (140°C e 10%), as menores higroscopiedades foram obtidas para vazões mássicas em torno de 15g/min. Bons rendimentos também foram obtidos nessas condições (superiores a 45%).

Desse modo, as condições de processo selecionadas como ótimas para a secagem por atomização da polpa de açaí foram: temperatura do ar de 140°C, vazão mássica de 15g/min e concentração de agente carreador igual a 10%.

3.3.3.8. Validação dos modelos obtidos

Para validação dos modelos obtidos no planejamento experimental, foram realizados três ensaios nas condições ótimas escolhidas (temperatura do ar de 140°C, vazão mássica de 15g/min e 10% agente carreador). Os resultados experimentais, bem como os valores preditos pelos modelos e a diferença entre eles estão apresentados na Tabela 3.17.

Tabela 3.17. Valores experimentais e preditos para as análises realizadas nos pós produzidos nas condições selecionadas pelo planejamento experimental (140°C, 15g/min e 10% de maltodextrina).

Análise	Valor experimental	Valor predito	% Desvio relativo
Umidade (%)	2,54 ± 0,14	2,40	5,39
Higroscopicidade (g/100g)	14,38 ± 0,15	16,19	12,59
Rendimento (%)	49,35 ± 3,52	46,84	5,09
Retenção antocianinas (%)	87,88 ± 0,95	85,59	2,61

Os valores experimentais foram coerentes com os preditos pelos modelos obtidos no planejamento experimental, apresentando, na maioria dos casos, desvios relativos inferiores a 10%. A higroscopicidade, no entanto, apresentou um desvio um pouco superior, o que pode indicar que a capacidade de predição do modelo para esta resposta não tenha sido tão eficiente quanto para as demais. Considerando-se o teste F realizado na análise da variância, observa-se que a relação entre o F calculado e o F tabelado da regressão foi de 3,9, para a higroscopicidade. Segundo Box e Wetz (1973), um modelo pode ser considerado preditivo quando apresenta um valor de F calculado superior a 3 vezes o valor de F tabelado. Como o valor obtido foi apenas um pouco superior ao limite estabelecido por esses autores, isso pode explicar os valores de erro maiores obtidos para essa resposta.

3.3.3.9. Ensaio adicionais

De acordo com os resultados obtidos no planejamento experimental, a retenção de antocianinas não foi influenciada pela concentração de maltodextrina. Isso sugere que o uso de concentrações menores poderia resultar em produtos com maior teor de antocianinas (menos “diluídos”) e a mesma retenção durante o processo de *spray drying*. Dessa forma, apesar da concentração de maltodextrina de 10% ter sido selecionada no planejamento experimental, foram realizados outros ensaios utilizando concentrações menores, nas mesmas condições de temperatura e vazão mássica selecionadas.

Foram feitos testes com concentrações de maltodextrina de 3%, 5% e 6%, sendo que a concentração de 6% foi a mínima na qual o processo apresentou um rendimento aceitável.

Abaixo deste valor, houve muita aderência do pó às paredes do secador, o que resultou em um rendimento muito baixo. Dessa forma, optou-se por realizar ensaios com concentrações de 6% e 8% de maltodextrina. Cada ensaio foi realizado em triplicata e os resultados obtidos foram submetidos a um teste de diferença de médias (teste de Duncan), utilizando o *software* Statistica 5.0 (Statsfot, Tulsa, EUA). Os resultados desses ensaios estão apresentados na Tabela 3.18.

Tabela 3.18. Análises realizadas nos pós produzidos com 10%, 8% e 6% de maltodextrina (MD), nas condições de temperatura e vazão mássica selecionadas pelo planejamento experimental (140°C e 15 g/min).

Ensaio	Umidade (%)	Higroscopicidade (g/100g)	Rendimento (%)	Retenção de antocianinas (%)
10%MD	2,54 ± 0,14 ^a	14,38 ± 0,49 ^a	49,35 ± 3,52 ^a	85,84 ± 2,26 ^a
8%MD	2,46 ± 0,12 ^a	15,00 ± 0,31 ^a	48,60 ± 0,56 ^a	84,78 ± 3,52 ^a
6%MD	2,32 ± 0,05 ^a	16,11 ± 0,33 ^b	46,88 ± 1,48 ^a	85,11 ± 2,48 ^a

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras produzidas com diferentes concentrações de maltodextrina ($p \leq 0.05$).

Conforme se pode observar na Tabela 3.18, as amostras produzidas com diferentes concentrações de maltodextrina não apresentaram diferença significativa entre si em relação à umidade, rendimento do processo e retenção de antocianinas. Em relação à higroscopicidade, as amostras com 8% e 10% foram semelhantes entre si e diferentes da produzida com 6% de agente carreador. No entanto, essa diferença foi muito pequena, o que pôde ser comprovado pela observação visual dos pós, que demoraram praticamente o mesmo período de tempo para colapsar (cerca de 2 dias).

Sendo assim, diante dos resultados apresentados, e lembrando mais uma vez que os pós produzidos com menor quantidade de maltodextrina contêm um maior teor de antocianinas, a concentração escolhida para os futuros ensaios de secagem em *spray dryer*, utilizando diferentes agentes carreadores, foi de 6%.

3.4. CONCLUSÕES

A temperatura de secagem exerceu influência significativa sobre todas as respostas estudadas. O aumento da temperatura resultou em um aumento do rendimento de processo e da higroscopicidade do produto, e em menores umidades e retenção de antocianinas. A vazão mássica de alimentação da mistura afetou negativamente o rendimento do processo e a higroscopicidade, e positivamente o teor de umidade. A concentração de agente carreador apresentou efeito negativo sobre a higroscopicidade do pó e o rendimento do processo.

Em relação à morfologia, o aumento da temperatura resultou em um maior número de partículas com superfície lisa e com maior diâmetro médio, devido às taxas de secagem mais elevadas, que promovem a formação rápida de uma película rígida. O aumento na concentração de maltodextrina também levou à produção de partículas maiores, o que está relacionado ao aumento da viscosidade da mistura.

Apesar da concentração de agente carreador ter sido selecionada como 10% pelo planejamento experimental, optou-se por realizar ensaios adicionais com menores concentrações mais baixas, uma vez que esta variável não afetou a retenção de antocianinas. Assim, as condições escolhidas para a produção de partículas com diferentes agentes carreadores foram: temperatura de secagem de 140°C, vazão mássica de 15g/min e concentração de agente carreador de 6%.

3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAMILLA-BELTRÁN, L., CHANONA-PÉREZ, J.J.; JIMÉNEZ-APARICIO, A.R.; GUTIÉRREZ-LÓPEZ, G.F. Description of morphological changes of particles along spray drying. **Journal of Food Engineering**, v.67, n.1-2, p.179-184, 2005.

ALEXANDRE, D. **Conservação da polpa de açaí através da tecnologia de obstáculos e caracterização reológica**. Campinas, 2002. 161p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

- A.O.A.C. **Official Methods of Analysis**. 18th ed. Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, Maryland, 2006.
- BHANDARI, B.R.; SENOUSI, A.; DUMOULIN, E.D.; LEBERT, A. Spray drying of concentrated fruit juices. **Drying Technology**, v.11, n.5, p.1081-1092, 1993.
- BOX, G. E. P.; WETZ, J. **Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function**. University of Wisconsin Technical Report, 1973.
- CAI, Y.Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthus* betacyanin pigments. **Journal of Food Science**, v.65, n.6, p.1248-1252, 2000.
- CHEGINI, G.R.; GHOBADIAN, B. Effect of spray-drying conditions on physical properties of orange juice powder. **Drying Technology**, v.23, n.3, p.657-668, 2005.
- DIB TAXI, C.M.; MENEZES, H.C., SANTOS, A.B.; GROSSO, C.R. Study of the microencapsulation of camu-camu (*Myrciaria dubia*) juice. **Journal of Microencapsulation**, v.20, n.4, p.443-448, 2003.
- ERSUS, S.; YURDAGEL, U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray dryer. **Journal of Food Engineering**, v.80, n.3, p.805-812, 2007.
- FRANCIS, F.J. Analysis of anthocyanins. In MARKAKIS, P. (Ed.). **Anthocyanins as Food Colors**, New York, Academic Press, 1982, p.182-205.
- GOULA, A.M; ADAMOPOULOS, K.G.; KAZAKIS, N.A. Influence of spray drying conditions on tomato powder properties. **Drying Technology**, v.22, n.5, p.1129-1151, 2004.
- GRABOWSKI, J.A.; TRUONG, V.D.; DAUBERT, C.R. Spray-drying of amylase hydrolyzed sweetpotato puree and physicochemical properties of powder. **Journal of Food Science**, v.71, n.5, p.E209-E217, 2006.

- GRIGELMO-MIGUEL, N.; IBARZ-RIBAS, A.; MARTÍN-BELLOSO, O. Rheology of peach dietary fibre suspensions. **Journal of Food Engineering**, v.39, n.1, p.91-99, 1999.
- HONG, J.H.; CHOI, Y.H. Physico-chemical properties of protein-bound polysaccharide from *Agaricus blazei* Murill prepared by ultrafiltration and spray drying process. **International Journal of Food Science and Technology**, v.42, n.1, p.1-8, 2007.
- JINAPONG, N.; SUPHANTHARIKA, M.; JAMNONG, P. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v.84, n.2, p.194-205, 2008.
- KEOGH, M.K.; MURRAY, C.A.; O'KENNEDY, B.T. Effects of ultrafiltration of whole milk on some properties of spray-dried milk powders. **International Dairy Journal**, v.13, n.12, p.995-1002, 2003.
- LEITE, J.T.C.; PARK, K.J.; RAMALHO, J.R.P. Análise da microestrutura de inulina em pó por microscopia eletrônica de varredura. In: XVIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos (CBCTA 2002), 2002, Porto Alegre, Brasil, **Anais**, CD-Rom.
- MASTERS, K. **Spray drying handbook**. New York, John Wiley & Sons Inc., 1979, 687p.
- NIJDAM, J.J.; LANGRISH, T.A.J. The effect of surface composition on the functional properties of milk powders. **Journal of Food Engineering**, v.77, n.4, p.919-925, 2006.
- NINDO, C.I.; TANG, J.; POWERS, J.R.; TAKHAR, P.S. Rheological properties of blueberry puree for processing applications. **LWT – Food Science and Technology**, v.40, n.2, p.292-299, 2007.
- NOGUEIRA, R.I. **Processo de obtenção de inulina de chicória (*Cichorium intybus*) em pó**. Campinas, 2002. 104p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas.
- PAPADAKIS, S.E.; GARDELI, C.; TZIA, C. Spray drying of raisin juice concentrate. **Drying Technology**, v.24, n.2, p.173-180, 2006.

QUEK, S.Y.; CHOK, N.K.; SWEDLUND, P. The physicochemical properties of spray-dried watermelon powder. **Chemical Engineering and Processing**, v.46, n.5, p.386-392, 2007.

RATTES, A.L.R.; OLIVEIRA, W.P. Spray drying conditions and encapsulating composition effects on formation and properties of sodium diclofenac microparticles. **Powder Technology**, v.171, n.1, p.7-14, 2007.

RÉ, M.I. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology**, v.16, n.6, p.1195-1236, 1998.

REINECCIUS, G.A. Multiple-core encapsulation: the spray drying of food ingredients. In: VILSTRUP, P. **Microencapsulation of food ingredients**. Surrey: Leatherhead Publishing, 2001, cap.9, p.151-185.

RIGHETTO, A.M. **Caracterização físico-química e estabilidade de suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização**. Campinas, 2003. 178p. Tese (Doutorado em Ciência da Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

RODRIGUES, R.A.F. **Preparo, caracterização e avaliação funcional de microcápsulas obtidas por *spray drying*, contendo extrato de café crioconcentrado**. Campinas, 2004. 227p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, G.R.; GONZÁLEZ-GARCÍA, R.; GRAJALES-LAGUNES, A.; RUIZ-CABRERA, M.A. Spray-drying of cactus pear juice (*Opuntia streptacantha*): Effect on the physicochemical properties of powder and reconstituted product. **Drying Technology**, v.23, n.4, p.955-973, 2005.

ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I.; TALMON, Y. A scanning electron microscopy study of microencapsulation. **Journal of Food Science**, v.50, n.1, p.139-144, 1985.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. 2.ed., Michigan: Freeman Press, 1996.

TONELI, J.T.C.L. **Processos de separação física e secagem de inulina obtida a partir de raízes de chicória (*Cichorium intybus*)**. Campinas, 2006. 177p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

VISSOTTO, F.Z.; MONTENEGRO, F.M.; SANTOS, J.M.; OLIVEIRA, S.J.R. Avaliação da influência dos processos de lecitinização e de aglomeração nas propriedades físicas de achocolatado em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.26, n.3, p.666-671, 2006.

ZANATTA, C.F.; CUEVAS, E.; BOBBIO, F.O.; WINTERHALTER, P.; MERCADANTE, A.Z. Determination of anthocyanins from camu-camu (*Myrciaria dubia*) by HPLC-PDA, HPLC-MS and NMR. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, n.24, p.9531-9535, 2005.

CAPÍTULO 4 : CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO SUCO DE AÇAÍ EM PÓ PRODUZIDO POR *SPRAY DRYING* COM DIFERENTES AGENTES CARREADORES

RESUMO

Neste capítulo, foram avaliadas as propriedades físico-químicas do suco de açaí em pó produzido por *spray drying*, com diferentes agentes carreadores. A secagem foi realizada nas condições selecionadas no Capítulo 3 (temperatura do ar de secagem de 140°C, vazão mássica de alimentação de 15g/min e 6% de agente carreador), utilizando maltodextrina 10DE, maltodextrina 20DE, goma arábica e fécula de mandioca como agentes carreadores. Os pós foram caracterizados em relação ao conteúdo de umidade, atividade de água, densidade aparente, densidade absoluta, porosidade, solubilidade, molhabilidade, distribuição do tamanho de partículas, morfologia, cor, polifenóis totais, teor de antocianinas e atividade antioxidante. Como resultados, as amostras produzidas com maltodextrina 20DE e goma arábica apresentaram as maiores umidades e atividades de água, e o menor tamanho de partículas. Já as amostras produzidas com fécula de mandioca foram as menos solúveis, menos porosas e apresentaram a maior densidade aparente, molhabilidade, o maior diâmetro médio e a maior perda de polifenóis e antocianinas, durante o processo de secagem. Em relação à morfologia, todas as partículas apresentaram formato esférico e superfície enrugada, com exceção das produzidas com fécula de mandioca, que apresentaram formato oval e a superfície lisa. A atividade antioxidante medida pelo método ORAC não apresentou diferença significativa entre as quatro amostras, enquanto pelo método DPPH, as partículas produzidas com fécula de mandioca apresentaram a maior redução nessa propriedade.

4.1. INTRODUÇÃO

A produção de sucos de fruta em pó tem sido uma alternativa bastante utilizada na preservação deste tipo de alimento, visando-se obter produtos estáveis, com baixa atividade de água, alta qualidade nutricional e maior facilidade de armazenamento e transporte. Levando-se em conta que o açaí é uma fruta que apresenta um alto teor de antocianinas e, conseqüentemente, uma elevada capacidade antioxidante, a secagem do suco de açaí por *spray drying* representa uma alternativa interessante de conservação deste produto, no sentido de preservar seus componentes e propriedades funcionais.

Conforme discutido anteriormente, o processo de secagem por atomização de sucos de frutas, em geral, necessita da adição de certos coadjuvantes (agentes carreadores), a fim de diminuir problemas como a alta higroscopicidade, pegajosidade e compactação do pó (decorrentes da presença de açúcares e ácidos com baixo peso molecular e baixa temperatura de transição vítrea), que podem provocar a adesão do produto às paredes do secador, diminuindo o rendimento do processo, bem como afetar negativamente as características finais do produto. Os agentes carreadores mais comuns usados em sucos de frutas são as maltodextrinas e a goma arábica (GABAS *et al.*, 2007; RIGHETTO e NETTO, 2005; CANO-CHAUCA *et al.*, 2005).

As maltodextrinas são produtos da hidrólise do amido, que consistem em unidades de D-glicose ligadas principalmente por pontes glicosídicas (1→4) e descritas por sua dextrose equivalente (DE), que determina a sua capacidade redutora e é inversamente proporcional ao seu peso molecular médio (BE MILLER e WHISTLER, 1996). Apresentam um baixo custo e, de acordo com Reineccius (2001), são usadas principalmente em materiais que são difíceis de secar, tais como sucos de frutas, aromatizantes, enzimas e adoçantes.

A goma arábica é um exudado da seiva da árvore do gênero *Acácia*, que consiste em um heteropolissacarídeo complexo com estrutura altamente ramificada, com uma cadeia principal formada por unidades de D-galactopiranosose, unidas por ligações glicosídicas em β -D-(1→3). Cadeias laterais com diferentes estruturas químicas formadas por D-galactopiranosose, L-ramnose, L-arabinofuranose e ácido D-glucorônico, estão ligadas à

cadeia principal por ligações $\beta(1\rightarrow6)$ (BE MILLER e WHISTLER, 1996). A goma arábica é a única entre as gomas alimentícias que apresenta alta solubilidade e baixa viscosidade em solução, o que facilita o processo de atomização.

A fécula de mandioca é uma fina farinha obtida da mandioca por fermentação natural, que vem sendo utilizada em algumas indústrias brasileiras, como veículo na produção de extratos de plantas e sucos de fruta em pó. É obtida por extração mecânica das raízes de mandioca trituradas e apresenta um teor médio de amido de aproximadamente 97% em peso seco (CABELLO e SAITO, 2006), apresentando em sua composição um teor de amilopectina superior ao do amido de milho (83 e 72%, respectivamente), o que explica seu maior peso molecular (FRANCO *et al.*, 2002).

De acordo com Barbosa-Cánovas e Juliano (2005), o conhecimento das propriedades dos alimentos é essencial para otimizar processos e funcionalidades, e para reduzir custos, especialmente no caso de pós produzidos ou usados em indústrias farmacêuticas e alimentícias. Propriedades como umidade, atividade de água e higroscopicidade são essenciais para a estabilidade e o armazenamento dos pós, enquanto a solubilidade e a molhabilidade estão diretamente relacionadas à sua reconstituição. O conhecimento da densidade é essencial em processos industriais, no ajuste das condições de estocagem, processamento, embalagem e distribuição. A distribuição do tamanho de partículas pode ser importante em vários aspectos, como processamento, manipulação e vida de prateleira, além de influenciar o escoamento dos pós, a mistura de componentes, a compactação e a segregação de uma mistura (O'HAGAN *et al.*, 2005), que são as características mais valorizadas pelos consumidores. A microestrutura, por sua vez, está relacionada à funcionalidade, estabilidade e escoabilidade dos materiais (SHAHIDI e HAN, 1993).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de diferentes agentes carreadores nas propriedades físico-químicas do suco de açaí em pó produzido por *spray drying*. Os pós foram caracterizados em relação à umidade, atividade de água, densidade aparente, densidade absoluta, porosidade, solubilidade, molhabilidade, distribuição do tamanho de partículas, morfologia, cor, polifenóis totais, antocianinas, e atividade antioxidante.

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1. Material

4.2.1.1. Matéria-prima

Como matéria-prima, foi utilizada polpa de açaí média adquirida da empresa Palamaz Ind. e Com. Ltda. (Belém, Brasil). A polpa foi armazenada em uma câmara frigorífica a -18°C , sendo descongelada de acordo com a quantidade necessária para cada ensaio.

4.2.1.2. Agentes carreadores

Como agentes carreadores, foram utilizados os seguintes materiais: maltodextrina *MOR-REX 1910*[®] ($9 \leq \text{DE} \leq 12$, aqui considerada como 10DE), da Corn Products (Mogi-Guaçu, Brasil), maltodextrina *MOR-REX 1920*[®] ($17 \leq \text{DE} \leq 19,9$, aqui considerada como 20DE), da Corn Products (Mogi-Guaçu, Brasil), goma arábica *Instantgum BA*[®], da Colloïdes Naturels Brasil (São Paulo, Brasil) e fécula de mandioca *Tapioca Starch*[®], da National Starch and Chemical Company (São Paulo, Brasil).

4.2.2. Métodos

4.2.2.1. Preparo das amostras

Inicialmente, a polpa de açaí foi descongelada e filtrada a vácuo em papel de filtro Qualy[®] (J Prolab, São José dos Pinhais, Brazil), utilizando-se um funil de Büchner. Este procedimento foi realizado com a finalidade de eliminar os sólidos em suspensão (facilitando a passagem pelo bico atomizador) e reduzir o teor de lipídeos, diminuindo, assim, os riscos de oxidação do produto. Além disso, o teor de antocianinas por grama de massa seca aumentou consideravelmente (Tabela 3.3, Capítulo 3).

Posteriormente, o agente carreador foi adicionado ao filtrado obtido, em uma concentração de 6%, até a completa dissolução.

A secagem por atomização foi realizada em um mini *spray dryer* – Lab Plant, modelo SD-05 (Huddersfield, U.K.), com bico injetor de 1,5 mm de diâmetro, fluxo de ar

de 73 m³/h e pressão do ar de 0,6 bar. A vazão mássica de alimentação utilizada foi de 15g/min e as temperaturas do ar de entrada e de saída foram de 140±2°C e 78±2°C, respectivamente.

4.2.2.2. Análises físico-químicas

4.2.2.2.1. Teor de umidade

A umidade dos pós foi determinada por gravimetria, em estufa a vácuo a 70°C, até peso constante (A.O.A.C., 2006).

4.2.2.2.2. Atividade de água

A atividade de água foi determinada em um higrômetro digital Aqualab 3TE (Decagon, Pullman, USA), a 25°C.

4.2.2.2.3. Densidade aparente

Para determinação da densidade aparente (ρ_{ap}), 2g do pó foram transferidos para uma proveta graduada. O pó foi compactado batendo-se a proveta 50 vezes sobre a bancada. A densidade foi calculada de acordo com a Equação (4.1):

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V} \quad (4.1)$$

Onde: m é a massa (g) e V é o volume (ml) da amostra.

4.2.2.2.4. Densidade absoluta

A densidade absoluta (ρ_{abs}) das amostras foi determinada a 25°C em um picnômetro de gás hélio automático AccuPyc 1330 Automatic Gas Pycnometer (Micromeritics, Norcross, USA), disponível no Laboratório de Análise e Caracterização de Produtos e Processos do Departamento de Termofluidodinâmica (Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP).

4.2.2.2.5. Porosidade intragranular

A porosidade intragranular (ε) dos pós foi determinada de acordo com a Equação (4.2):

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{abs}} \quad (4.2)$$

Onde: ρ_{ap} é a densidade aparente (g/ml) e ρ_{abs} é a densidade aparente (g/ml) da amostra.

4.2.2.2.6. Solubilidade

A solubilidade foi determinada de acordo com o método de Eastman e Moore (1984), citado por Cano-Chauca *et al.* (2005). O método consiste na adição de 1 g de amostra a um recipiente contendo 100 ml de água destilada, operando com agitação magnética a alta velocidade – nível 4 do agitador magnético (Fisatom, São Paulo, Brasil) – por 5 minutos, seguida por uma centrifugação a 3000×g, também por 5 minutos. Posteriormente, uma alíquota de 25 ml do sobrenadante é retirada e levada à estufa a 105°C, até peso constante. A solubilidade é calculada pela diferença de peso.

4.2.2.2.7. Molhabilidade

A molhabilidade das amostras foi determinada pelo tempo de molhamento, que é o tempo necessário para que uma amostra de pó fique completamente submersa após ser colocada sobre a superfície de um líquido.

O dispositivo utilizado para os testes está apresentado na Figura 4.1. Consiste de um cilindro de acrílico de 80cm³, que é preenchido com água destilada, e um compartimento para a amostra de pó, onde a base é uma lâmina que possui um sistema de acionamento por meio elástico. Após o preenchimento deste compartimento com 1g de amostra, o sistema elástico é acionado e a lâmina é deslocada. O tempo de molhamento é determinado com o auxílio de um cronômetro e o teste termina quando não é mais observada a presença de material em pó na superfície do líquido (DACANAL, 2005).



Figura 4.1. Dispositivo para determinação do tempo de molhamento de pós.

4.2.2.2.8. Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho das partículas foi determinada em um aparelho com difração a laser (Laser Scattering Spectrometer Mastersizer S, modelo MAM 5005 – Malvern Instruments Ltd., U.K), disponível no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP), utilizando isopropanol como líquido sedimentador. Um ultra-som acoplado ao equipamento foi utilizado para aumentar a dispersibilidade da amostra. O diâmetro médio foi determinado com base no diâmetro médio de uma esfera de mesmo volume (diâmetro de Brouckere, $D[4,3]$), geralmente utilizado para caracterizar partículas de pó. Para essa análise, uma pequena quantidade do produto foi dispersa em isopropanol e submetida a 5 leituras de distribuição do tamanho de partículas.

4.2.2.2.9. Morfologia

O estudo da morfologia das partículas foi realizado através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP). As amostras foram fixadas em porta-espécimens metálicos (*stubs*), com uma fita adesiva de dupla face condutora convencional. Em seguida, foram metalizadas com uma liga de ouro/paládio, em um metalizador Polaron SC7620 Sputter Coater (Ringmer, U.K.), a uma taxa de recobrimento de $0,51 \text{ \AA/s}$, por 180 segundos, com corrente de 3-5mA, 1 Volt e $2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$. As amostras foram então observadas

em um microscópio eletrônico de varredura LEO440i (LEICA Electron Microscopy Ltd., Cambridge, U.K.), operando com 5kV. A aquisição das imagens foi realizada pelo LEO *software*, versão 3.01.

4.2.2.2.10. Cor

A cor das amostras obtidas foi avaliada em espectrofotômetro de bancada ScanVis, marca Hunter Lab (Riston, Virginia, EUA), calibrado previamente, utilizando-se como sistema referência o módulo de Reflectância Especular Excluída (RSEX) e operando com iluminante D65 e ângulo de observação de 10°, através do sistema de leitura de três parâmetros, CIELAB, proposto pela Comissão Internationale de l'Eclairage (CIE) em 1971. As medidas de cor foram expressas em termos da luminosidade L^* ($L^* = 0$ preto e $L^* = 100$ branco) e da cromaticidade definida por a^* ($+a^*$ = vermelho e $-a^*$ = verde) e b^* ($+b^*$ = amarelo e $-b^*$ = azul). A partir destes parâmetros, foram calculadas as coordenadas cilíndricas C^* e H^o , onde C^* define o croma e H^o o ângulo de tom (Equações 4.3 e 4.4). Para a leitura, as amostras foram colocadas em uma cubeta de quartzo cúbica de 50 mm³.

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (4.3)$$

$$H^o = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (4.4)$$

4.2.2.2.11. Polifenóis totais

Os polifenóis totais foram determinados de acordo com o método de Folin-Ciocalteu, descrito por George *et al.* (2007). A extração foi realizada adicionando-se 20 ml de água a 0,1 g de amostra, com agitação promovida por um agitador de tubos Multi Reax[®] (Heidolph, Schwabach, Alemanha). Este primeiro extrato foi centrifugado a 10000 rpm a 4°C e uma alíquota de 100 µl do sobrenadante foi diluída em 400 µl de água. A este extrato, foram adicionados 2,5 ml do reagente de Folin-Ciocalteu e a mistura foi incubada durante 2 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 2 ml de bicarbonato de sódio (75 g/l) e a mistura foi incubada a 50°C durante 15 minutos, quando os tubos foram resfriados e a absorbância foi lida em espectrofotômetro Cecil CE 7200 (Cecil Instruments

Ltd., Cambridge, U.K.), a 760 nm. Os resultados foram quantificados com base em uma curva padrão de ácido gálico e foram expressos em mg de equivalente em ácido gálico (EAG) por g de matéria seca do suco, desconsiderando a massa do agente carreador.

4.2.2.2.12. Identificação e quantificação das antocianinas

A identificação e quantificação das principais antocianinas presentes no suco de açaí em pó foram feitas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), no Laboratório de Análises de Compostos Nutricionais (CIRAD – Montpellier, França), de acordo com a metodologia descrita por Mertz *et al.* (2007), com algumas modificações.

As amostras (0,2 g) foram extraídas duas vezes com 10 ml de solução água/acetona (70:30, v/v) contendo 2% de ácido fórmico, com agitação promovida por um agitador de tubos Multi Reax[®] (Heidolph, Schwaback, Alemanha). Após cada extração, as amostras foram centrifugadas a 10000 rpm a 4°C e os sobrenadantes foram combinados e concentrados a vácuo (40°C), para remoção da acetona. Antes da injeção no equipamento, os extratos foram filtrados em um filtro Millipore de 0,45µm.

As análises foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência Waters 2690 HPLC equipado com detector com arranjo de diodos Waters 996 DAD (Waters Corp., Milford, MA). Os resultados foram analisados pelo *software* Empower, fornecido pelo fabricante. Utilizou-se uma coluna de fase reversa Lichrospher ODS-2 (250 mm × 4,6 mm), com partículas de 5µm de diâmetro médio (Interchim, Monluçon, França). Os solventes utilizados foram: solução de ácido fórmico 2% (solvente A) e solução de acetonitrila/água/ácido fórmico (80:18:2, v/v/v) (solvente B). A análise foi realizada com fluxo de 0,5 ml por minuto, utilizando-se o seguinte gradiente: 5% de B no primeiro minuto, seguido por um aumento de 5 a 25% de B nos próximos 49 minutos e 25 a 100% de B nos próximos 8 minutos, após os quais a coluna foi lavada (5 minutos) e re-equilibrada nas condições iniciais (15 minutos). O volume de injeção foi de 20 µl e a detecção foi realizada entre 200 e 600 nm.

A identificação das antocianinas foi realizada a partir da comparação dos tempos de retenção obtidos nos cromatogramas das amostras, com os tempos de retenção dos padrões

puros de cianidina-3-glicosídeo e cianidina-3-rutinosídeo. A concentração individual destas antocianinas foi determinada a partir de curvas de calibração construídas com os padrões de cada uma delas, relacionando a concentração com a área de cada pico.

As amostras foram injetadas em triplicata e os resultados expressos em mg por 100 g de matéria seca do suco.

4.2.2.2.13. Antocianinas totais

O conteúdo de antocianinas totais foi determinado utilizando-se o método espectrofotométrico. As amostras (10 mg) foram extraídas com 10 ml de uma solução HCl/água/etanol (1/29/70, v/v/v), a 4°C. O teor de antocianinas totais foi expresso em função da cianidina-3-rutinosídeo, a antocianina presente em maior quantidade no açaí (resultados apresentados no item 4.3.8). O valor da absorvidade molar (E_M) utilizado foi de 32800, para o valor de absorbância máxima, que ocorreu em um comprimento de onda de cerca de 534 nm (CINQUANTA, DI MATTEO e ESTI, 2002). O teor de antocianinas totais foi calculado a partir da Equação (4.5):

$$\text{Antocianinas (mg/g)} = \frac{\text{Abs} \times \text{MM} \times V \times 10^3}{E_M \times L \times m} \quad (4.5)$$

Onde: Abs = absorbância a 534 nm;

MM = massa molar da cianidina-3-rutinosídeo = 631 g/mol;

E_M = absorvidade molar (32800 l/mol.cm);

L = largura da cubeta (cm);

V = volume de extração (l);

m = massa da amostra (g).

4.2.2.2.14. Atividade antioxidante

A atividade antioxidante foi determinada por dois métodos diferentes: ORAC e DDPH, para se verificar a capacidade de inibição do açaí em relação aos radicais AAPH e DPPH, respectivamente.

Método ORAC

A análise pelo método ORAC foi realizada de acordo com o método proposto por Ou, Hampsch-Woodill e Prior (2001), modificado para um leitor de fluorescência em microplacas TECAN Infinite[®] 200 Series (Tecan, Männedorf, Suíça), disponível no Laboratório de Análises de Compostos Nutricionais (CIRAD – Montpellier, França). Foram utilizadas microplacas escuras contendo 96 orifícios e o leitor foi utilizado com filtros de fluorescência de 485nm e comprimento de onda de 520nm, sendo controlado pelo *software* IControl 1.3 (Tecan, Männedorf, Suíça).

Uma solução de AAPH (dicloreto de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano)) 178 mM foi utilizada como gerador de radicais peroxil e uma solução de fluoresceína $7,785 \times 10^{-5}$ mM foi usada como substrato oxidável, ambas preparadas em tampão fosfato 75mM (pH = 7,4).

A extração foi realizada adicionando-se 20 ml de água a 0,1g de amostra, com agitação promovida por um agitador de tubos. Este primeiro extrato foi centrifugado a 10000 rpm a 4°C e uma alíquota do sobrenadante foi diluída em tampão fosfato (pH 7,4), em uma proporção de 1:50 (extrato:tampão). Cada orifício das microplacas foi preenchido com 20 µl deste “extrato diluído” e 180 µl de fluoresceína. A fluorescência foi monitorada a cada minuto, até o final de 1 hora, quando ficou praticamente constante. A partir dos valores obtidos, foi calculada a área sob a curva de fluorescência × tempo. A mesma análise foi feita para soluções de Trolox (2-carboxi-2,5,7,8-tetrametil-6-cromanol) em várias diluições, permitindo a construção de uma curva padrão. Assim, os resultados foram expressos em µmol de Trolox Equivalente (TE) por g de matéria seca do suco.

Método DPPH

A determinação da atividade antioxidante pelo método DPPH foi feita de acordo com a metodologia de Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995).

A extração foi realizada adicionando-se 20 ml de água a 0,01g de amostra. Alíquotas de 0,1 ml destes extratos foram colocadas em diferentes tubos de ensaios e adicionadas de 3,9 ml da solução de DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila) em metanol

($6 \times 10^{-5} \text{M}$). Após agitação, os tubos foram deixados em repouso ao abrigo da luz e, após 60 minutos, a absorbância foi medida a 515 nm.

A mesma análise foi feita para soluções de Trolox em várias diluições, permitindo a construção de uma curva padrão. Os resultados foram expressos em μmol de Trolox Equivalente (TE) por g de matéria seca do suco.

4.2.2.3. Análise estatística

Todas as análises foram realizadas no mínimo em triplicata e os resultados foram submetidos a um teste de diferença de médias (Teste de Duncan), utilizando-se o *software* Statistica 5.0 (Statsoft, Tulsa, EUA), para um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$).

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Umidade e atividade de água

Os resultados de umidade e de atividade de água obtidos para as partículas produzidas com os diferentes agentes carreadores são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Umidade e a_w dos pós produzidos com diferentes agentes carreadores.

Agente carreador	Umidade (% b.u.)	Atividade de água
Maltodextrina 10DE	$2,57 \pm 0,15^a$	$0,229 \pm 0,006^a$
Maltodextrina 20DE	$2,88 \pm 0,12^b$	$0,245 \pm 0,002^b$
Goma arábica	$3,04 \pm 0,19^b$	$0,244 \pm 0,002^b$
Fécula de mandioca	$2,40 \pm 0,18^a$	$0,189 \pm 0,002^c$

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre as amostras produzidas com diferentes agentes carreadores ($p \leq 0,05$).

As umidades obtidas para as partículas produzidas com os diferentes agentes carreadores foram inferiores a 3%, indicando uma disponibilidade muito pequena de água para a ocorrência de reações químicas e crescimento microbiológico, bem como para a plasticização da matriz sólida.

As partículas produzidas com maltodextrina 10DE e com fécula de mandioca não apresentaram diferença significativa entre si, com relação à umidade, assim como as produzidas com goma arábica e maltodextrina 20DE. No entanto, as primeiras apresentaram valores de umidade menores em relação às últimas, embora essa diferença tenha sido pequena. Esta variação nos conteúdos de umidade pode ser atribuída à estrutura química da goma arábica e da maltodextrina 20DE, que tem um grande número de ramificações com grupos hidrofílicos e, portanto, podem se ligar mais facilmente a moléculas de água presentes no ambiente, durante a manipulação dos pós e o processo de secagem.

As umidades obtidas para o suco de açaí foram ligeiramente superiores às obtidas por Papadakis, Gardeli e Tzia (2006) para o suco de uva seco com diferentes tipos de maltodextrinas, na mesma temperatura de secagem (140°C) e mesma razão sólidos/maltodextrina (33/67), mas com uma vazão mássica menor (10,0 e 11,5 ml/min), o que implica em uma maior transferência de calor e explica os valores de umidade menores obtidos pelos autores.

Quek, Chok e Swedlund (2007), trabalhando com secagem de suco de melancia por atomização, utilizando diferentes concentrações de maltodextrina, observaram valores de umidade entre 1,49 e 1,62% quando utilizaram 5% de maltodextrina (concentração semelhante à usada para nesta etapa do trabalho), valores inferiores aos encontrados para o açaí. Tais diferenças podem ser atribuídas às temperaturas de secagem mais altas utilizadas pelos autores (145 a 175°C) ou a uma menor vazão mássica (não citada no artigo).

Em relação à atividade de água, todas as amostras apresentaram valores abaixo de 0,3, o que é bastante favorável à estabilidade dos alimentos, uma vez que não permite a multiplicação de microorganismos e o retarda o escurecimento não-enzimático, uma das principais reações de deterioração (FENNEMA, 1996). Todavia, baixas atividades de água favorecem a oxidação lipídica, o que não representa um problema grave no caso do suco de açaí (filtrado) atomizado, uma vez que seu teor lipídico é muito baixo. Valores de atividade de água semelhantes foram observados por Righetto (2003) para o suco de acerola microencapsulado com maltodextrina e goma arábica, e por Quek, Chok e Swedlund (2007) para o suco de melancia atomizado com maltodextrina.

Papadakis, Gardeli e Tzia (2006) observaram valores mais baixos de atividade de água para o suco de uva em pó, em relação ao açaí, o que, além de estar relacionado ao seu menor teor de umidade, também pode ser atribuído à temperatura de medida usada pelos autores (30,5°C), mais alta que a utilizada para o açaí (25°C), o que afeta os valores de a_w .

As partículas produzidas com fécula de mandioca foram as que apresentaram a menor atividade de água, seguidas pelas produzidas com maltodextrina 10DE. As partículas produzidas com goma arábica e com maltodextrina 20DE foram as que tiveram os maiores valores de a_w , não apresentando diferença significativa entre si. Esses valores estão coerentes com os valores de umidade obtidos e, da mesma forma, as diferenças na atividade de água podem ser atribuídas à estrutura química destes dois últimos agentes.

4.3.2. Densidade aparente, densidade absoluta e porosidade

Os resultados de densidade aparente, densidade absoluta e porosidade, obtidos para as partículas produzidas com os diferentes agentes, são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Densidade aparente, densidade absoluta e porosidade das partículas produzidas com diferentes agentes carreadores.

Agente carreador	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade absoluta (g/cm ³)	Porosidade (%)
Maltodextrina 10DE	0,390 ± 0,015 ^a	1,531 ± 0,004 ^a	74,50 ± 1,01 ^a
Maltodextrina 20DE	0,370 ± 0,016 ^a	1,511 ± 0,004 ^b	75,49 ± 1,07 ^a
Goma arábica	0,377 ± 0,011 ^a	1,491 ± 0,008 ^c	74,70 ± 0,72 ^a
Fécula de mandioca	0,480 ± 0,005 ^b	1,514 ± 0,001 ^b	68,33 ± 0,30 ^b

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre as amostras produzidas com diferentes agentes carreadores ($p \leq 0.05$).

As amostras produzidas com fécula de mandioca foram as que apresentaram a maior densidade aparente, enquanto as demais amostras não mostraram diferença significativa entre si.

A maior densidade aparente da amostra produzida com fécula de mandioca pode ser explicada pelo maior peso molecular deste material, em relação aos demais. Os amidos são

compostos basicamente por dois polímeros – amilose e amilopectina – sendo que o segundo apresenta maior peso molecular. A grande maioria dos amidos contém cerca de 20-30% de amilose e 70-80% de amilopectina, sendo que esta razão varia de acordo com a fonte botânica. O amido de mandioca apresenta em sua composição um teor de amilopectina maior do que o amido de milho (83 e 72%, respectivamente, segundo Franco *et al.* (2002)), o que explica seu maior peso molecular. Quanto mais pesado o material, mais facilmente este se acomoda nos espaços entre as partículas, ocupando menor volume e resultando, assim, em maior densidade. Além disso, as interações poliméricas entre os diferentes agentes e o suco podem ter resultado em maiores ou menores espaços ocupados, o que representa maiores ou menores densidades, respectivamente.

Em relação à densidade absoluta, os valores obtidos foram muito próximos para todas as amostras. As partículas produzidas com maltodextrina 10DE foram as que apresentaram a maior densidade, seguidas pelas produzidas com maltodextrina 20DE e fécula de mandioca, que não diferiram significativamente entre si. As partículas obtidas com goma arábica foram as que apresentaram a menor densidade absoluta.

A densidade absoluta corresponde à real densidade do sólido e não considera os espaços presentes entre as partículas, ao contrário da densidade aparente, também conhecida como densidade do leite, que considera todos esses espaços. Dessa forma, como os valores de densidade absoluta foram todos muito próximos uns aos outros, e a densidade aparente dos pós produzidos com fécula de mandioca foi bem maior que as demais, pode-se concluir que as amostras produzidas com maltodextrina 10DE, maltodextrina 20DE e goma arábica possuem um número de espaços entre as partículas muito maior do que a produzida com fécula de mandioca. Estes resultados são expressos no cálculo da porosidade intergranular, que mede justamente essa quantidade de espaços (Tabela 4.2).

A porosidade é uma propriedade importante no caso de microcápsulas onde o material encapsulado é susceptível a reações de oxidação, por exemplo. O maior número de espaços vazios implica na presença de uma maior quantidade de oxigênio, que pode provocar uma degradação mais rápida do composto protegido, no caso do açaí, as antociainas ou, eventualmente, os ácidos graxos.

4.3.3. Solubilidade e molhabilidade

A Tabela 4.3 apresenta os resultados de solubilidade e tempo de molhamento, obtidos para as partículas produzidas com os diferentes agentes carreadores.

Tabela 4.3. Solubilidade das partículas produzidas com diferentes agentes carreadores.

Agente carreador	Solubilidade (%)	Tempo de molhamento (min)
Maltodextrina 10DE	94,44 ± 1,95 ^a	8,61 ± 0,37 ^a
Maltodextrina 20DE	96,12 ± 2,27 ^a	6,23 ± 0,45 ^b
Goma arábica	94,78 ± 1,57 ^a	10,77 ± 0,57 ^c
Fécula de mandioca	32,08 ± 0,60 ^b	2,67 ± 0,24 ^d

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre as amostras produzidas com diferentes agentes carreadores ($p \leq 0.05$).

As partículas produzidas com maltodextrina 10DE, maltodextrina 20DE e goma arábica se mostraram bastante solúveis e não apresentaram diferença significativa entre si com relação a esta propriedade, o que era esperado, uma vez que estes materiais apresentam alta solubilidade. Cano-Chauca *et al.* (2005), em seu trabalho sobre secagem por atomização de suco de manga, também observaram valores de solubilidade em torno de 95% para os pós produzidos com maltodextrina e goma arábica. Os autores avaliaram também o efeito da adição de celulose às formulações e verificaram que a solubilidade do pó diminuiu com o aumento da concentração de celulose.

O processo realizado com fécula de mandioca, por outro lado, resultou em partículas pouco solúveis. A mesma análise de solubilidade feita para as amostras foi realizada para a fécula de mandioca pura, obtendo-se um valor de $0,60 \pm 0,07\%$.

A fécula utilizada estava em sua forma nativa, que é altamente insolúvel à temperatura ambiente, o que explica os resultados obtidos. De acordo com Mishra e Rai (2006), a baixa solubilidade dos amidos nativos pode ser atribuída à estrutura semi-cristalina dos grânulos e às pontes de hidrogênio formadas entre os grupos hidroxila presentes em suas moléculas. Uma alternativa para aumentar a solubilidade das partículas produzidas com fécula de mandioca seria a utilização da fécula pré-gelatinizada, que tem a

propriedade de se dispersar em água sem a necessidade de ser submetida à cocção, e pode ser obtida por métodos físicos, como o cozimento da fécula nativa em condições controladas. A gelatinização provoca o colapso do arranjo molecular, fazendo com que o grânulo de amido sofra mudanças irreversíveis em suas propriedades, de modo que ocorra a perda da cristalinidade nativa, o intumescimento do grânulo e a solubilização do amido.

Lokswan (2007), em seu estudo sobre microencapsulação de β -caroteno utilizando maltodextrina, fécula de mandioca nativa e fécula de mandioca modificada com ácido, verificou que as partículas produzidas com a fécula nativa foram muito menos solúveis que as produzidas com a fécula modificada, enquanto que as produzidas com maltodextrina foram quase totalmente solúveis. Essas diferenças foram atribuídas às diferentes estruturas granulares. Segundo o autor, o tratamento da fécula de mandioca com ácido resultou em uma despolimerização do amido em moléculas menores e, portanto, em uma maior quantidade de compostos mais solúveis. Além disso, quando o amido foi aquecido, a organização dos grânulos foi rompida, facilitando a migração da água em seu interior e também a saída de compostos solúveis, o que resultou em um aumento na solubilidade deste material.

Esta baixa solubilidade da fécula de mandioca nativa resultou em partículas contendo menor quantidade de agente carreador, quando comparadas às demais, já que durante os ensaios de secagem, observou-se certa quantidade de material depositada no interior da mangueira que transportava a mistura até a câmara de atomização.

No caso das maltodextrinas e da goma arábica (que são materiais altamente solúveis), quando a mistura é submetida ao processo de secagem, ocorre a formação de uma “matriz” composta pelo agente e pelo suco de açaí. Dessa forma, considera-se que o suco de açaí está microencapsulado. No caso da fécula de mandioca, como este agente não solubilizou na mistura, não se pode afirmar que tenha ocorrido a microencapsulação do produto.

Como a solubilidade da fécula é muito baixa, foi realizado um cálculo aproximado para se determinar o conteúdo de fécula presente nos pós. Uma determinada quantidade de amostra (2 g) foi “lavada” com água destilada e centrifugada a 10000 rpm, três vezes, a

25°C. O material resultante da centrifugação (precipitado) foi então seco e considerado como a quantidade total de fécula presente nas amostras. De acordo com os cálculos, a quantidade de fécula de mandioca presente nos pós foi de aproximadamente 64,0%, indicando uma perda na mangueira do *spray dryer* de cerca de 6% (uma vez que o teor inicial de fécula era de aproximadamente 68% (2,82g de sólidos do suco + 6 g de agente carreador adicionado)).

Em relação à molhabilidade das partículas, as amostras produzidas com goma arábica foram as que levaram mais tempo para submergir, enquanto que as produzidas com fécula de mandioca apresentaram um tempo de molhamento menor em relação às demais.

A molhabilidade pode ser caracterizada pela susceptibilidade das partículas em serem penetradas pela água, e está relacionada tanto à composição química do alimento, quanto aos fatores físicos, especialmente tamanho e forma das partículas e temperatura da água de reconstituição. De acordo com Vissotto *et al.* (2006), o espaço intersticial apresentado por partículas grandes e de forma irregular favorece a molhabilidade, enquanto que partículas pequenas acarretam uma redução dos interstícios, prejudicando a penetração de água. Este pode ser um dos motivos da maior molhabilidade das partículas produzidas com fécula de mandioca. Além disso, estas partículas foram as mais pesadas (maior densidade aparente), o que fez com que elas penetrassem mais facilmente na água.

Embora as partículas produzidas com as maltodextrinas e a goma arábica tenham apresentado uma maior porosidade (o que, teoricamente, deveria resultar em um menor tempo de molhamento, uma vez que há uma maior quantidade de ar intersticial, formando “canais” que facilitam a entrada do líquido de dissolução), pode ser que os poros fossem descontínuos, impedindo o deslocamento da água. Quando os poros estão interligados, estes contribuem para o deslocamento dos fluidos, resultando em um menor tempo de molhamento. Takeiti (2007) analisou as propriedades de instantaneização de vários tipos de maltodextrinas, com diferentes DE's, e verificou uma tendência de redução do tempo de molhamento com o aumento do grau de hidrólise dos amidos, o que está de acordo com os resultados obtidos para as partículas de suco de açaí produzidas com as maltodextrinas 10DE e 20DE. Além disso, no presente trabalho, as amostras produzidas com maltodextrina 20DE foram mais úmidas e mais higroscópicas do que as produzidas com maltodextrina

10DE e, dessa forma, apresentaram-se mais aglomeradas ao final do processo de secagem. As partículas aglomeradas apresentam tamanho e peso maiores, o que possivelmente facilitou a sua penetração na água.

A menor molhabilidade da amostra produzida com goma arábica também pode ser explicada pelo menor tamanho de suas partículas, conforme discutido acima. Além disso, fatores relacionados à sua estrutura, como por exemplo, uma menor capilaridade, podem estar relacionados ao maior tempo necessário para a total submersão deste pó na água.

Todas as amostras apresentaram a formação de grumos quando em contato com a água, o que resultou em tempos de molhamento relativamente longos. De acordo com Vissotto *et al.* (2006), durante a reconstituição de um alimento em pó, quando as partículas finas entram em contato com o meio de dissolução, ocorre a formação de uma camada hidrofóbica que impede o líquido de penetrar. Segundo Schubert (1993), esta baixa molhabilidade dos pós muito finos se deve à sua elevada tensão superficial e esta camada viscosa formada na superfície do líquido impede o fluxo por capilaridade entre os poros intergranulares.

De acordo com Schubert (1993), a reconstituição de um pó alimentício é conduzida em quatro etapas, não necessariamente seqüenciais: penetração do líquido dentro da estrutura do poro por capilaridade (molhabilidade), imersão das partículas ou porções do pó dentro do líquido (imersibilidade), dispersão do pó no líquido (dispersibilidade) e dissolução, caso as partículas sejam solúveis (solubilidade). As propriedades associadas a estas quatro etapas são denominadas propriedades de instantaneidade. Segundo o autor, para um pó com boas propriedades de instantaneidade, estes passos devem ocorrer em poucos segundos. Dessa forma, pode-se dizer que as partículas do suco de açaí produzido com os diferentes agentes carreadores apresentaram um tempo de molhamento muito alto, o que representa um aspecto negativo em relação à instantaneidade do produto.

Uma alternativa bastante utilizada com o intuito de melhorar as propriedades de instantaneidade, através da formação de uma estrutura porosa no grânulo, com aumento na quantidade de ar intersticial, é a aglomeração. Busca-se com este processo a obtenção de alimentos em pó instantâneos e a ausência de pós finos (partículas com tamanho inferior a

50 μm), durante o processamento e manipulação (VISSOTTO *et al.*, 2006). Os principais mecanismos de aglomeração aplicados nos produtos alimentícios são: aglomeração por umidificação (introdução de um líquido na forma de spray e/ou vapor condensado sobre um leito de partículas), aglomeração por secagem (quando o produto inicial é um líquido, e o processo é baseado na formação de pontes sólidas entre partículas antes que sua secagem se complete) e aglomeração por compressão (DACANAL, 2005). Gong *et al.* (2008) avaliaram as propriedades do suco de *bayberry* seco por atomização, antes e após a aglomeração, e verificaram uma redução no tempo de molhamento de 2 minutos para 5 segundos. Jinapong, Supphantharika e Jamnong (2008) também observaram uma redução de 218 para 42 segundos no tempo de molhamento do leite de soja produzido por *spray drying* e aglomerado.

4.3.4. Distribuição do tamanho de partículas

A Figura 4.2 apresenta a distribuição do tamanho de partículas obtida para cada amostra produzida com os diferentes agentes carreadores.

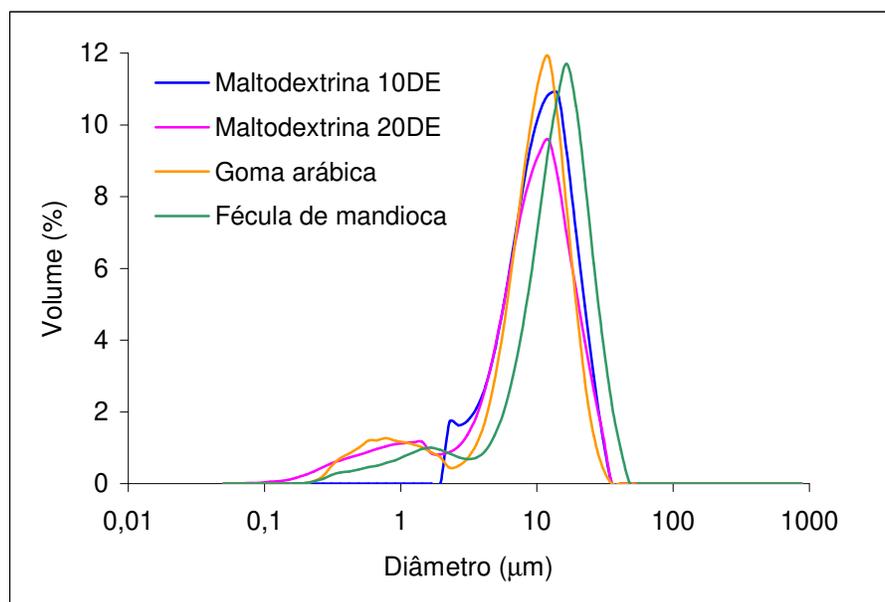


Figura 4.2. Distribuição do tamanho de partículas para as amostras produzidas com os diferentes tipos de agentes carreadores.

As partículas apresentaram tamanhos diversos, com diâmetros variando de 0,1 a 41,0 μm , aproximadamente. De acordo com a Figura 4.2, as partículas apresentaram uma distribuição bimodal, o que é interessante para o armazenamento do pó, já que as partículas menores podem penetrar nos espaços presentes entre as partículas maiores, ocupando menor espaço. No entanto, a presença de partículas muito finas pode representar propriedades de instantaneidade mais pobres, conforme discutido no item anterior (4.3.3). A presença de partículas de menor tamanho pode ser atribuída às partículas do agente carreador que não conseguiram encapsular o suco de açaí, ou ainda às partículas do suco que não foram encapsuladas, enquanto a presença de partículas de maior tamanho pode ser atribuída a um possível início de processo de aglomeração, onde ocorre a formação de pontes de ligação entre as partículas e, conseqüentemente, a formação de partículas maiores.

Os diâmetros $D[4,3]$ obtidos para as partículas produzidas com cada agente carreador estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Diâmetro médio $D[4,3]$ das partículas produzidas com cada agente carreador.

Agente carreador	Diâmetro médio (μm)
Maltodextrina 10DE	10,94
Maltodextrina 20DE	9,41
Goma arábica	9,33
Fécula de mandioca	13,67

O tamanho das partículas variou entre 9 e 14 μm , aproximadamente, sendo que a diferença entre as amostras foi pequena. As partículas produzidas com goma arábica foram as que apresentaram menor diâmetro médio, muito próximo das produzidas com maltodextrina 20DE (Tabela 4.4). As partículas produzidas com maltodextrina 10DE apresentaram um diâmetro médio maior que aquelas, e as produzidas com fécula de mandioca foram ainda maiores. Este aumento no tamanho das partículas provavelmente está relacionado ao tamanho das moléculas de cada agente. Quanto maior a DE de uma maltodextrina, maior é seu grau de hidrólise e, portanto, menores são suas cadeias. Isso explica o menor tamanho das partículas produzidas com maltodextrina 20DE, quando

comparadas com a maltodextrina 10DE e com a fécula de mandioca, que consiste em um amido não hidrolisado. Em relação à goma arábica, nada pode ser afirmado com relação à sua estrutura, já que esta não possui padronização e pode variar de acordo com a localização geográfica onde a árvore *Acácia senegal* L. (da qual a goma arábica é extraída) foi plantada, com o processamento pós-colheita e a época da colheita.

Righetto (2003) observou diâmetros próximos em suco de acerola microencapsulado com maltodextrina 20DE e goma arábica, sendo que as formulações com predomínio do primeiro agente apresentaram um diâmetro médio de 16 a 17 μm , enquanto as produzidas com o segundo agente apresentaram um diâmetro médio entre 19 e 20 μm . Dib Taxi (2001) observou uma diferença maior no diâmetro do suco de camu-camu microencapsulado com maltodextrina 10DE e goma arábica. O autor obteve um diâmetro médio de 39 μm para as partículas produzidas com maltodextrina e de 13,7 μm para as produzidas com goma arábica.

Os diâmetros médios obtidos para o suco de açaí foram menores que os obtidos nos dois trabalhos citados acima. Este menor tamanho pode ser atribuído ao menor teor de sólidos presentes na mistura formada pela polpa de açaí filtrada adicionada dos agentes carreadores (aproximadamente 3% de sólidos do suco, mais 6% adicionados), quando comparada aos outros dois produtos (suco de acerola, com 20% de sólidos, mais 20% adicionados, e suco de camu-camu, com 9% de sólidos, mais 15% adicionados). Quanto maior o teor de sólidos, maior a viscosidade da mistura e maior o tamanho das gotas atomizadas. Consequentemente, maior o tamanho das partículas formadas.

Conforme discutido anteriormente, a presença de partículas muito finas pode implicar em propriedades de instantaneidade mais pobres. Além disso, partículas menores apresentam uma superfície de contato maior, o que pode representar uma maior susceptibilidade a reações de degradação, como a oxidação, por exemplo, o que novamente sugere a aplicação da aglomeração como um processo adicional à secagem, no sentido de aumentar o tamanho das partículas.

4.3.5. Morfologia

As imagens apresentadas na Figura 4.3 correspondem às partículas produzidas com os diferentes agentes carreadores, observadas com um aumento de 2000×.

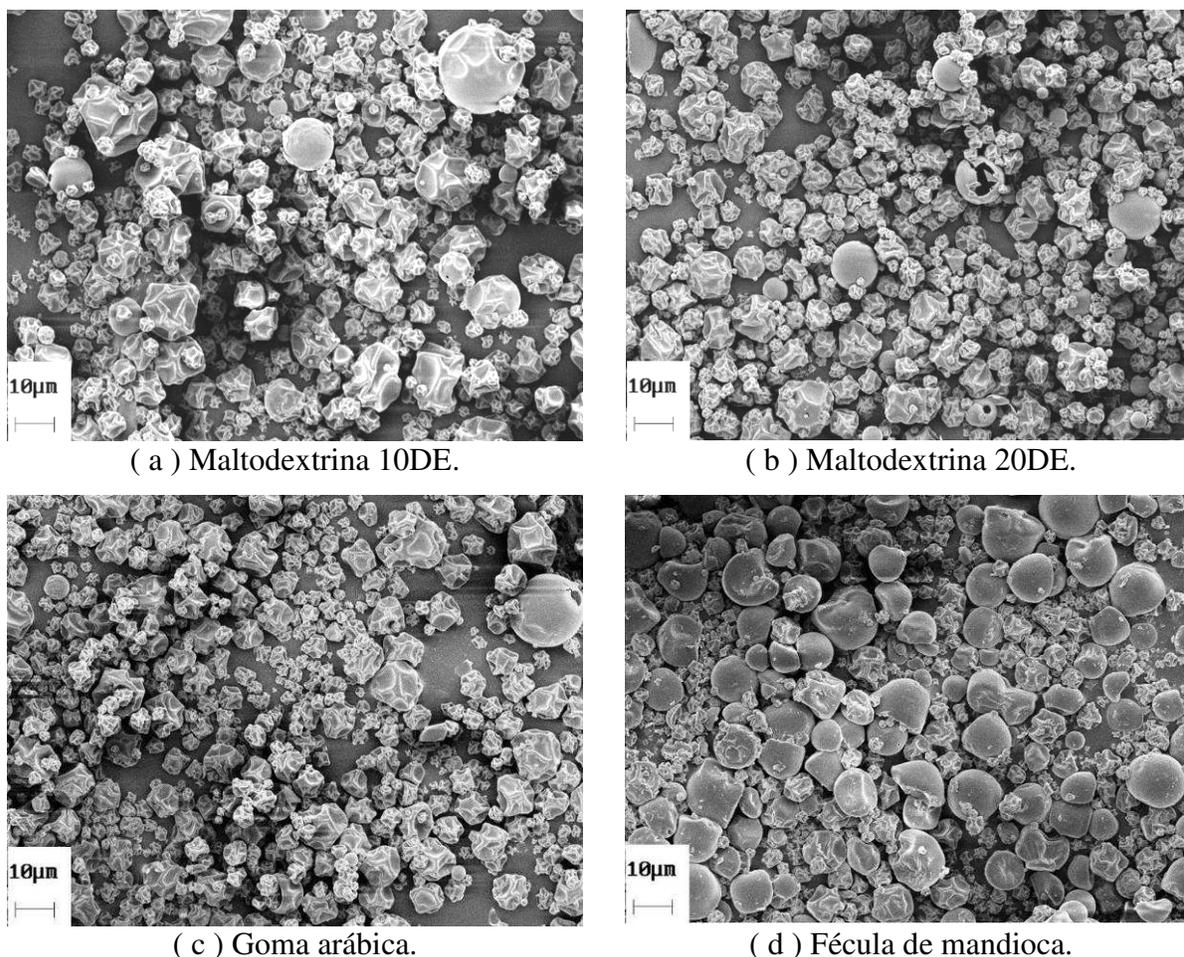


Figura 4.3. Imagens das partículas resultantes da secagem do suco de açaí, produzidas com diferentes agentes carreadores (aumento de 2000 vezes).

De acordo com a Figura 4.3, como discutido no Capítulo 3 (item 3.3.3.5), as partículas apresentaram formato esférico, o que é característico do processo de *spray drying*. As partículas produzidas com as maltodextrinas e a goma arábica apresentaram superfícies predominantemente rugosas. As depressões presentes nas superfícies são resultantes da contração das partículas durante a secagem e o resfriamento (THIES, 2001). O uso de menores temperaturas de secagem (140°C) leva a uma redução da taxa de

secagem, resultando na formação de uma casca mais flexível, que murcha após o resfriamento.

A amostra produzida com fécula de mandioca apresentou uma boa parte das partículas com formato oval e superfície mais lisa. Este tipo de morfologia também foi observado por Lokuwan (2007), em microcápsulas de β -caroteno produzidas com fécula de mandioca.

Lokuwan (2007) estudou a microencapsulação de β -caroteno com fécula de mandioca (nativa e modificada por hidrólise ácida) e maltodextrina 24DE, e verificou que as microcápsulas produzidas com maltodextrina apresentaram a superfície menos rugosa do que as produzidas com fécula de mandioca modificada, enquanto as produzidas com fécula nativa apresentaram uma superfície extremamente lisa. De acordo com o autor, a maltodextrina 24DE consiste em uma grande quantidade de açúcares de baixo peso molecular, que atuam como plasticizantes, prevenindo o encolhimento da superfície durante a secagem. Cai e Corke (2000) também avaliaram a microestrutura de partículas de betacianinas produzidas com maltodextrinas de diferentes DEs e observaram superfícies mais rugosas nos sistemas contendo maltodextrina com baixo DE, do que naqueles com maltodextrinas de alto DE. Estas diferenças não foram observadas no presente trabalho.

A Figura 4.4 apresenta a análise microscópica da fécula de mandioca pura. Observa-se que as partículas apresentam características semelhantes às observadas na Figura 4.3d. Como a solubilidade da fécula é muito baixa, os grânulos de formato oval que aparecem na Figura 4.3d são provavelmente os grânulos da própria fécula, que não dissolveram. As demais partículas (menores) que aparecem na figura são as partículas do próprio suco, que foram secas pelo processo de *spray drying*, adquirindo uma superfície rugosa, característica destes produtos. Leonel (2007) avaliou a morfologia da fécula de mandioca e observou uma estrutura muito semelhante à observada neste trabalho.

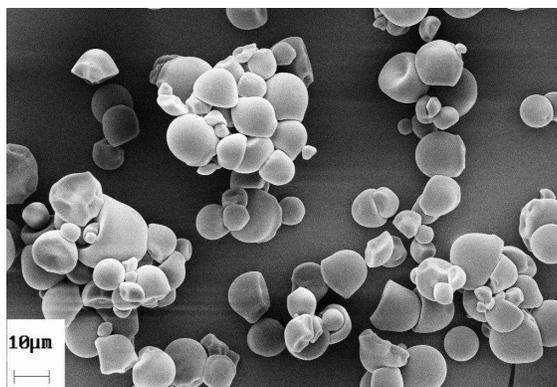


Figura 4.4. Imagem das partículas de fécula de mandioca pura (aumento de 2000 vezes).

4.3.6. Cor

Os parâmetros L^* , a^* e b^* , bem como as coordenadas cilíndricas croma (C^*) e o ângulo de tom (H°) dos pós produzidos com os diferentes agentes carreadores, estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Parâmetros de cor das amostras produzidas com diferentes agentes carreadores.

Agente carreador	L^*	a^*	b^*	C^*	H°
MD10	$33,79 \pm 1,50^a$	$14,33 \pm 0,13^a$	$1,62 \pm 0,13^a$	$14,42 \pm 0,12^a$	$6,45 \pm 0,38^a$
MD20	$33,78 \pm 0,69^a$	$14,55 \pm 0,79^a$	$1,62 \pm 0,12^a$	$14,64 \pm 0,73^a$	$6,35 \pm 0,48^a$
GA	$35,28 \pm 1,42^a$	$14,00 \pm 0,33^a$	$1,00 \pm 0,10^b$	$14,03 \pm 0,30^a$	$4,09 \pm 0,32^b$
FM	$20,92 \pm 1,09^c$	$9,18 \pm 0,06^b$	$-0,64 \pm 0,06^c$	$9,20 \pm 0,05^b$	$2,29 \pm 0,27^c$

MD10 = Maltodextrina 10DE; MD20 = Maltodextrina 20DE; GA = Goma arábica; FM = Fécula de mandioca.

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre as amostras produzidas com diferentes agentes carreadores ($p \leq 0,05$).

As amostras produzidas com as maltodextrinas não apresentaram diferença significativa entre si, em relação a nenhum dos parâmetros de cor avaliados. Ersus e Yurdagel (2007) observaram uma pequena diferença no valor de L^* em amostras de antocianinas extraídas da cenoura preta e encapsuladas com maltodextrinas 10DE e 20DE, enquanto os outros parâmetros também não diferiram significativamente entre si. Todos os parâmetros determinados pelos autores foram superiores aos observados para o suco de

açai, indicando que o produto deles apresentou uma coloração mais clara, o que pode ser atribuído à maior quantidade de agente carreador usado no trabalho citado.

As partículas produzidas com goma arábica apresentaram luminosidade (L^*), croma (C^*) e o parâmetro a^* semelhantes às produzidas com as maltodextrinas, enquanto o tom (H^o) apresentou um valor menor, decorrente do valor mais baixo do parâmetro b^* , indicando que o uso da goma arábica resultou em uma maior intensidade da cor azul.

Por outro lado, as partículas produzidas com fécula de mandioca foram bastante diferentes em relação às demais, apresentando valores muito mais baixos de todos os parâmetros de cor. Estas amostras foram mais escuras (menor L^*), com uma menor intensidade da cor vermelha (menor a^*) e maior intensidade da cor azul (menor b^*). Esta coloração mais escura da amostra produzida com fécula de mandioca é decorrente da menor quantidade de agente carreador presente neste pó, em relação aos demais. A perda de uma pequena quantidade de fécula de mandioca, que ficou depositada na mangueira do *spray dryer* durante o transporte da mistura, fez com que o pó resultante apresentasse um maior teor de sólidos provenientes do suco de açai, em relação às outras amostras (que continham uma maior quantidade de agente carreador), o que pode explicar a sua coloração roxa mais intensa. Este também pode ser um indicativo da não ocorrência de encapsulação quando a fécula de mandioca foi utilizada, uma vez que no processo de microencapsulação, a matriz polimérica formada contém tanto o agente carreador quanto o material que está sendo seco, de forma que a coloração deste material fica menos intensa (é “diluída” pelo agente carreador). No caso da fécula, essa matriz provavelmente não foi formada, o que resultou na maior intensidade da cor dos pigmentos.

4.3.7. Polifenóis totais

A Tabela 4.6 apresenta os resultados de polifenóis totais para as amostras obtidas com diferentes agentes carreadores.

Tabela 4.6. Conteúdo de polifenóis totais para as amostras produzidas com diferentes agentes carreadores.

Agente carreador	Polifenóis totais (mg EAG/g m.s. suco)
Maltodextrina 10DE	137,96 ± 1,71 ^a
Maltodextrina 20DE	135,42 ± 1,24 ^b
Goma arábica	141,52 ± 2,18 ^c
Fécula de mandioca	132,16 ± 0,60 ^d

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre as amostras produzidas com diferentes agentes carreadores ($p \leq 0.05$).

As amostras apresentaram um conteúdo de polifenóis totais variando entre 130 e 140 mg EAG/g m.s. suco, enquanto o suco de açaí filtrado apresentou um teor de polifenóis igual a 149,33 mg EAG/g m.s., o que corresponde a aproximadamente 4,5 mg EAG/g suco fresco. Este valor está de acordo com os publicados por Wu *et al.* (2004) para algumas *berries*, como amora, mirtilo e *cranberry*.

Schauss *et al.* (2006) determinaram o teor de polifenóis presentes na polpa de açaí (não filtrada) e encontraram um valor de 13,9 mg EAG/g, valor maior que o observado no presente trabalho para o suco filtrado. Jensen *et al.* (2008) avaliaram a composição química de uma bebida mista composta predominantemente por açaí, adicionada de outras 18 frutas, e observaram um teor de polifenóis de 1,48 mg EAG/ml.

As partículas produzidas com goma arábica apresentaram a maior retenção de polifenóis após o processo de secagem, seguidas pelas amostras produzidas com maltodextrina 10DE. As partículas produzidas com maltodextrina 20DE apresentaram retenção um pouco menor, enquanto as produzidas com fécula de mandioca foram as que apresentaram a menor quantidade de polifenóis, após a secagem por atomização. De acordo com Ersus e Yurdagel (2007), maltodextrinas com DE mais alto (e menor peso molecular) são mais sensíveis às altas temperaturas porque contêm cadeias mais curtas e, assim, as

reações de oxidação dos aldeídos nas extremidades das moléculas podem ocorrer com maior facilidade. No caso do açaí, os grupos carbonila desses aldeídos (presentes em maior quantidade na maltodextrina 20DE) também podem ter se envolvido com os grupos amina das proteínas, resultando na ocorrência da reação de Maillard e em uma menor proteção dos polifenóis.

Rodríguez-Hernández *et al.* (2005) também observaram uma maior retenção de vitamina C quando utilizaram maltodextrina 10DE, em comparação à maltodextrina 20DE, para o suco de figo-da-Índia seco por *spray drying*. De acordo com os autores, as propriedades funcionais da maltodextrina dependem do seu grau de polimerização (expresso pela DE), e a maltodextrina 10DE, que apresenta cadeias mais longas, confere maior proteção do que a maltodextrina 20DE.

As maltodextrinas e a goma arábica são materiais altamente solúveis e, portanto, quando a mistura (suco de açaí + agente carreador) passa pelo *spray dryer*, o pó resultante é composto por partículas ocas, nas quais a crosta é uma matriz que contém tanto o agente carreador quanto o suco de açaí. Por outro lado, a fécula de mandioca é altamente insolúvel e, portanto, quando este agente é usado, o pó resultante é composto por partículas do suco seco e partículas da fécula (separadas). Nesse caso, o agente carreador é usado apenas como um veículo para facilitar o processo de secagem, o que é a explicação mais provável para a menor retenção de polifenóis, quando se utilizou fécula de mandioca.

4.3.8. Identificação e quantificação das antocianinas

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam os cromatogramas obtidos para o suco de açaí filtrado e o suco de açaí em pó produzido com maltodextrina 10DE. Os cromatogramas obtidos para todas as demais amostras, incluindo o suco de açaí puro, foram semelhantes a este e estão apresentados no Apêndice A.

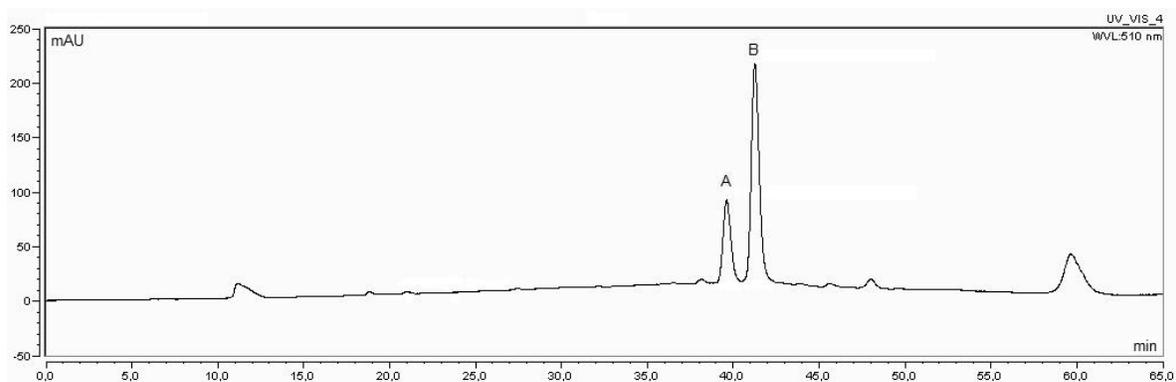


Figura 4.5. Cromatograma das antocianinas extraídas do suco de açai filtrado: cianidina-3-glicosídeo (A) e cianidina-3-rutinosídeo (B).

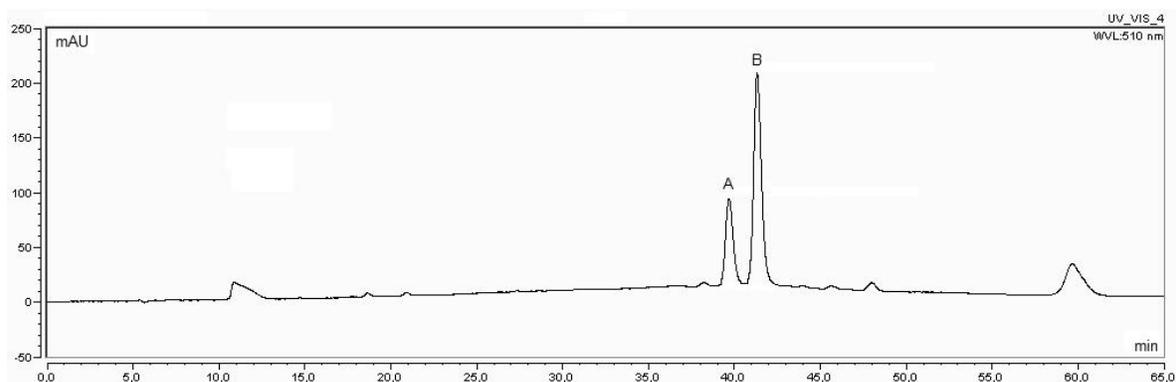


Figura 4.6. Cromatograma das antocianinas extraídas do suco de açai em pó produzido com maltodextrina 10DE: cianidina-3-glicosídeo (A) e cianidina-3-rutinosídeo (B).

O perfil das antocianinas foi o mesmo para o suco de açai antes e após a secagem. As duas antocianinas predominantes no açai foram a cianidina-3-glicosídeo e a cianidina-3-rutinosídeo, o que também foi observado por Gallori *et al.* (2004) e Lichtenthaler *et al.* (2005) para a polpa de açai. A Tabela 4.7 apresenta as quantidades de cada antocianina presente nas amostras de suco de açai em pó produzido com os diferentes agentes carreadores. As quantidades de cianidina-3-glicosídeo e cianidina-3-rutinosídeo presentes no suco de açai filtrado foram de $226,29 \pm 0,75$ e $793,64 \pm 9,64$ mg/100g m.s. suco, respectivamente. Considerando que 1 litro de suco contém cerca de 30g de matéria seca (cálculo aproximado com base no teor de matéria seca do suco), estes valores representam cerca de $67,89 \pm 0,22$ e $238,09 \pm 2,89$ mg/l de cianidina-3-glicosídeo e cianidina-3-rutinosídeo, respectivamente. Estes valores são semelhantes aos obtidos por Pacheco-

Palencia, Hawken e Talcott (2007) para o suco de açaí semi-clarificado por centrifugação ($75 \pm 4,8$ mg cianidina-3-glicosídeo/l e $202 \pm 5,8$ mg cianidina-3-rutinosídeo/l).

De acordo com Lichtenthaler *et al.* (2005), o teor de antocianinas pode apresentar grandes diferenças, dependendo da variedade do açaí, bem como da região e do período de colheita. Os autores analisaram onze amostras de polpa de açaí comercial e não-comercial e observaram conteúdos de cianidina-3-glicosídeo e cianidina-3-rutinosídeo variando entre 1 e 54 mg/l e entre 8 e 456 mg/l, respectivamente.

Tabela 4.7. Quantificação individual das antocianinas presentes nas amostras produzidas com diferentes agentes carreadores.

Agente carreador	Cianidina-3-glicosídeo (mg/100g m.s. suco)	Cianidina-3-rutinosídeo (mg/100g m.s. suco)
Maltodextrina 10DE	$215,90 \pm 15,61^a$	$731,35 \pm 9,63^c$
Maltodextrina 20DE	$198,16 \pm 20,08^a$	$677,58 \pm 31,28^d$
Goma arábica	$210,79 \pm 23,92^a$	$775,24 \pm 13,41^e$
Fécula de mandioca	$172,32 \pm 5,90^b$	$604,92 \pm 33,33^f$

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre as amostras produzidas com diferentes agentes carreadores ($p \leq 0,05$).

Conforme apresentado na Tabela 4.7, a cianidina-3-rutinosídeo representou cerca de 77-78% das antocianinas presentes no suco de açaí. Este resultado está de acordo com o obtido por Pacheco-Palencia, Hawken e Talcott (2007) para a polpa de açaí clarificada por centrifugação, em que a cianidina-3-rutinosídeo correspondeu a 73% das antocianinas totais. De Rosso *et al.* (2008) também identificaram a cianidina-3-rutinosídeo como sendo a antocianina presente em maior quantidade no açaí, representando cerca de 87% do total das antocianinas presentes.

Em relação à perda de antocianinas durante o processo de secagem, a amostra produzida com fécula de mandioca foi a que apresentou a maior perda, o que, do mesmo modo que o ocorrido para os polifenóis, pode ser atribuído à não formação de uma “matriz protetora” durante a secagem, quando este agente foi utilizado. Também seguindo a mesma tendência que a apresentada no caso dos polifenóis, a amostra produzida com goma arábica

apresentou uma retenção de antocianinas ligeiramente maior do que a produzida com maltodextrina 10DE, enquanto que a produzida com maltodextrina 20DE apresentou maior perda em relação às essas duas, o que provavelmente também está associado ao seu menor grau de polimerização.

Righetto (2003) avaliou a retenção de vitamina C no suco de acerola encapsulado com maltodextrina 20DE e goma arábica e obteve resultados diferentes dos obtidos para o açaí. A autora observou uma maior retenção de vitamina C no suco encapsulado com maltodextrina do que no encapsulado com goma arábica e verificou que uma combinação dos dois agentes em proporções de 25/75 e 75/25 (p/p) resultou em maiores valores de retenção de vitamina C. Dib Taxi (2001), ao contrário, estudando a microencapsulação do suco de camu-camu, verificou maior retenção de vitamina C no suco produzido com goma arábica do que no produzido com maltodextrina 20DE.

Valduga *et al.* (2008) estudaram a microencapsulação por *spray drying* de antocianinas extraídas do bagaço de uva, utilizando maltodextrina 20DE e goma arábica como agentes encapsulantes e observaram uma maior retenção de antocianinas durante a secagem quando a maltodextrina foi utilizada, ao contrário do que aconteceu para o açaí.

4.3.9. Antocianinas totais

O conteúdo de antocianinas foi determinado também pelo método espectrofotométrico, que está relacionado a observações da cor dos extratos. Como a antocianina majoritária presente no açaí foi a cianidina-3-rutinosídeo, as antocianinas totais foram quantificadas com base nesta cianidina, conforme o método descrito no item 4.2.2.2.13. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Conteúdo de antocianinas totais presentes nas amostras produzidas com diferentes agentes carreadores.

Agente carreador	Antocianinas totais (mg/100g m.s. suco)
Maltodextrina 10DE	3436,85 ± 79,18 ^a
Maltodextrina 20DE	3402,30 ± 167,33 ^a
Goma arábica	3415,96 ± 68,08 ^a
Fécula de mandioca	3247,15 ± 69,70 ^b

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre as amostras produzidas com diferentes agentes carreadores ($p \leq 0.05$).

O suco de açaí filtrado apresentou um teor de antocianinas totais de $3946,14 \pm 59,90$ mg/100g m.s. Considerando-se novamente que 1 litro do suco filtrado contém cerca de 30 g de matéria seca, pode-se dizer que esta quantidade corresponde a aproximadamente 1183,84 mg/l, valor superior ao obtido por Pacheco-Palencia, Hawken e Talcott (2007) para o suco de açaí semi-clarificado por centrifugação (714,8 mg/l). No entanto, estes autores calcularam o teor de antocianinas totais com base na cianidina-3-glucosídeo, o que pode explicar as diferenças entre os resultados obtidos, juntamente com as diferenças na variedade do açaí, época e local da colheita.

Do mesmo modo que para as antocianinas quantificadas individualmente e para os polifenóis, as amostras produzidas com fécula de mandioca foram as que apresentaram a maior perda de antocianinas totais, enquanto as demais amostras não apresentaram diferença significativa entre si.

Comparando-se os valores obtidos para as antocianinas quantificadas por CLAE com os obtidos por espectrofotometria, observa-se que estes últimos foram cerca de 3,5 a 4 vezes maiores que os primeiros. Essa diferença nos resultados pode estar relacionada às reações de copigmentação, que envolvem a formação de complexos fracos entre os grupos glicosídeos das antocianinas e outros componentes não coloridos, como ácidos fenólicos, flavonoides e seus derivados. De acordo com Boulton (2001), estas reações fazem com que as antocianinas apresentem uma cor muito mais forte do que o esperado, o que resulta em um valor superestimado do teor de antocianinas totais determinado pelo método espectrofotométrico. Segundo o autor, estes copigmentos complexos, que são formados

preferencialmente em condições ácidas, podem aumentar não apenas a cor, mas também a sua estabilidade em sistemas alimentícios.

Pacheco-Palencia, Hawken e Talcott (2007) também quantificaram as antocianinas do suco de açaí clarificado por cromatografia e por espectrofotometria e observaram que os valores obtidos pelo método espectrofotométrico foram 2,6 vezes maiores que os determinados por CLAE. Esta diferença foi atribuída a cofatores que ocorrem naturalmente no açaí e à presença de polímeros antociânicos que influenciam a cor desta fruta, resultando em um valor superestimado do teor de antocianinas.

4.3.10. Atividade antioxidante

A atividade anti-radical livre das amostras produzidas com os diferentes agentes carreadores, bem como do suco de açaí puro, foi medida pelos métodos ORAC e DPPH. Os resultados foram expressos em $\mu\text{mol TE/g m.s. suco}$ e estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Atividade antioxidante das amostras produzidas com diferentes agentes carreadores, medida pelos métodos ORAC e DPPH.

Agente carreador	ORAC	DPPH
	($\mu\text{mol TE/g m.s. suco}$)	($\mu\text{mol TE/g m.s. suco}$)
Maltodextrina 10DE	2376,29 \pm 98,90 ^a	1165,84 \pm 35,29 ^a
Maltodextrina 20DE	2390,46 \pm 99,69 ^a	1101,73 \pm 36,11 ^a
Goma arábica	2408,87 \pm 58,24 ^a	1118,37 \pm 48,02 ^a
Fécula de mandioca	2321,75 \pm 124,87 ^a	1010,87 \pm 41,97 ^b

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre as amostras produzidas com diferentes agentes carreadores ($p \leq 0.05$).

Não foi observada diferença significativa entre as amostras em relação à atividade antioxidante medida pelo método ORAC. No caso das análises feitas pelo método DPPH, apenas a amostra produzida com fécula de mandioca apresentou diferença significativa em relação às demais, da mesma forma que o ocorrido para os polifenóis e as antocianinas.

Os ensaios realizados pelo método ORAC foram realizados em várias repetições, devido à grande variabilidade dos resultados, que, de acordo com Seeram *et al.* (2008), pode ser explicada pela variações internas decorrentes dos gradientes de temperatura nas placas onde são feitas as leituras de fluorescência.

O suco de açaí apresentou atividade antioxidante de $2429,07 \pm 45,56$ $\mu\text{mol TE/g}$ m.s. pelo método ORAC, valor superior ao obtido por Schauss *et al.* (2006) para a atividade antioxidante da polpa de açaí liofilizada (sem filtrar), determinada pelo mesmo método (1027 $\mu\text{mol TE/g}$ m.s.). Embora a filtração cause uma redução do teor de compostos fenólicos por grama de polpa (e, conseqüentemente, na atividade antioxidante), quando a atividade antioxidante é expressa em $\mu\text{mol TE}$ por grama de matéria seca, o valor obtido é mais alto para a polpa filtrada, uma vez que a redução no teor de sólidos é maior que a redução dos compostos fenólicos. Assim, ocorre uma espécie de concentração dos pigmentos por grama de matéria seca, o que explica a diferença entre os resultados obtidos nos dois trabalhos.

Seeram *et al.* (2006) determinaram a capacidade antioxidante de sucos de açaí encontrados no mercado, de três marcas diferentes, e obtiveram um valor médio de $19,5$ $\mu\text{mol TE/ml}$, pelo método ORAC. Considerando que 1 ml seja igual a 1 g de suco e supondo que o suco tenha aproximadamente 10% de sólidos (aproximações apenas para efeito de comparação), este valor corresponde a uma atividade antioxidante de 1950 $\mu\text{mol TE/g}$ m.s., valor próximo ao obtido no presente trabalho.

Wu *et al.* (2004) analisaram a relação entre o valor ORAC e o conteúdo de polifenóis apresentado por vários tipos de alimentos e verificaram que o valor dessa relação variou de 2 até mais de 100 , dependendo do alimento. A maioria das frutas e vegetais apresentou valores em torno de 10 . No presente trabalho, a relação entre o valor ORAC e o teor de polifenóis para o açaí foi um pouco superior ($16,26$), o que indica que o açaí pode conter outras substâncias que contribuam para sua capacidade antioxidante, além dos polifenóis (SCHAUSS *et al.*, 2006; LICHTENTHÄLER *et al.*, 2005).

A atividade antioxidante do suco de açaí calculada pelo método DPPH foi de $1230,43 \pm 59,20$ $\mu\text{mol TE/g}$ m.s., representando uma inibição de aproximadamente 20% do

radical DPPH (calculada pela redução da absorbância da solução de DPPH). Este valor também é similar aos observados por Seeram *et al.* (2008), que verificaram uma inibição do radical livre de 18,3% no suco de açaí.

Os valores de atividade antioxidante obtidos pelo método ORAC foram cerca de duas vezes maiores que os obtidos pelo método DPPH. Tabart *et al.* (2009) avaliaram a atividade antioxidante de vários compostos e também verificaram que, no caso das antocianinas, os valores obtidos pelo primeiro método foram superiores aos obtidos pelo segundo. De acordo com os autores, os resultados obtidos pelo método ORAC têm um significado diferente e representam mais do que apenas o sequestro de radicais livres. Neste ensaio, os radicais livres resultantes da decomposição térmica do AAPH são gerados a uma taxa constante, no decorrer do tempo, de modo que o ORAC é o único método que combina tanto o tempo quanto o grau de inibição, além de apresentar a particularidade de resultar em uma reação completa (enquanto no DPPH, a reação acontece durante um determinado período de tempo).

4.4. CONCLUSÕES

Todas as amostras apresentaram umidades próximas entre si e atividades de água inferiores a 0,3. No entanto, as amostras produzidas com maltodextrina 20DE e com goma arábica apresentaram valores ligeiramente superiores às demais, o que foi atribuído ao seu maior número de ramificações com grupos hidrofílicos. Estas amostras apresentaram também as partículas com o menor diâmetro médio. As partículas produzidas com fécula de mandioca tiveram o maior diâmetro médio e apresentaram formato oval e superfície lisa, ao contrário das demais, que apresentaram formato esférico e superfície rugosa.

As densidades absolutas de todas as amostras apresentaram valores muito próximos uns aos outros, enquanto a densidade aparente das partículas produzidas com fécula de mandioca foi significativamente maior que as demais, implicando em uma maior porosidade intergranular quando este último agente foi utilizado.

Todas as amostras apresentaram um tempo de molhamento relativamente alto, indicando uma propriedade de instantaneidade fraca, devido à presença de partículas muito

finas. A solubilidade das amostras foi bastante alta, com exceção da produzida com fécula de mandioca, que foi pouco solúvel, devido à baixa solubilidade deste agente carreador.

A cianidina-3-rutinosídeo foi a antocianina presente em maior quantidade no suco de açaí desidratado e foi melhor preservada quando a goma arábica foi utilizada com agente carreador. No entanto, considerando-se o teor de antocianinas totais, todos os agentes proporcionaram uma proteção semelhante, com exceção da fécula de mandioca, que resultou em uma menor retenção das antocianinas após o processo de secagem.

As amostras não difeririam significativamente entre si com relação à atividade antioxidante medida pelo método ORAC, enquanto que pelo método DPPH, a inibição provocada pela amostra produzida com fécula de mandioca foi ligeiramente inferior.

4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.O.A.C. **Official Methods of Analysis**. 18th ed. Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, Maryland, 2006.

BARBOSA-CÁNOVAS, G.V.; JULIANO, P. Physical and chemical properties of food powders. In: ONWULATA, C. (Ed.). **Encapsulated and powdered foods**, Boca Raton, Taylor & Francis, 2005, p.39-71.

BE MILLER, J.N.; WHISTLER, R.L. Carbohydrates. In: FENNEMA, O.R. **Food Chemistry**. New York, Marcel Dekker, 1996, p.157-224.

BOULTON, R. The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: A critical review. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.52, n.2, p.67-86, 2001.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v.28, n.1, p.25-31, 1995.

CABELLO, C.; SAITO, I.M. Separação da amilose de fécula de mandioca por precipitação química. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, v. 2, p.57-67, 2006.

- CAI, Y.Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthus* betacyanin pigments. **Journal of Food Science**, v.65, n.6, p.1248-1252, 2000.
- CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P. C.; RAMOS, A. M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.5, n.4, p.420-428, 2005.
- CINQUANTA, L.; DI MATTEO, M.D.; ESTI, M. Physical pre-treatment of plums (*Prunus domestica*). Part 2. Effect on the quality characteristics of different prune cultivars. **Food Chemistry**, v.79, n.2, p.233-238, 2002.
- DACANAL, G.C. **Estudo da granulação de suco de acerola desidratado em leite fluidizado**. Campinas, 2005. 112p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- DE ROSSO, V.V.; HILLEBRAND, S.; MONTILLA, E.C.; BOBBIO, F.O.; WINTERHALTER, P.; MERCADANTE, A.Z. Determination of anthocyanins from acerola (*Malpighia emarginata* DC.) and açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) by HPLC-PDA-MS/MS. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.21, n.4, p.291-299, 2008.
- DIB TAXI, C. M. A. **Suco de camu-camu (*Myrciaria dubia*) microencapsulado obtido através de secagem por atomização**. Campinas, 2001. 166p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- ERSUS, S.; YURDAGEL, U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray dryer. **Journal of Food Engineering**, v.80, n.3, p.805-812, 2007.
- FENNEMA, O.R. Water and ice. In: FENNEMA, O.R. (Ed.). **Food Chemistry**. New York, Marcel Dekker, 1996, p.17-94.
- FRANCO, C.M.L.; DAIÚTO, E.R.; DEMIATE, I.M.; CARVALHO, L.J.C.B.; LEONEL, M.; CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F.; SARMENTO, S.B.S. Produção e uso de amido. In:

Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas. São Paulo, Fundação Cargill, v.1, cap.2, p.21-56, 2002.

GABAS, A.L.; TELIS, V.R.N.; SOBRAL, P.J.A.; TELIS-ROMERO, J. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. **Journal of Food Engineering**, v.82, n.2, p.246-252, 2007.

GALLORI, S.; BILIA, A.R.; BERGONZI, M.C.; BARBOSA, L.R.; VINCIERI, F.F. Polyphenolic constituents of fruit pulp of *Euterpe oleracea* Mart. **Chromatographia**, v.59, n.11-12, p.739-743, 2004.

GEORGE, S.; BRAT, P.; ALTER, P.; AMIOT, M. J. Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, n.5, p.1370-1373, 2005.

GONG, Z.; ZHANG, M.; MUJUMDAR, A.S.; SUM, J. Spray drying and agglomeration of instant bayberry powder. **Drying Technology**, v.26, n.1, p.116-121, 2008.

JENSEN, G.S.; WU, X.; PATTERSON, K.M.; BARNES, J.; CARTER, S.G.; SCHERWITZ, L.; BEAMAN, R.; ENDRES, J.R.; SCHAUSS, A.G. In vitro and in vivo antioxidant and anti-inflammatory capacities of an antioxidant-rich fruit and berry juice blend. Results of a pilot and randomized, double-blinded, placebo-controlled, crossover study. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.56, n.18, p.8326-8333, 2008.

JINAPONG, N.; SUPHANTHARIKA, M.; JAMNONG, P. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v.84, n.2, p.194-205, 2008.

LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.23, n.7, p.579-588, 2007.

LICHTENTHALER, R.; BELANDRINO, R.; MAIA, J.G.; PAPAGIANNPOULOS, M.; FABRICIUS, H.; MARX, F. Total antioxidant scavenging capacities of *Euterpe oleracea* Mart. (açai) fruits. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v.56, n.1, p.53-64, 2005.

LOKSUWAN, J. Characteristics of microencapsulated β -carotene formed by spray drying with modified tapioca starch, native tapioca starch and maltodextrin. **Food Hydrocolloids**, v.21, n.5-6, p.928-935, 2007.

MERTZ, C.; CHEYNIER, V.; GÜNATA, Z.; BRAT, P. Analysis of phenolic compounds in two blackberry species (*Rubus glaucus* and *Rubus adenotrichus*) by high-performance liquid chromatography with diode array detection and electrospray ion trap mass spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, n.21, p.8616-8624, 2007.

MISHRA, S.; RAI, T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. **Food Hydrocolloids**, v.20, n.5, p.557-566, 2006.

O'HAGAN, P.; HASAPIDIS, K.; CODER, A.; HELSING, H.; POKRAJAC, G. Particle size analysis of food powders. In: ONWULATA, C. (Ed.). **Encapsulated and powdered foods**, Boca Raton: Taylor & Francis, 2005, p.215-245.

OU, B.; HAMPSCH-WOODILL, M.; PRIOR, R.L. Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.49, n.10, p.4619-4626, 2001.

PACHECO-PALENCIA, L.A.; HAWKEN, P.; TALCOTT, S.T. Phytochemical, antioxidant and pigment stability of açai (*Euterpe oleracea* Mart.) as affected by clarification, ascorbic acid fortification and storage. **Food Research International**, v.40, n.5, p.620-628, 2007.

PAPADAKIS, S.E.; GARDELI, C.; TZIA, C. Spray drying of raisin juice concentrate. **Drying Technology**, v.24, n.2, p.173-180, 2006.

QUEK, S.Y.; CHOK, N.K.; SWEDLUND, P. The physicochemical properties of spray-dried watermelon powder. **Chemical Engineering and Processing**, v.46, n.5, p.386-392, 2007.

REINECCIUS, G.A. Multiple-core encapsulation: the spray drying of food ingredients. In: VILSTRUP, P. **Microencapsulation of food ingredients**. Surrey, Leatherhead Publishing, 2001, p.151-185.

RIGHETTO, A.M. **Caracterização físico-química e estabilidade de suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização**. Campinas, 2003. 178p. Tese (Doutorado em Ciência da Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

RIGHETTO, A.M.; NETTO, F.M. Effect of encapsulating materials on water sorption, glass transition and stability of juice from immature acerola. **International Journal of Food Properties**, v.8, n.2, p.337-346, 2005.

RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, G.R.; GONZÁLEZ-GARCÍA, R.; GRAJALES-LAGUNES, A.; RUIZ-CABRERA, M.A. Spray-drying of cactus pear juice (*Opuntia streptacantha*): Effect on the physicochemical properties of powder and reconstituted product. **Drying Technology**, v.23, n.4, p.955-973, 2005.

SCHAUSS, A.G.; WU, X.; PRIOR, R.L.; OU, B.; HUANG, D.; OWENS, J.; AGARWAL, A.; JENSEN, G.S.; HART, A.N.; SHANBROM, E. Antioxidant capacity and other bioactivities of the freeze-dried amazonian palm berry, *Euterpe oleracea* Mart. (Acai). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, n.22, p.8604-8610, 2006.

SCHUBERT, H. Instantization of powdered food products. **International Chemical Engineering**, v.33, n.1, p.28-45, 1993.

SEERAM, N.P.; AVIRAM, M.; ZHANG, Y.; HENNING, S.M.; FENG, L.; DREHER, M.; HEBER, D. Comparison of antioxidant potency of commonly consumed polyphenol-rich beverages in the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.56, n.4, p.1415-1422, 2008.

SHAHIDI, F.; HAN, X.D. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.33, n.6, p.501-547, 1993.

TABART, J. ; KEVERS, C.; PINCEMAIL, J. ; DEFRAIGNE, J.O. ; DOMMESA, J. Comparative antioxidant capacities of phenolic compounds measured by various tests. **Food Chemistry**, v.113, n.4, p.1226-1233, 2009.

TAKEITI, C.Y. **Estudo da influência da transição vítrea sobre a instantaneização de maltodextrinas por processo de aglomeração úmida.** Campinas, 2007. 171p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

THIES, C. Microencapsulation: what it is and purpose. In: VILSTRUP, P. **Microencapsulation of food ingredients.** Surrey: Leatherhead Publishing, 2001, p.1-30.

VISSOTTO, F.Z.; MONTENEGRO, F.M.; SANTOS, J.M.; OLIVEIRA, S.J.R. Avaliação da influência dos processos de lecitinização e de aglomeração nas propriedades físicas de achocolatado em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.26, n.3, p.666-671, 2006.

VALDUGA, E.; LIMA, L.; PRADO, R.; PADILHA, F.F.; TREICHEL, H. Extração, secagem por atomização e microencapsulamento de antocianinas do bagaço de uva Isabel (*Vitis labrusca*). **Ciência e Agrotecnologia**, v.32, n.5, p.1568-1574, 2008.

WU, X.; BEECHER, G.R.; HOLDEN, J.M.; HAYTOWITZ, D.B.; GEBHARDT, S.E.; PRIOR, R.L. Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, n.12, p.4026-4037, 2004.

CAPÍTULO 5 : ISOTERMAS DE SORÇÃO E TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DO SUCO DE AÇAÍ EM PÓ PRODUZIDO POR *SPRAY DRYING* COM DIFERENTES AGENTES CARREADORES

RESUMO

Neste capítulo, avaliou-se a estabilidade do suco de açaí em pó produzido com diferentes agentes carreadores, quando exposto a diferentes umidades relativas, através da construção de isotermas de sorção e da determinação da temperatura de transição vítrea. As amostras foram produzidas por *spray drying*, utilizando como agentes carreadores maltodextrina 10DE, maltodextrina 20DE, goma arábica e fécula de mandioca. As isotermas de sorção foram construídas de acordo com o método gravimétrico estático e a temperatura de transição vítrea das amostras acondicionadas em várias umidades relativas foi determinada por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os resultados experimentais de adsorção de água foram ajustados a diversos modelos da literatura e todos apresentaram bom ajuste aos dados experimentais. Os pós produzidos com maltodextrina 20DE e goma arábica foram os que apresentaram a maior adsorção de água, seguidos pelos produzidos com maltodextrina 10DE e com fécula de mandioca, respectivamente. Em relação à temperatura de transição vítrea, o modelo de Gordon-Taylor foi utilizado para predizer o efeito plasticizante da água sobre esta propriedade, apresentando um bom ajuste aos dados. Tanto a atividade de água quanto a temperatura de transição vítrea foram usadas para determinar as condições críticas de estocagem, nas quais os pós não estão susceptíveis a alterações indesejáveis, como colapso, pegajosidade e *caking*.

5.1. INTRODUÇÃO

Há muitos anos, a atividade de água tem sido considerada mais importante do que a quantidade total de água em um alimento, no que diz respeito à sua qualidade e estabilidade. As isotermas de sorção são ferramentas termodinâmicas importantes para se prever as interações entre a água e os demais componentes dos alimentos. Descrevem a relação entre a atividade de água (a_w) e a umidade de equilíbrio de um material e fornecem informações bastante úteis para operações relacionadas ao processamento de alimentos, tais como secagem, embalagem e armazenamento, uma vez que são usadas no cálculo do tempo de secagem, na seleção de embalagens, na modelagem de mudanças na umidade do produto durante a estocagem e nos estudos de *shelf life*, muito importantes no caso de produtos em pó (LOMAURO, BAKSHI e LABUZA, 1985).

Vários autores vêm combinando os conceitos relacionados à atividade de água com aqueles relacionados à transição vítrea (T_g), a fim de avaliar a estabilidade dos alimentos, fornecendo uma aproximação mais completa para o papel da água nos mesmos (SABLANI *et al.*, 2004; SHRESTHA *et al.*, 2007a; SYMALADEVI *et al.*, 2009). A temperatura de transição vítrea é definida como a temperatura na qual um sistema amorfo passa do estado vítreo para o estado “borrachento” (ROOS, 1995). Teoricamente, no estado vítreo, a mobilidade molecular é tão baixa, devido à alta viscosidade da matriz (cerca de 10^{12} Pa.s), que não permite a ocorrência de reações controladas pela difusão. No entanto, alguns autores observaram a ocorrência deste tipo de reação, como por exemplo a reação de Maillard, em materiais no estado vítreo (SCHEBOR *et al.*, 1999; MIAO e ROOS, 2004). À medida que a temperatura aumenta para um valor acima da T_g , várias mudanças ocorrem no produto, tais como o aumento do volume livre, do calor específico e da expansão térmica e o decréscimo da viscosidade (RAHMAN, 2006). Estes fatores controlam transformações estruturais dependentes do tempo, como colapso, pegajosidade e cristalização, durante o processamento e a estocagem dos alimentos.

A secagem por atomização (*spray drying*) é um processo que resulta em produtos de boa qualidade, com baixa atividade de água e fácil transporte e armazenamento, e tem sido bastante utilizada na produção de sucos de fruta em pó (QUEK, CHOK E SWEDLUND, 2007; CANO-CHAUCA *et al.*, 2005; ABADIO *et al.*, 2004; DIB TAXI *et al.*, 2003). No

entanto, estes pós podem apresentar alguns problemas em suas propriedades, tais como alta pegajosidade e higroscopicidade, devido à presença de açúcares e ácidos de baixo peso molecular, que têm uma baixa temperatura de transição vítrea (BHANDARI, *et al.*, 1993). Sendo assim, podem ficar aderidos à parede da câmara de secagem, resultando em um baixo rendimento e em alguns problemas operacionais. Uma alternativa bastante usada para secar este tipo de produto tem sido a adição de agentes carreadores com alto peso molecular, como polímeros e gomas, ao produto a ser atomizado, a fim de aumentar sua temperatura de transição vítrea e assim, diminuir a ocorrência dos problemas citados (BHANDARI e HOWES, 1999; TRUONG, BHANDARI e HOWES, 2005a; SHRESTHA *et al.*, 2007b).

As maltodextrinas e a goma arábica têm sido os agentes carreadores mais comuns usados na secagem de sucos de frutas (GABAS *et al.*, 2007; RIGHETTO e NETTO, 2005; CANO-CHAUCA *et al.*, 2005). Ambas apresentam alta solubilidade e baixa viscosidade em solução, características bastante importantes no processo de secagem por atomização. A fécula de mandioca também é um material que recentemente vem sendo usado como veículo na secagem de alguns produtos, apresentando alto peso molecular, o que também contribui para a redução da temperatura de transição vítrea do produto.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção de água e a temperatura de transição vítrea do suco de açaí em pó produzido por *spray drying* com diferentes agentes carreadores, bem como modelar a dependência destas propriedades em relação à umidade relativa do ambiente. Com base nas isotermas de sorção e nas temperaturas de transição vítrea obtidas, foram determinadas as condições críticas de estocagem para os pós produzidos com maltodextrina 10DE, maltodextrina 20DE, goma arábica e fécula de mandioca.

5.2. MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1. Material

5.2.1.1. Matéria-prima

Como matéria-prima, foi utilizada polpa de açaí média adquirida da empresa Palamaz Ind. e Com. Ltda. (Belém, Brasil). A polpa foi armazenada em uma câmara frigorífica a -18°C , sendo descongelada de acordo com a quantidade necessária para cada ensaio.

5.2.1.2. Agentes carreadores

Os agentes carreadores utilizados foram: maltodextrina *MOR-REX 1910*[®] ($9 \leq \text{DE} \leq 12$, aqui considerada como 10DE), da Corn Products (Mogi-Guaçu, Brasil), maltodextrina *MOR-REX 1920*[®] ($17 \leq \text{DE} \leq 19,9$, aqui considerada como 20DE), da Corn Products (Mogi-Guaçu, Brasil), goma arábica *Instantgum BA*[®], da Colloïdes Naturels Brasil (São Paulo, Brasil) e fécula de mandioca *Tapioca Starch*[®], da National Starch and Chemical Company (São Paulo, Brasil).

5.2.2. Métodos

5.2.2.1. Preparo das amostras

Inicialmente, a polpa de açaí foi descongelada e filtrada a vácuo em papel de filtro Qualy[®] (J Prolab, São José dos Pinhais, Brazil), utilizando-se um funil de Büchner. Este procedimento foi realizado com a finalidade de eliminar os sólidos em suspensão (facilitando a passagem pelo bico atomizador) e reduzir o teor de lipídeos, diminuindo, assim, os riscos de oxidação do produto. Além disso, o teor de antocianinas por g de massa seca aumentou consideravelmente (Tabela 3.3, Capítulo 3).

Posteriormente, o agente carreador foi adicionado ao filtrado obtido, em uma concentração de 6%, até a completa dissolução.

A secagem por atomização foi realizada em um mini *spray dryer* – Lab Plant, modelo SD-05 (Huddersfield, U.K.), com bico injetor de 1,5mm de diâmetro, fluxo de ar de

73m³/h e pressão do ar de 0,6bar. A vazão mássica de alimentação utilizada foi de 15g/min e as temperaturas do ar de entrada e de saída foram de 140±2°C e 78±2°C, respectivamente.

5.2.2.2. Isotermas de sorção

As umidades de equilíbrio das amostras em pó foram determinadas pelo método gravimétrico estático (LABUZA, 1984), utilizando-se soluções salinas saturadas em água destilada, para uma determinada faixa de umidade relativa, de acordo com a Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Valores de a_w relacionados às soluções salinas saturadas a 25°C.

Sal	a_w
LiCl	0,112
CH ₃ COOK	0,226
MgCl ₂	0,328
K ₂ CO ₃	0,432
Mg(NO ₃) ₂	0,529
KI	0,689
NaCl	0,753
KCl	0,843

Fonte: GREENSPAN (1977).

As amostras foram colocadas em cadinhos de plástico e, em seguida, armazenadas em potes herméticos com as respectivas soluções salinas para cada valor de umidade relativa desejada, a 25°C. As amostras foram pesadas em balança analítica em intervalos regulares de tempo, até atingirem o equilíbrio (cerca de 4 semanas). Depois de atingido o equilíbrio, a umidade de equilíbrio das amostras foi calculada somando-se a quantidade de água adsorvida ao teor de umidade inicial de cada amostra (determinado no Capítulo 4).

Os dados experimentais obtidos foram ajustados pelos seguintes modelos encontrados na literatura para isotermas de sorção: GAB, BET, Halsey, Oswin e Henderson (apresentados no item 2.5.2). Os parâmetros destes modelos foram determinados através de uma análise de regressão não linear dos dados experimentais, realizada com o auxílio da ferramenta Solver do *software* Microsoft Excel (Microsoft, Redmond, EUA). Os critérios

de escolha dos melhores ajustes foram o coeficiente de determinação (R^2) e o módulo do desvio relativo médio (DR), calculado de acordo com a Equação 5.1.

$$DR = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|V_E - V_P|}{V_E} \quad (5.1)$$

Onde: V_E = valor experimental;

V_P = valor predito pelo modelo.

5.2.2.3. Temperatura de transição vítrea

Para a determinação da temperatura de transição vítrea, as amostras foram colocadas em cápsulas de alumínio (20 μ l) e acondicionadas em potes herméticos contendo as soluções salinas descritas no item 5.2.2.2, a 25°C. Após atingirem o equilíbrio, as cápsulas foram hermeticamente fechadas, pesadas e então submetidas a análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

A análise dos pós estocados em umidades relativas de até 43,2% foi realizada em um calorímetro Perkin Elmer DSC 7 (Perkin Elmer, Norwalk, EUA), disponível no Laboratório de Análises Físico-químicas (CIRAD – Montpellier, França), utilizando água glicolada como líquido de resfriamento e operando com gás nitrogênio como gás de purga, com vazão constante de 25ml/min. A calibração do equipamento foi realizada com índio ($T_{\text{fusão}} = 156,6^\circ\text{C}$). Para estes ensaios, 12–15 mg de amostra foram resfriadas a 0°C, mantidas nesta temperatura por 3 minutos e em seguida aquecidas até 120°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Dependendo do conteúdo de umidade de cada amostra, diferentes temperaturas iniciais e finais foram utilizadas. Este aquecimento foi realizado duas vezes para cada amostra, uma vez que o segundo aquecimento reduz a entalpia de relaxação do pó amorfo, que pode aparecer no primeiro aquecimento, aumentando assim a precisão da medida da T_g nos termogramas obtidos. As análises foram realizadas em triplicata e a temperatura de transição vítrea foi calculada com o auxílio do *software* Pyris 1 (Perkin Elmer, Norwalk, EUA).

No entanto, o sistema de resfriamento do equipamento descrito acima operava com uma temperatura inferior limite de 0°C, não sendo possível realizar análises que necessitassem de temperaturas menores que esta. Dessa forma, a análise das amostras acondicionadas em atividades de água maiores teve que ser realizada em outro calorímetro. Sendo assim, os pós estocados em umidades relativas iguais ou superiores a 52,9% foram analisados em um calorímetro TA-MDSC-2920 (TA Instruments, New Castle, EUA), disponível no Laboratório de Engenharia de Processos (Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP), com resfriamento controlado por um resfriador mecânico RCS (Refrigerated Cooling Accessory), operando com gás nitrogênio e utilizando hélio como gás de purga, com vazão constante de 25ml/min. A calibração do equipamento foi feita com índio e uma verificação com azobenzol ($T_{\text{fusão}} = 68,0^{\circ}\text{C}$) foi realizada. Nestes ensaios, 4–5 mg de amostra foram resfriadas a -70°C , mantidas nesta temperatura por 3 minutos e em seguida aquecidas até 100°C , a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Este aquecimento também foi realizado duas vezes para cada amostra e, dependendo do conteúdo de umidade de cada amostra, diferentes temperaturas iniciais e finais foram utilizadas. As análises foram realizadas em triplicata e a temperatura de transição vítrea foi calculada com o auxílio do *software* Universal Analysis 2.6 (TA Instruments, New Castle, USA).

O efeito plasticizante da água sobre a temperatura de transição vítrea foi descrito pelo modelo de Gordon-Taylor (GORDON e TAYLOR, 1952).

A temperatura de transição vítrea da água foi considerada igual a -135°C (JOHARI, HALLBRUCKER e MAYER, 1987). Os parâmetros do modelo foram estimados utilizando-se a ferramenta Solver do *software* Microsoft Excel (Microsoft, Redmond, EUA). Os critérios de escolha dos melhores ajustes foram o coeficiente de determinação (R^2) e o módulo do desvio relativo médio (DR) (Equação 5.1).

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. Isotermas de sorção

Os resultados experimentais da umidade de equilíbrio obtidos a 25°C, para as amostras produzidas com diferentes agentes carreadores, armazenadas em 8 soluções salinas saturadas com diferentes atividades de água, estão mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Valores experimentais de umidade de equilíbrio a 25°C, para as amostras produzidas com diferentes tipos de agentes carreadores.

a_w	Umidade de Equilíbrio, X_e (g/g matéria seca)			
	MD10	MD20	GA	FM
0,112	0,0142 ± 0,0003	0,0171 ± 0,0004	0,0167 ± 0,0003	0,0068 ± 0,0001
0,226	0,0370 ± 0,0019	0,0332 ± 0,0017	0,0429 ± 0,0004	0,0328 ± 0,0020
0,328	0,0390 ± 0,0003	0,0362 ± 0,0020	0,0418 ± 0,0017	0,0340 ± 0,0002
0,432	0,0482 ± 0,0012	0,0553 ± 0,0017	0,0627 ± 0,0011	0,0470 ± 0,0006
0,529	0,0715 ± 0,0005	0,0775 ± 0,0008	0,0822 ± 0,0011	0,0581 ± 0,0019
0,689	0,1305 ± 0,0005	0,1501 ± 0,0010	0,1505 ± 0,0007	0,0907 ± 0,0004
0,753	0,1604 ± 0,0023	0,1969 ± 0,0003	0,1974 ± 0,0019	0,1180 ± 0,0003
0,843	0,2447 ± 0,0057	0,3221 ± 0,0032	0,3145 ± 0,0033	0,1850 ± 0,0041

MD10 = Maltodextrina 10DE; MD20 = Maltodextrina 20DE; GA = Goma arábica; FM = Fécula de mandioca.

Os dados experimentais das isotermas de sorção para a polpa de açaí em pó produzida com diferentes agentes carreadores foram ajustados por diversos modelos da literatura. Os parâmetros estimados por cada modelo estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Parâmetros de ajuste das isotermas de sorção do suco de açaí em pó produzido com diferentes agentes carreadores.

Modelo	Parâmetros	Agentes carreadores			
		MD10	MD20	GA	FM
GAB	X_m	0,050	0,063	0,053	0,032
	C_{GAB}	2,83	1,51	3,07	5,75
	K_{GAB}	0,962	0,981	0,996	0,986
	R^2	0,996	0,999	0,997	0,995
	DR (%)	6,29	9,05	6,08	14,73
BET	X_m	0,045	0,058	0,054	0,031
	C_{BET}	3,45	1,67	2,96	6,33
	N	21,47	27,45	31,41	28,03
	R^2	0,997	0,999	0,998	0,995
	DR (%)	6,58	8,60	6,08	15,46
Halsey	A	0,038	0,060	0,054	0,026
	B	1,080	0,935	1,001	1,119
	R^2	0,994	0,997	0,997	0,993
	DR (%)	10,63	8,19	9,40	11,44
Oswin	C	0,0697	0,0735	0,0796	0,0545
	D	0,7472	0,8783	0,8135	0,7144
	R^2	0,997	0,999	0,997	0,992
	DR (%)	6,55	5,38	7,25	7,93
Henderson	k_H	5,85	3,97	4,38	8,20
	n_H	0,801	0,658	0,722	0,854
	R^2	0,991	0,995	0,989	0,978
	DR (%)	9,53	10,03	10,55	9,98
Peleg	K_A	0,093	0,107	0,115	0,101
	K_B	0,396	0,621	0,604	0,386
	n_A	0,76	0,89	0,79	0,92
	n_B	5,25	5,85	6,10	8,00
	R^2	0,998	0,999	0,999	0,996
	DR (%)	7,38	4,30	6,61	12,25

MD10 = Maltodextrina 10DE; MD20 = Maltodextrina 20DE; GA = Goma arábica; FM = Fécula de mandioca.

Onde: X_e é a umidade de equilíbrio (g água/g sólidos secos), X_m é a umidade na monocamada molecular (g água/g sólidos secos), N é o número de camadas moleculares, C_{BET} , C_{GAB} , K_{GAB} , A , B , C , D , k_H , n_H , K_A , K_B , n_A e n_B são constantes.

De acordo com a Tabela 5.3, todos os modelos apresentaram um ótimo ajuste aos dados experimentais de umidade de equilíbrio, com valores de R^2 próximos de 1 e valores de desvio relativo médio em geral inferiores a 10% (com exceção das amostras produzidas com fécula de mandioca, que apresentaram desvios ligeiramente maiores). Os modelos de GAB e BET são os mais utilizados na literatura, uma vez que apresentam um significado físico relacionado ao processo de adsorção. Neste trabalho, os dois modelos (BET e GAB) apresentaram valores de R^2 e desvio relativo médio muito semelhantes entre si. Como os valores de R^2 calculados pelo modelo de BET foram ligeiramente maiores (para a maltodextrina 10DE e a goma arábica) e o desvio relativo médio foi menor (para a maltodextrina 20DE), e levando em consideração sua boa fundamentação teórica, este modelo foi utilizado para representar as isotermas de sorção do suco de açaí em pó (Figura 5.1).

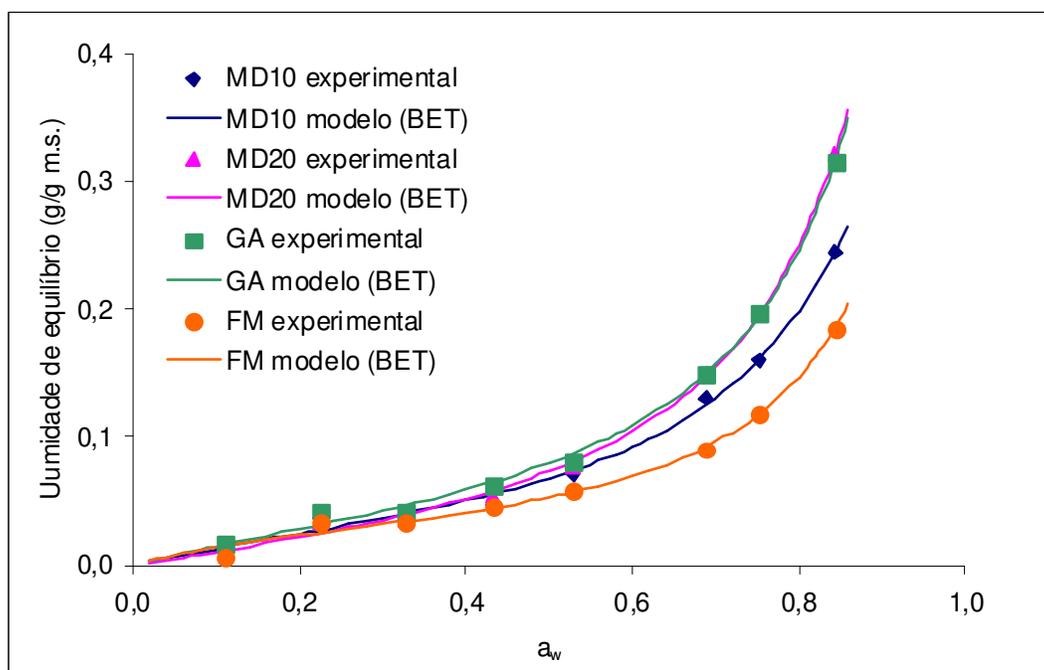


Figura 5.1. Isotermas de sorção do suco de açaí em pó produzido com diferentes agentes carreadores, ajustadas pelo modelo de BET.

As curvas obtidas apresentaram formato tipo III, de acordo com a classificação de Brunauer (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938). Este tipo de curva também foi

observado por Dib Taxi (2001) em suco de camu-camu microencapsulado com maltodextrina e goma arábica, por Nogueira (2002) em extrato de inulina de chicória em pó puro ou microencapsulado com amido hidrolisado e amido modificado, por Gabas *et al.* (2007) em polpa de abacaxi adicionada de maltodextrina ou goma arábica e seca a vácuo, e Wang, Zhang e Chen (2008) em *gooseberry* liofilizada.

O valor de X_m (umidade na monocamada) calculado pelos modelos de BET e GAB é de particular interesse, uma vez que indica a quantidade de água que está fortemente adsorvida aos sítios específicos na superfície do alimento, e é considerado como o valor ótimo para assegurar sua estabilidade (FENNEMA, 1996). Os valores de X_m obtidos para o suco de açaí em pó variaram de 3,1 a 5,8% de acordo com o modelo de BET, e de 3,2 a 6,3%, de acordo com o modelo de GAB, valores semelhantes aos reportados por Righetto e Netto (2005) para acerola seca por atomização e Moraga, Martínez-Navarrete e Chiralt (2006) para kiwi liofilizado. Silva, Silva e Pena (2008) construíram isotermas de sorção para o açaí em pó comercial produzido por *spray drying* sem adição de coadjuvantes e obtiveram um valor de umidade na monocamada igual a 7,7%, a 25°C.

Pérez-Alonso *et al.* (2006) construíram isotermas de sorção para maltodextrina 10DE e goma arábica e também obtiveram menores valores de X_m para a maltodextrina (6,96-7,35%) do que para a goma arábica (8,11-11,0%), em temperaturas de 25, 35 e 40°C. Os autores atribuíram esses resultados a uma combinação de fatores, tais como a conformação e topologia da molécula e os sítios hidrofílicos/hidrofóbicos adsorvidos em sua interface.

De acordo com a Figura 5.1, verifica-se que para atividades de água de até 0,532, o aumento da umidade de equilíbrio foi pequeno, quando comparado às umidades atingidas em atividades de água maiores, o que também foi observado por Righetto e Netto (2005) e por Gabas *et al.* (2007). Nessa última região, a água exerce uma forte influência sobre a estabilidade do pó, uma vez que, estando na forma de moléculas livres, pode dissolver componentes, resultando em uma aceleração de reações indesejáveis.

Conforme pode ser também observado na Figura 5.1, a amostra produzida com fécula de mandioca foi a que apresentou a menor higroscopicidade, seguida pela

maltodextrina 10DE. As amostras produzidas com maltodextrina 20DE e com goma arábica apresentaram higroscopiedades semelhantes entre e si e superiores às outras duas. Essa diferença na adsorção de água pode ser explicada pela estrutura química de cada agente. A maltodextrina 20DE e a goma arábica apresentam um grande número de ramificações com grupos hidrofílicos em sua estrutura e, portanto, podem adsorver água facilmente do ambiente. A maltodextrina 10DE é menos hidrolisada, apresentando menos grupos hidrofílicos e, conseqüentemente, adsorvendo menos água. A fécula de mandioca é um amido nativo (não hidrolisado), o que explica sua menor higroscopiedade.

Cai e Corke (2000) e Ersus e Yurdagel (2007), trabalhando com microencapsulação de betacianinas e antocianinas, respectivamente, utilizando maltodextrinas com DEs diferentes, também verificaram um aumento da higroscopiedade com o aumento da DE. Os autores atribuíram este aumento na higroscopiedade ao menor peso molecular das maltodextrinas com DE mais alto, que contêm cadeias mais curtas e, portanto, grupos mais hidrofílicos. Righetto e Netto (2005) e Gabas *et al.* (2007), trabalhando com secagem de suco de acerola e polpa de abacaxi, respectivamente, utilizando maltodextrina 20DE e goma arábica, também obtiveram isoterms de sorção muito semelhantes (higroscopiedades muito próximas) para os pós produzidos com estes dois agentes carreadores.

A diferença na adsorção de água também pode estar relacionada ao tamanho das partículas produzidas com cada agente carreador. Quanto maior o tamanho das partículas, menor é a área de superfície exposta e, conseqüentemente, menor a adsorção de água do ambiente. Isso explica a maior adsorção de água apresentada pelas amostras produzidas com maltodextrina 20DE e goma arábica (que tiveram o menor diâmetro médio) e a menor higroscopiedade apresentada pelas partículas produzidas com fécula de mandioca (maior diâmetro médio).

Algumas mudanças nas características físicas dos pós armazenados em diferentes umidades relativas foram observadas (Figura 5.2). Quando armazenadas sob umidades relativas de até 43% (K_2CO_3), as partículas permaneceram na forma de um pó solto, para todos os agentes carreadores utilizados. Em uma umidade relativa de 53% ($Mg(NO_3)_2$), as partículas começaram a apresentar a formação de aglomerados que não se soltavam mais

com tanta facilidade. Nos ambientes com umidade relativa mais elevada, as transformações físicas foram mais evidentes. Em umidades relativas superiores a 69% (KI), as amostras produzidas com as maltodextrinas e com a goma arábica, apresentaram a formação de aglomerados muito duros e escuros, parecendo um “sólido”, resultado da compactação. A 75% de umidade relativa (NaCl), essas amostras ficaram sólidas e muito escuras. Quando armazenadas na umidade relativa mais alta (84%), as amostras produzidas com maltodextrina 20DE e goma arábica ficaram com a aparência de um “líquido muito pegajoso”. A amostra produzida com fécula de mandioca apresentou partículas semelhantes àquelas armazenadas a 53%, observando-se o escurecimento e o aumento da aglomeração, com o aumento da umidade relativa.

De acordo com Aguilera, Del Valle e Karel (1995), o *caking* é um fenômeno danoso no qual um pó totalmente solto é transformado em torrões, formando em seguida um aglomerado sólido, e finalmente um material adesivo, resultando em perda de funcionalidade e redução da qualidade. A formação de pontes é o estágio inicial do *caking*, e ocorre como o resultado da deformação da superfície, estabelecendo-se pontos de contato entre as partículas, sem uma diminuição mensurável da porosidade. Segundo os autores, no início do *caking*, essas pequenas pontes entre as partículas podem ser desintegradas com uma leve agitação. O estágio seguinte é aglomeração, que envolve uma consolidação irreversível das pontes, mas a porosidade do sistema é mantida, resultando em grupos de partículas com integridade estrutural. A compactação é um estágio ainda mais avançado e está associada a uma perda pronunciada da integridade do sistema, como resultado do espessamento das pontes interpartículas devido à redução dos espaços entre as partículas e à deformação dos agrupamentos sob pressão. No estágio final do *caking*, as pontes desaparecem, como resultado da liquefação da amostra, devido ao alto conteúdo de umidade, acarretando em uma solubilização das frações de baixo peso molecular.

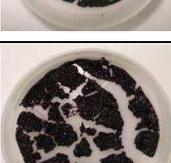
Sais	Amostras			
	MD10	MD20	GA	FM
LiCl $a_w = 0,112$				
CH ₃ COOK $a_w = 0,226$				
MgCl ₂ $a_w = 0,328$				
K ₂ CO ₃ $a_w = 0,432$				
Mg(NO ₃) ₂ $a_w = 0,529$				
KI $a_w = 0,689$				
NaCl $a_w = 0,753$				
KCl $a_w = 0,843$				

Figura 5.2. Amostras produzidas com diferentes agentes carreadores, armazenadas em diferentes umidades relativas, a 25°C.

5.3.2. Temperatura de transição vítrea

Conforme explicado no item 5.2.2.3, os pós estocados em umidades relativas de até 43,2% foram analisados em um calorímetro Perkin Elmer DSC 7 (Perkin Elmer, Norwalk, EUA), enquanto os estocados em umidades relativas iguais ou superiores a 52,9% foram analisados em um calorímetro TA-MDSC-2920 (TA Instruments, New Castle, EUA). Algumas amostras foram analisadas em ambos os equipamentos, para se verificar a repetibilidade dos resultados, e a diferença entre os valores de T_g obtidos nos dois calorímetros foi inferior a 10%.

As Figuras 5.3 e 5.4 representam exemplos de termogramas típicos obtidos nos calorímetros Perkin Elmer DSC 7 e TA-MDSC-2920, respectivamente, para a amostra produzida com fécula de mandioca e armazenada em umidade relativa de 32,8%. Em geral, os termogramas apresentaram a transição de segunda ordem característica que produz uma mudança na linha do fluxo de calor, na temperatura de transição de fase. A T_g foi considerada como o ponto médio da transição vítrea. A diferença na direção da transição nos termogramas é devida à configuração dos equipamentos – no caso do Perkin Elmer, os eventos endotérmicos caracterizavam-se por um aumento no fluxo de calor (“Endo Up”), enquanto no TA-MDSC-2920, o aumento no fluxo de calor caracterizava um evento exotérmico (“Exo Up”).

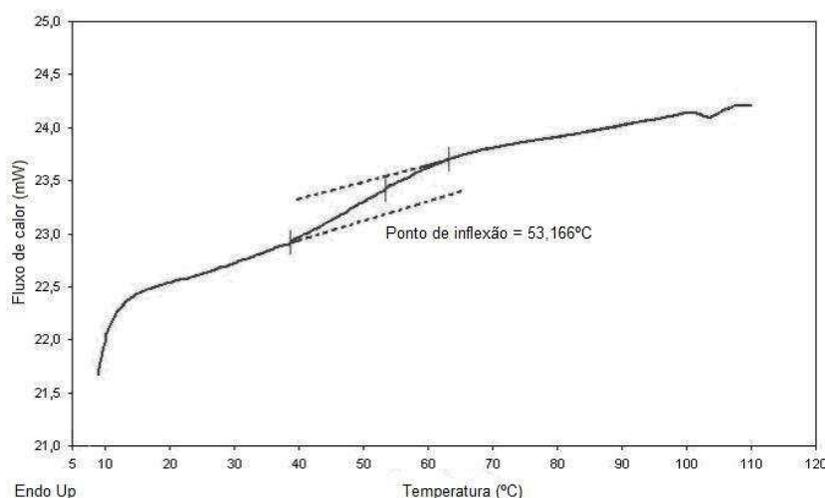


Figura 5.3. Termograma obtido no calorímetro Perkin Elmer DSC 7, para a amostra produzida com fécula de mandioca, armazenada em umidade relativa de 32,8%.

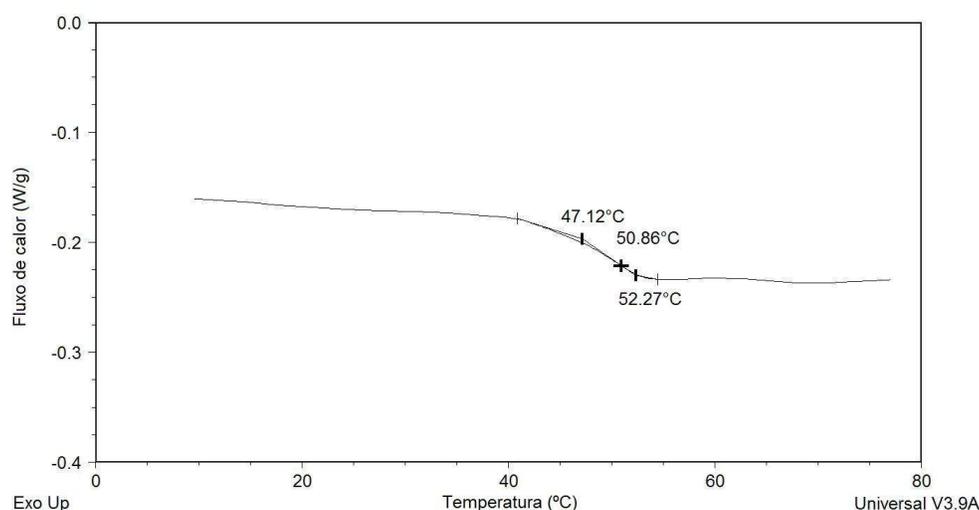


Figura 5.4. Termograma obtido no calorímetro TA-MDSC-2920, para a amostra produzida com fécula de mandioca, armazenada em umidade relativa de 32,8%.

As temperaturas de transição vítrea obtidas para as amostras armazenadas em diferentes atividades de água estão apresentadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Temperatura de transição vítrea dos pós produzidos com diferentes agentes carreadores, armazenados em diferentes atividades de água.

a_w	Temperatura de transição vítrea, T_g (°C)			
	MD10	MD20	GA	FM
0,112	70,20 ± 3,06	64,20 ± 0,24	74,37 ± 0,34	73,95 ± 0,25
0,226	61,53 ± 0,22	57,20 ± 0,31	63,62 ± 0,83	62,26 ± 1,69
0,328	60,31 ± 2,71	53,37 ± 0,23	60,87 ± 1,01	52,20 ± 2,31
0,432	51,79 ± 2,24	43,45 ± 2,42	45,46 ± 2,72	40,59 ± 0,20
0,529	40,70 ± 3,31	32,95 ± 3,65	40,30 ± 0,21	31,33 ± 1,63
0,689	5,35 ± 0,93	3,63 ± 0,82	6,11 ± 0,97	6,44 ± 0,23
0,753	-14,15 ± 2,75	-28,85 ± 1,17	-14,21 ± 0,93	-15,58 ± 1,96
0,843	-54,59 ± 1,22	-61,93 ± 0,45	-56,32 ± 1,08	-56,62 ± 0,63

MD10 = Maltodextrina 10DE; MD20 = Maltodextrina 20DE; GA = Goma arábica; FM = Fécula de mandioca.

Os valores de T_g obtidos para o suco de açaí em pó estão na mesma faixa dos obtidos por Silva, Sobral e Kieckbusch *et al.* (2006) para polpa de camu-camu adicionada de maltodextrina 20DE e liofilizada. Os autores observaram menores valores de T_g para a polpa liofilizada sem maltodextrina, confirmando a eficiência da adição de um agente carreador na melhora da qualidade e estabilidade do pó. Righetto e Netto (2005) obtiveram valores menores de T_g para o suco de acerola seco por atomização com maltodextrina 20DE e goma arábica, em comparação ao suco de açaí, o que pode ser atribuído ao maior teor de açúcares e ácidos presentes na acerola, ou à menor proporção de sólidos da fruta : sólidos adicionados utilizada nesse caso. As autoras também observaram temperaturas de transição vítrea mais altas para a amostra produzida com goma arábica, em relação à produzida com maltodextrina 20DE, o que está de acordo com os resultados obtidos para o suco de açaí.

As partículas produzidas com maltodextrina 10DE apresentaram temperaturas de transição vítrea superiores às produzidas com maltodextrina 20DE, o que está relacionado com o menor peso molecular deste último agente. De acordo com Roos, Karel e Kokini (1996), a temperatura de transição vítrea das maltodextrinas está relacionada ao seu peso molecular, de forma que as maltodextrinas com menor DE (que têm um menor grau de hidrólise e maior peso molecular) são as que apresentam as maiores T_g 's.

Era esperado que as amostras produzidas com fécula de mandioca apresentassem T_g 's mais altas do que aquelas produzidas com maltodextrinas, uma vez que a fécula é um amido nativo com alto peso molecular. No entanto, os valores obtidos quando este agente foi usado foram similares ou até mesmo menores do que os obtidos para os outros pós. Isso pode ser atribuído à baixa solubilidade da fécula de mandioca à temperatura ambiente. Conforme discutido no item 4.3.3, quando este agente foi adicionado ao suco, não ocorreu sua dissolução, e uma pequena quantidade ficou precipitada dentro da mangueira do *spray dryer*, durante o processo de secagem. Sendo assim, o conteúdo de fécula de mandioca presente no produto final não foi o mesmo do que para as maltodextrinas e a goma arábica, que foram totalmente solúveis. Como a quantidade de agente foi menor, o conteúdo de sólidos proveniente do suco foi mais elevado, o que explica os valores de T_g obtidos, inferiores ao esperado.

De acordo com a Tabela 5.4, a temperatura de transição vítrea diminuiu com o aumento da umidade das amostras, confirmando o efeito plasticizante da água. Este mesmo comportamento foi observado por vários autores, trabalhando com diversas frutas, como tomate (Goula *et al.*, 2008), *gooseberry* (Wang, Zhang e Chen, 2008), kiwi (Moraga, Martínez-Navarrete e Chiralt, 2006), morango (Moraga, Martínez-Navarrete e Chiralt, 2004) e abacaxi (Telis e Sobral, 2001).

Os dados experimentais de T_g foram ajustados pelo modelo de Gordon-Taylor, apresentando elevados valores de R^2 e pequeno desvio relativo médio (DR). Os parâmetros estimados por este modelo estão apresentados na Tabela 5.5 e as curvas obtidas estão apresentadas na Figura 5.5.

Tabela 5.5. Parâmetros de ajuste do modelo de Gordon-Taylor, para o suco de açaí em pó produzido com diferentes agentes carreadores.

Parâmetros	Agentes carreadores			
	MD10	MD20	GA	FM
T_{gs} (°C)	93,99	79,12	88,29	96,72
k_{GT}	4,60	3,75	3,56	6,87
R^2	0,978	0,987	0,993	0,974
DR (%)	1,83	1,49	1,32	1,89

MD10 = Maltodextrina 10DE; MD20 = Maltodextrina 20DE; GA = Goma arábica; FM = Fécula de mandioca.

De acordo com a Tabela 5.5, os valores de T_{gs} variaram de 79 a 97°C. A amostra produzida com maltodextrina 20DE apresentou o menor valor de T_{gs} , enquanto a produzida com fécula de mandioca apresentou o maior valor. Em relação ao parâmetro k_{GT} , os valores obtidos pelo modelo de Gordon-Taylor ficaram entre 3,56 e 6,87, semelhantes aos obtidos para tomate, camu-camu, kiwi, alho e algumas *berries* (GOULA *et al.*, 2008; SILVA, SOBRAL e KIECKBUSCH, 2006; MORAGA, MARTÍNEZ-NAVARRETE e CHIRALT, 2006; RAHMAN *et al.*, 2005; KHALLOUFI, EL-MASLOUHI e RATTI, 2000). De acordo com Gordon e Taylor (1952), este parâmetro controla o grau de curvatura da dependência

da T_g em relação ao conteúdo de água (em um sistema binário) e pode ser relacionado à força de interação entre os componentes do sistema.

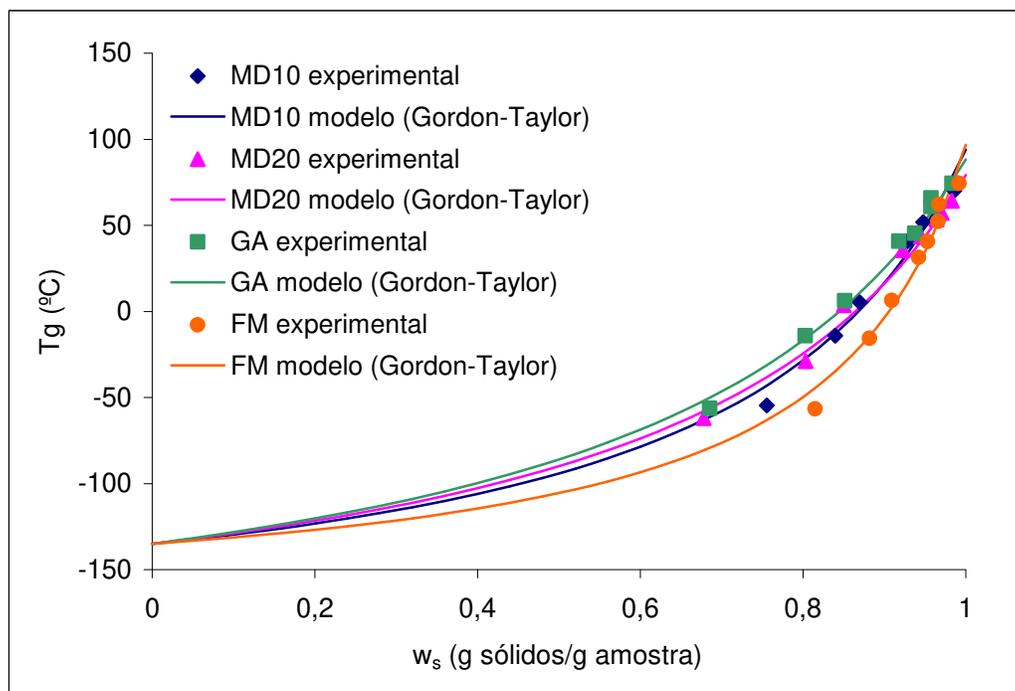


Figura 5.5. Temperatura de transição vítrea em função do conteúdo de sólidos, para o suco de açaí em pó produzido com diferentes agentes carreadores.

Os valores de T_{gs} obtidos podem explicar a dificuldade em secar o suco de açaí puro (sem a adição de um agente carreador). Alguns trabalhos têm demonstrado que a adição de agentes carreadores como maltodextrina e goma arábica leva a um considerável aumento no valor de T_{gs} . Silva, Sobral e Kieckbusch (2006) verificaram um aumento na T_{gs} do camu-camu liofilizado, de 74,59°C (polpa pura) para 125,45°C, quando 30% de maltodextrina 20DE foi adicionada. Kurozawa, Park e Hubinger (2009) obtiveram um valor de T_{gs} de 44,43°C para o hidrolisado proteico de peito de frango seco em *spray dryer* sem nenhum agente carreador, enquanto que a adição de 10% de maltodextrina 10DE ou de goma arábica levou a valores de T_{gs} de 91,90 e 94,70°C, respectivamente. Portanto, o suco de açaí seco em *spray dryer* provavelmente apresenta uma temperatura de transição vítrea muito mais baixa do que as obtidas para as amostras produzidas com os agentes carreadores. De

acordo com Truong, Bhandari e Howes (2005b), a “temperatura *sticky*” (temperatura na qual o material apresenta uma grande pegajosidade) é geralmente cerca de 10-23°C mais alta do que a temperatura de transição vítrea e, na secagem por atomização, as partículas que estão acima dessa temperatura aderem à parede do secador e se degradam e/ou se aglomeram, afetando negativamente as propriedades de fluxo do pó. No caso do suco de açaí puro, a “temperatura *sticky*” é provavelmente mais baixa ou próxima de 78°C (a temperatura de saída do secador) e isso resultaria em um alto grau de pegajosidade e, portanto, em um rendimento insignificante de pó.

5.3.3. Estabilidade com base na a_w e na T_g

Tanto a atividade de água como a temperatura de transição vítrea têm sido usadas em conjunto para avaliar a estabilidade dos alimentos. De acordo com Roos (1995), a plasticização de biosólidos é um resultado de efeitos combinados da água e da temperatura. Segundo o autor, a predição da estabilidade dos alimentos com base apenas nas isotermas de sorção não é suficiente, uma vez que alterações físico-químicas e estruturais, tais como pegajosidade, colapso, transformações do estado amorfo para cristalino, bem como as taxas de escurecimento não-enzimático, não estão relacionados a um valor de monocamada, sendo melhor correlacionados pela temperatura de transição vítrea. Sendo assim, o uso de diagramas de estado que indiquem o estado físico do material, combinado com os efeitos da a_w em sua qualidade e deterioração, aumenta a confiabilidade das predições da estabilidade e da *shelf life* dos alimentos.

Vários autores combinaram os dados das isotermas de sorção com os de temperatura de transição vítrea, a fim de obter as condições críticas para o armazenamento dos alimentos (ROOS, 1993; MORAGA, MARTÍNEZ-NAVARRETE e CHIRALT, 2004; MORAGA, MARTÍNEZ-NAVARRETE e CHIRALT, 2006; KUROZAWA, PARK e HUBINGER, 2009). A umidade e a a_w críticas são os valores nos quais a temperatura de transição vítrea de um produto é igual à temperatura ambiente. Acima desta temperatura, os

pós amorfos são susceptíveis a alterações indesejáveis como colapso, pegajosidade e *caking*, resultando em perda de qualidade.

Portanto, a fim de calcular as condições críticas de estocagem do suco de açaí em pó, as isothermas de sorção e a temperatura de transição vítrea foram plotadas em função da a_w e os valores críticos de atividade de água e umidade foram obtidos considerando-se uma temperatura ambiente de 25°C (Figura 5.6). Os valores de umidade e T_g foram preditos pelos modelos de BET e Gordon-Taylor, respectivamente.

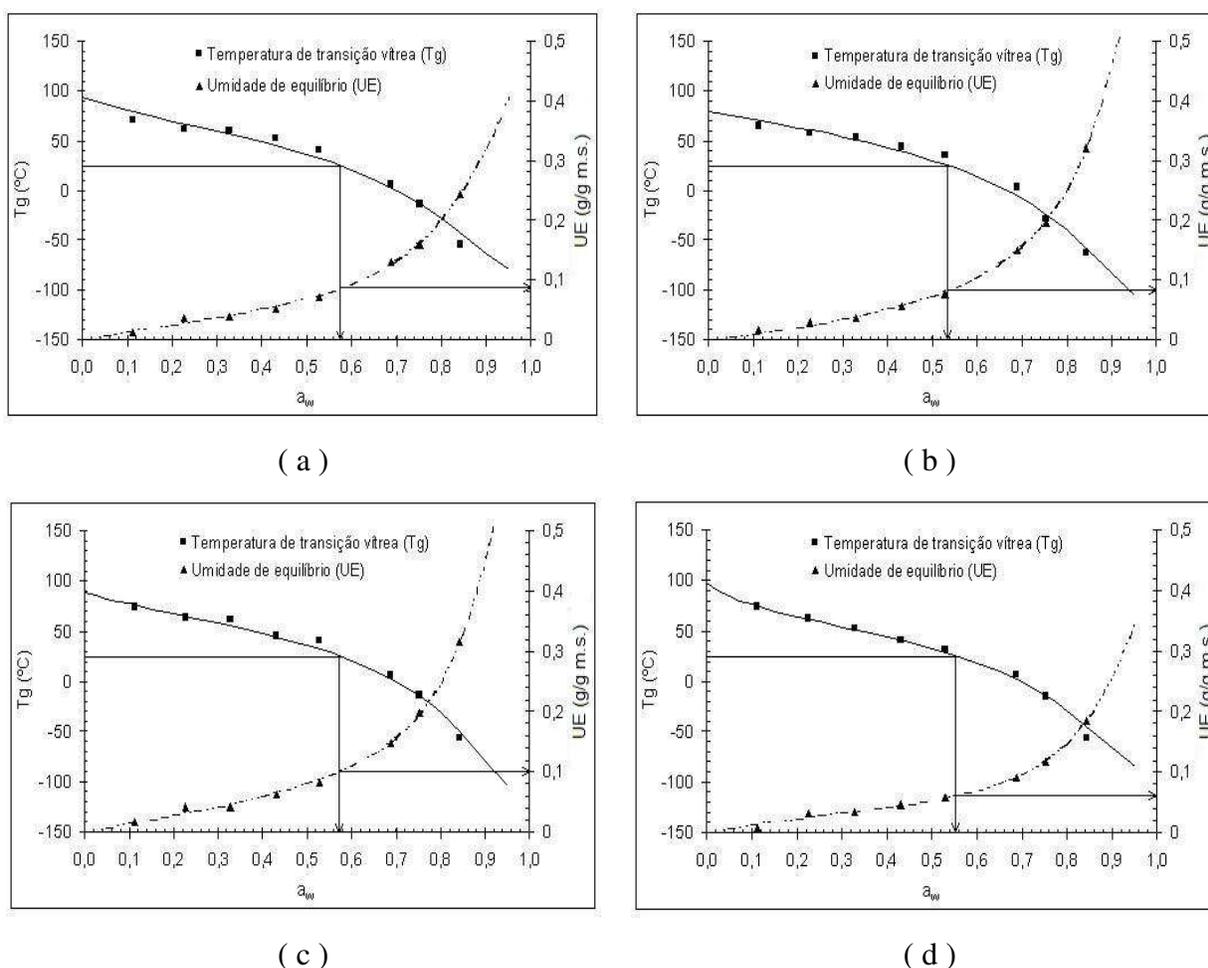


Figura 5.6. Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio, em função da atividade de água, para as amostras produzidas com: (a) maltodextrina 10DE, (b) maltodextrina 20DE, (c) goma arábica e (d) fécula de mandioca.

Os valores de a_w e umidade críticas para os pós produzidos com diferentes agentes carreadores estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Valores críticos de atividade de água (a_{wc}) e umidade (X_c), para os pós produzidos com diferentes agentes carreadores.

Agente carreador	a_{wc}	X_c (g/g m.s.)
Maltodextrina 10DE	0,574	0,086
Maltodextrina 20DE	0,535	0,083
Goma arábica	0,571	0,100
Fécula de mandioca	0,554	0,061

As atividades de água crítica foram semelhantes para todos os agentes carreadores, variando entre 0,535 e 0,574. A amostra produzida com maltodextrina 10DE pode ser considerada a mais estável, uma vez que apresentou o maior valor de a_{wc} , igual a 0,574. Isso significa que quando o pó é armazenado a 25°C, a umidade relativa máxima a qual este pode ser exposto é 57,4% e o seu conteúdo de umidade é de 8,6%. No entanto, quando armazenado em uma umidade relativa maior que 57,4% (a 25°C), ou a uma temperatura maior que 25°C (à a_w de 0,574), o pó apresenta transformações físicas como colapso, pegajosidade e *caking*, conforme pode ser observado na Figura 5.2.

Moraga, Martínez-Navarrete e Chiralt (2006 e 2004) obtiveram valores de a_{wc} e X_c muito mais baixos para kiwi (0,034 e 1,4%, respectivamente) e morango (0,110 e 2,0-4,0%) liofilizados, o que está provavelmente relacionado ao maior teor de açúcar presente nessas frutas, quando comparadas ao açaí. Além disso, os autores não utilizaram nenhum aditivo na produção do pó, o que resultou em menores valores de T_g .

5.4. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais de adsorção de água do suco de açaí em pó apresentaram um bom ajuste a todos os modelos, com valores de R^2 próximos de 1 e valores de erro relativo médio em geral inferiores a 10%. As amostras produzidas com fécula de mandioca foram as menos higroscópicas, seguidas pelas produzidas com maltodextrina 10DE. As amostras secas com goma arábica e maltodextrina 20DE apresentaram as maiores higroscopiedades, semelhantes entre si.

A temperatura de transição vítrea dos pós armazenados em diferentes atividades de água diminuiu com o aumento da umidade das amostras, confirmando o efeito plasticizante da água sobre esta propriedade.

As condições críticas de estocagem dos pós, a 25°C, foram determinadas com base nas isotermas de sorção e na temperatura de transição vítrea. As atividades de água críticas variaram entre 0,535 e 0,574 e as umidades críticas variaram entre 0,061 e 0,100 g/g matéria seca, respectivamente. Acima destes valores, o suco de açaí em pó se torna “pegajoso” e susceptível a várias alterações indesejáveis.

5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIO, F.D.B.; DOMINGUES, A.M.; BORGES, S.V.; OLIVEIRA, V.M. Physical properties of powdered pineapple (*Ananás comosus*) juice – effect of malt dextrin concentration and atomization speed. **Journal of Food Engineering**, v.64, n.3, p.285-287, 2004.

AGUILERA, M.J.; DEL VALLE, J.M.; KAREL, M. Caking phenomena in amorphous food powder. **Trends in Food Science and Technology**, v.6, n.5, p.149-155, 1995.

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

BHANDARI, B.R. ; SENOUSSI, A. ; DUMOULIN, E.D. ; LEBERT, A. Spray drying of concentrated fruit juices. **Drying Technology**, v.11, n.5, p.1081-1092, 1993.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemists'Society**, v.60, p.309-319, 1938.

CAI, Y.Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthus* betacyanin pigments. **Journal of Food Science**, v.65, n.6, p.1248-1252, 2000.

CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P.C.; RAMOS, A.M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.5, n.4, p.420-428, 2005.

DIB TAXI, C.M.; MENEZES, H.C.; SANTOS, A.B.; GROSSO, C.R. Study of the microencapsulation of camu-camu (*Myrciaria dubia*) juice. **Journal of Microencapsulation**, v.20, n.4, p.443-448, 2003.

DIB TAXI, C. M. A. **Suco de camu-camu (*Myrciaria dubia*) microencapsulado obtido através de secagem por atomização**. Campinas, 2001. 166p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

ERSUS, S.; YURDAGEL, U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray dryer. **Journal of Food Engineering**, v.80, n.3, p.805-812, 2007.

FENNEMA, O.R. Water and ice. In: FENNEMA, O.R. (Ed.). **Food Chemistry**. New York, Marcel Dekker, 1996, p.17-94.

GABAS, A.L.; TELIS, V.R.N.; SOBRAL, P.J.A.; TELIS-ROMERO, J. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. **Journal of Food Engineering**, v.82, n.2, p.246-252, 2007.

GORDON, M.; TAYLOR, J.S. Ideal copolymers and the second-order transitions of syntetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. **Journal of Applied Chemistry**, v.2, n.9, p.493-500, 1952.

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

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research of the National Bureau of Standards – Physics and Chemistry**, v.81, n.1, p.89-96, 1977.

JOHARI, G.P., HALLBRUCKER, A., MAYER, E. The glass-liquid transition of hyperquenched water. **Nature**, v.330, n.10, p.552-553, 1987.

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

KUROZAWA, L.E.; PARK, K.J.; HUBINGER, M.D. Effect of maltodextrin and gum arabic on water sorption and glass transition temperature of spray dried chicken meat hydrolysate protein. **Journal of Food Engineering**, v.91, n.2, p.287-296, 2009.

LABUZA, T. P. **Moisture sorption: practical aspects of isotherm measurement and use**. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 1984.

LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Evaluation of food moisture isotherm equations. 1: Fruit, vegetable and meat products. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.18, n.2, p.111-117, 1985.

MIAO, S.; ROOS, Y.H. Comparison of nonenzymatic browning kinetics in spray-dried and freeze-dried carbohydrate-based food model systems. **Journal of Food Science**, v.69, n.7, p.E222-E331, 2004.

MORAGA, G.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N.; CHIRALT, A. Water sorption isotherms and glass transition in strawberry. **Journal of Food Engineering**, v.62, n.4, p.315-321, 2004.

MORAGA, G.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N.; CHIRALT, A. Water sorption isotherms and phase transitions in kiwifruit. **Journal of Food Engineering**, v.72, n.2, p.147-156, 2006.

NOGUEIRA, R.I. **Processo de obtenção de inulina de chicória (*Cichorium intybus*) em pó**. Campinas, 2002. 104p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas.

PÉREZ-ALONSO, C.; BERISTAIN, C.I.; LOBATO-CALLEROS, C.; RODRIGUEZ-HUEZO, M.E.; VERNON-CARTER, E.J. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. **Journal of Food Engineering**, v.77, n.4, p.753-760, 2006.

QUEK, S.Y.; CHOK, N.K.; SWEDLUND, P. The physicochemical properties of spray-dried watermelon powder. **Chemical Engineering and Processing**, v.46, n.5, p.386-392, 2007.

RAHMAN, M.S.; SABLANI, S.S.; AL-HABSI, N.; AL-MASKRI, S.; AL-BELUSHI, R. State diagram of freeze-dried garlic powder by differential scanning calorimetry and cooling curve methods. **Journal of Food Science**, v.70, n.2, p.E135-E141, 2005.

RAHMAN, M.S. State diagram of foods: Its potential use in food processing and product stability. **Trends in Food Science and Technology**, v.17, n.3, p.129-141, 2006.

RIGHETTO, A.M.; NETTO, F.M. Effect of encapsulating materials on water sorption, glass transition and stability of juice from immature acerola. **International Journal of Food Properties**, v.8, n.2, p.337-346, 2005.

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

ROOS, Y.H. Water activity and physical state effects on amorphous food stability. **Journal of Food Processes and Preservation**, v.16, n.6, p.433-447, 1993.

ROOS, Y.H.; KAREL, M.; KOKINI, J.L. Glass transitions in low moisture and frozen foods: Effects on shelf life and quality. Scientific status summary. **Food Technology**, v.50, n.11, p.95-108, 1996.

SABLANI, S.S.; KASAPIS, S.; RAHMAN, M.S.; AL-JABRI, A.; AL-HABSI, N. Sorption isotherm and the state diagram for evaluating stability criteria of abalone. **Food Research International**, v.37, n.10, p.915-924, 2004.

SCHEBOR, C.; BUERA, M.P.; KAREL, M., CHIRIFE, J. Color formation due to non-enzymatic browning in amorphous, glassy, anhydrous, model systems. **Food Chemistry**, v.65, n.4, p.427-432, 1999.

SHRESTHA, A.K.; HOWES, T.; ADHIKARI, B.P.; BHANDARI, B.R. Water sorption and glass transition properties of spray dried lactose hydrolysed skim milk powder. **LWT – Food Science and Technology**, v.40, n.9, p.1593-1600, 2007a.

SHRESTHA, A.K.; UA-ARAK, T.; ADHIKARI, B.P.; HOWES, T.; BHANDARI, B.R. Glass transition behavior of spray dried orange juice powder measured by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal mechanical compression test (TMCT). **International Journal of Food Properties**, v.10, n.3, p.661-673, 2007b.

SILVA, A.E.; SILVA, L.H.M.; PENA, R.S. Comportamento higroscópico do açaí e cupuaçu em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, n.4, p.895-901, 2008.

SILVA, M.A.; SOBRAL, P.J.A.; KIECKBUSCH, T.G. State diagrams of freeze-dried camu-camu (*Myrciaria dubia* (HBK) Mc Vaugh) pulp with and without maltodextrin addition. **Journal of Food Engineering**, v.77, n.3, p.426-432, 2006.

SYMALADEVI, R.M.; SABLANI, S.S.; TANG, J.; POWERS, J.; SWANSON, B.G. State diagram and water adsorption isotherm of raspberry (*Rubus idaeus*). **Journal of Food Engineering**, v.91, n.3, p.460-467, 2009.

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

TRUONG, V., BHANDARI, B.R., HOWES, T. Optimization of co-current spray drying process of sugar-rich foods. Part I – Moisture and glass transition temperature profile during drying. **Journal of Food Engineering**, v.71, n.1, p.55-65, 2005a.

TRUONG, V., BHANDARI, B.R., HOWES, T. Optimization of co-current spray drying process of sugar-rich foods. Part II – Optimization of spray drying process based on glass transition temperature. **Journal of Food Engineering**, v.71, n.1, p.66-72, 2005b.

WANG, H.; ZHANG, S.; CHEN, G. Glass transition and state diagram for fresh and freeze-dried Chinese gooseberry. **Journal of Food Engineering**, v.84, n.2, p.307-312, 2008.

**CAPÍTULO 6 : EFEITO DAS CONDIÇÕES DE ESTOCAGEM NA
ESTABILIDADE DAS ANTOCIANINAS E NA ATIVIDADE
ANTIOXIDANTE DO SUCO DE AÇAÍ EM PÓ PRODUZIDO COM
DIFERENTES AGENTES CARREADORES**

RESUMO

Neste capítulo, avaliou-se a estabilidade das antocianinas e a atividade antioxidante do suco de açaí em pó produzido por *spray drying* com diferentes agentes carreadores, ao longo de 120 dias. Foi analisado também o suco de açaí liofilizado, sem a adição de agentes carreadores, para efeito de comparação. Os pós foram estocados em diferentes condições de temperatura (25 e 35°C) e umidade relativa (32,8 e 52,9%). O teor de antocianinas totais foi determinado pelo método espectrofotométrico e expresso em função da cianidina-3-rutinosídeo. A atividade antioxidante foi determinada pelo método de captura dos radicais livres DPPH. A degradação das antocianinas apresentou duas cinéticas de primeira ordem: a primeira, até 45-60 dias de estocagem, com velocidade de degradação maior, e a segunda, após esse período de tempo, com velocidade menor. Tanto a temperatura quanto a atividade de água exerceram um efeito negativo sobre a estabilidade das antocianinas. A maltodextrina 10DE foi o agente carreador que mostrou a maior proteção dos pigmentos, em todas as condições estudadas. A atividade antioxidante das amostras também diminuiu com o aumento da atividade de água, mas foi maior nos pós estocados a 35°C, o que foi atribuído à possível presença de outras substâncias no açaí, responsáveis por sua capacidade antioxidante (além dos polifenóis) ou ainda à ocorrência da reação de Maillard.

6.1. INTRODUÇÃO

As antocianinas são pigmentos encontrados em várias plantas e frutas, que podem ser usadas em produtos alimentícios, cosméticos e farmacêuticos, conferindo cores que variam entre laranja, vermelho, violeta e azul, e apresentam um grande potencial como corantes naturais, graças à sua atoxicidade. Além de seu poder colorante, as antocianinas vem ganhando grande destaque por apresentar propriedades nutraceuticas, tais como a habilidade em inibir radicais livres e a capacidade de reduzir o risco de doenças cardíacas e do câncer (WANG, CAO E PRIOR, 1997; SMITH *et al.*, 2000; WROLSTAD, 2004).

No entanto, as antocianinas são bastante instáveis ao processamento e armazenamento, sendo sensíveis a fatores como temperatura, luz, pH, oxigênio, entre outros (FRANCIS, 1989). Vários trabalhos são encontrados acerca da estabilidade das antocianinas durante a estocagem, frente aos fatores citados, em produtos como extratos antocianínicos de cenoura preta secos em *spray dryer* (ERSUS e YURDAGEL, 2007), extratos antocianínicos de uvas Cabernet Sauvignon (PROVENZI *et al.*, 2006) e da flor ranúnculo (AMR e AL-TAMIMI, 2007), suco concentrado de cenoura preta (KIRCA, ÖZKAN e CEMEROGLU, 2007), entre outros. A degradação das antocianinas presentes nos alimentos costuma seguir uma cinética de primeira ordem, ou seja, o teor de antocianinas decresce exponencialmente com o tempo.

O açaí é uma fruta muito rica em antocianinas, representando uma importante fonte destes pigmentos. A aplicação das antocianinas extraídas do açaí como corante, bem como a estabilidade destes pigmentos ao longo do tempo de estocagem, foi estudada em produtos como iogurte (COISSON *et al.*, 2005) e bebida isotônica (DE ROSSO e MERCADANTE, 2007). Pacheco-Palencia, Hawken e Talcott (2007) também avaliaram a estabilidade das antocianinas presentes na polpa de açaí integral, semi-clarificada e clarificada.

A secagem por atomização (*spray drying*) tem sido bastante utilizada na microencapsulação de alimentos e ingredientes susceptíveis à deterioração por agentes externos, tais como luz, umidade, oxigênio, temperatura, entre outros. A microencapsulação consiste no aprisionamento de um agente ativo (pequenas partículas sólidas, gotas de

líquidos ou compostos gasosos) em um invólucro protetor (filmes finos ou coberturas poliméricas) e tem sido utilizada pela indústria de alimentos principalmente para reduzir a reatividade do produto com o meio externo, diminuindo a evaporação ou a velocidade de transferência do material para o ambiente. Sendo assim, representa uma alternativa interessante no sentido de aumentar a estabilidade das antocianinas presentes no açaí.

Os agentes carreadores mais comumente utilizados na microencapsulação de sucos de frutas são as maltodextrinas e a goma arábica, caracterizando-se principalmente por sua alta solubilidade e baixa viscosidade, condições importantes para o processo de *spray drying*. A secagem imediata da mistura alimentada no *spray dryer* promove a formação de um sistema matricial, no qual o polímero forma uma rede tridimensional onde o material encapsulado pode estar adsorvido, incorporado ou ligado covalentemente à matriz.

A temperatura de transição vítrea (T_g) é uma propriedade que vem sendo muito utilizada na predição da estabilidade dos alimentos, principalmente naqueles com baixa umidade, sendo considerada como uma temperatura de referência: abaixo da T_g , espera-se que o alimento esteja estável, enquanto acima desta temperatura, a diferença entre a temperatura de estocagem e a temperatura de transição vítrea ($T-T_g$) é responsável por controlar as taxas das alterações físicas, químicas e enzimáticas no produto (SLADE e LEVINE, 1991). Teoricamente, a alta viscosidade da matriz dos materiais vítreos (cerca de 10^{12} Pa.s) não permite a ocorrência de reações controladas pela difusão. No entanto, várias reações desse tipo vem sendo observadas em produtos no estado vítreo, tais como a reação de Maillard (SCHEBOR *et al.*, 1999; MIAO e ROOS, 2004) e a oxidação de lipídeos (ORLIEN *et al.*, 2000).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade das antocianinas e a atividade antioxidante no suco de açaí em pó produzido por *spray drying* com diferentes agentes carreadores, quando estocados em diferentes condições de temperatura e umidade relativa. O suco de açaí liofilizado sem a adição de agentes carreadores também foi analisado, para efeitos de comparação.

6.2. MATERIAL E MÉTODOS

6.2.1. Material

6.2.1.1. Matéria-prima

Como matéria-prima, foi utilizada polpa de açaí média adquirida da empresa Palamaz Ind. e Com. Ltda. (Belém, Brasil). A polpa foi armazenada em uma câmara frigorífica a -18°C , sendo descongelada de acordo com a quantidade necessária para cada ensaio.

6.2.1.2. Agentes carreadores

Os agentes carreadores utilizados foram: maltodextrina *MOR-REX 1910*[®] ($9 \leq \text{DE} \leq 12$, aqui considerada como 10DE), da Corn Products (Mogi-Guaçu, Brasil), maltodextrina *MOR-REX 1920*[®] ($17 \leq \text{DE} \leq 19,9$, aqui considerada como 20DE), da Corn Products (Mogi-Guaçu, Brasil), goma arábica *Instantgum BA*[®], da Colloïdes Naturels Brasil (São Paulo, Brasil) e fécula de mandioca *Tapioca Starch*[®], da National Starch and Chemical Company (São Paulo, Brasil).

6.2.2. Métodos

6.2.2.1. Preparo das amostras

Inicialmente, a polpa de açaí foi descongelada e filtrada a vácuo em papel de filtro Qualy[®] (J Prolab, São José dos Pinhais, Brazil), utilizando-se um funil de Büchner. Este procedimento foi realizado com a finalidade de eliminar os sólidos em suspensão (facilitando a passagem pelo bico atomizador) e reduzir o teor de lipídeos, diminuindo, assim, os riscos de oxidação do produto. Além disso, o teor de antocianinas por g de massa seca aumentou consideravelmente (Tabela 3.3, Capítulo 3).

Posteriormente, o agente carreador foi adicionado ao filtrado obtido, em uma concentração de 6%, até a completa dissolução.

A secagem por atomização foi realizada em um mini *spray dryer* – Lab Plant, modelo SD-05 (Huddersfield, U.K.), com bico injetor de 1,5mm de diâmetro, fluxo de ar de 73m³/h e pressão do ar de 0,6 bar. A vazão mássica de alimentação utilizada foi de 15g/min e as temperaturas do ar de entrada e de saída foram de 140±2°C e 78±2°C, respectivamente.

Com o objetivo de se avaliar o efeito dos agentes carreadores na estabilidade do suco de açaí em pó, uma porção do suco de açaí filtrado foi liofilizada, sem a adição destes agentes. O processo foi realizado em um liofilizador Terroni LS3000 (São Carlos, Brasil), disponível no Laboratório de Engenharia de Bioprocessos (Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP).

6.2.2.2. Estudo da estabilidade

Para a avaliação da estabilidade, as amostras foram colocadas em placas de Petri, apresentando uma ampla superfície exposta ao ar, durante a estocagem. As placas foram armazenadas em potes herméticos contendo soluções saturadas de MgCl₂ e de Mg(NO₃)₂, de forma a criarem ambientes com umidades relativas iguais a 32,8 e 52,3%, respectivamente. Estas umidades relativas foram escolhidas com base nas atividades de equilíbrio críticas determinadas no Capítulo 5 (item 5.3.3), de modo a não ultrapassarem 53,5%, que foi a menor umidade relativa crítica obtida. Os potes, que não permitiam a passagem de luz para o produto, foram armazenados em duas temperaturas diferentes: 25°C, representando a temperatura ambiente, e 35°C, uma das temperaturas recomendadas por Labuza e Schmidl (1985) para estudos de estabilidade acelerada.

As amostras foram analisadas a cada 15 dias, durante 120 dias, com relação ao teor de antocianinas totais e à atividade antioxidante. A constante de velocidade de reação (k) e o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) foram determinados conforme o modelo da cinética de primeira ordem, de acordo com as Equações 6.1 e 6.2:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (6.1)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (6.2)$$

Onde: C = concentração de antocianinas no tempo t (mg/g m.s. suco);

C_0 = concentração inicial de antocianinas (mg/g m.s. suco);

t = tempo de reação (dias).

Também foi calculado o fator Q_{10} (Equação 6.3), que relaciona as constantes de velocidade de reação obtidas em duas temperaturas diferentes, sendo a diferença igual a 10°C. De acordo com Labuza e Schmidl (1985), quando se conhece o valor de Q_{10} , pode-se fazer a extrapolação para temperaturas maiores ou menores, de acordo com as condições encontradas durante o transporte e distribuição do produto e, dessa forma, prever sua estabilidade durante a vida de prateleira.

$$Q_{10} = \frac{k_{(T+10)}}{k_{(T)}} \quad (6.3)$$

6.2.2.3. Análises físico-químicas

6.2.2.3.1. Antocianinas totais

O conteúdo de antocianinas foi determinado em função da cianidina-3-rutinosídeo, pelo método espectrofotométrico, conforme descrito no item 4.2.2.2.13 (Capítulo 4).

6.2.2.3.2. Atividade antioxidante

A atividade antioxidante foi determinada pelo método de captura dos radicais livres DPPH, de acordo com a metodologia de Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), conforme descrito no item 4.2.2.2.14 (Capítulo 4).

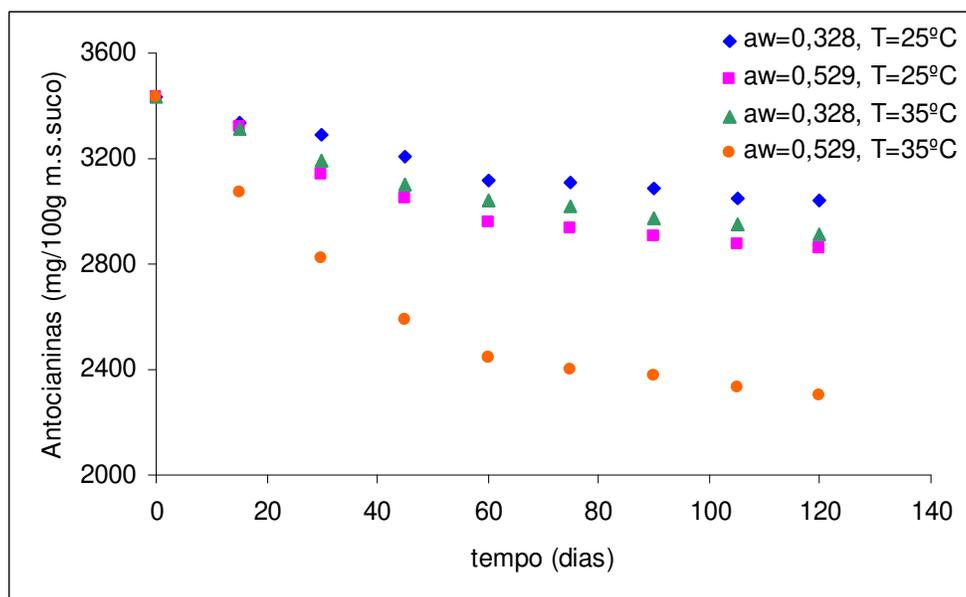
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. Estabilidade das antocianinas

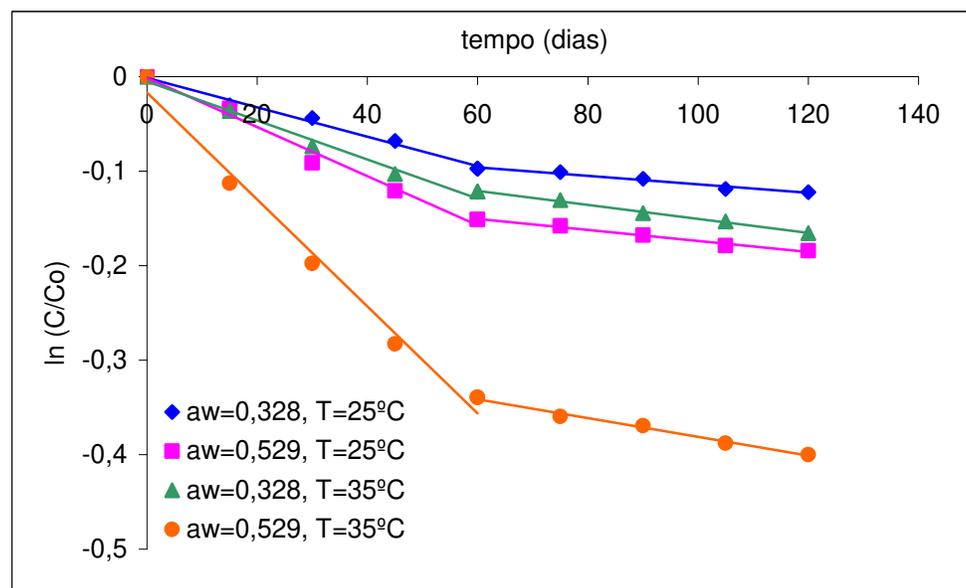
A degradação das antocianinas nas partículas produzidas com todos os agentes carreadores apresentou duas cinéticas de primeira ordem: a primeira, até o tempo de 45 ou 60 dias de estocagem (aqui designado como t_2), com velocidade de degradação maior, e a segunda, a partir do tempo t_2 , com velocidade de degradação bem menor (Figuras 6.1 a 6.4). O suco de açaí liofilizado sem a adição de agentes carreadores, por sua vez, apresentou uma única cinética de primeira ordem (Figura 6.5).

A presença de dois períodos de cinética de primeira ordem também foi observada por Matioli e Rodriguez-Amaya (2002) e por Desobry, Netto e Labuza (1997) em licopeno e β -caroteno microencapsulados, respectivamente. De acordo com os últimos autores, a degradação de maior velocidade corresponde ao β -caroteno presente na superfície do pó ou não encapsulado, ou ainda ao β -caroteno contido no interior da partícula, mas em contato com o oxigênio presente nos poros ou em bolhas de ar, que leva à sua oxidação. Nos tempos superiores a t_2 , a densidade da matriz formada e a distância do material encapsulado limitam o transporte do oxigênio, o que explica a baixa velocidade de degradação calculada neste período.

No caso do suco de açaí, analogamente, a maior taxa de degradação pode ser atribuída ao material que não foi encapsulado e, conseqüentemente, apresenta maior contato com o oxigênio, ou mesmo ao material em contato com o oxigênio contido no interior dos poros das partículas. Além disso, a maior adsorção de água no início da estocagem também pode ser responsável pela maior taxa de degradação, uma vez que as amostras demoraram cerca de 30-40 dias para atingirem a umidade de equilíbrio.

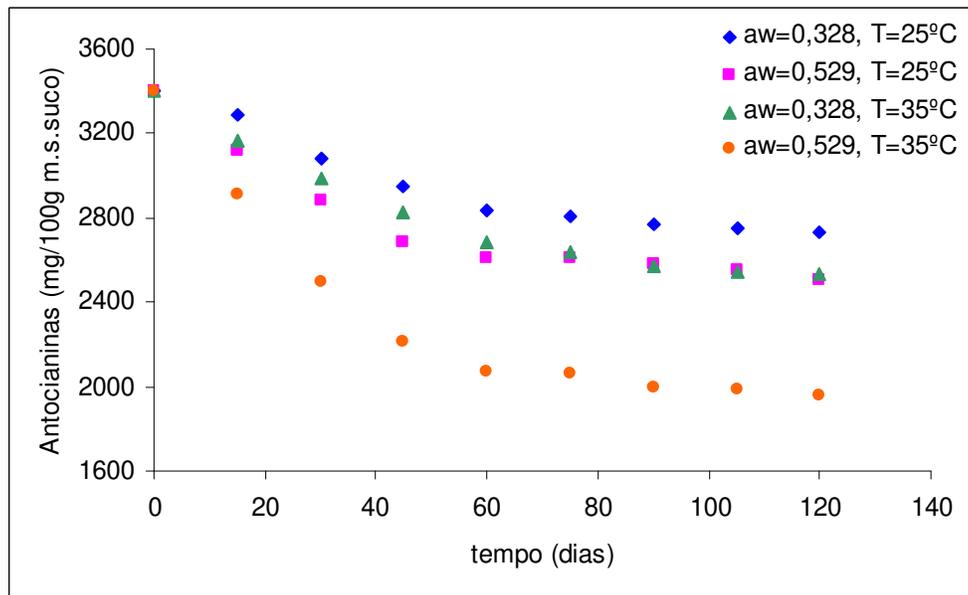


(a)

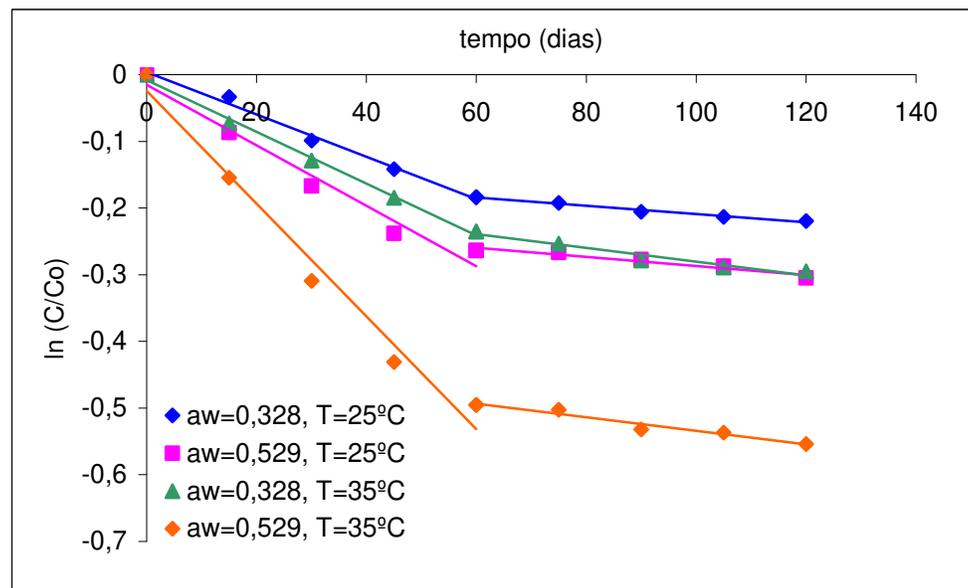


(b)

Figura 6.1. Cinética de degradação das antocianinas nas partículas produzidas com maltodextrina 10DE, estocadas em diferentes condições de temperatura e atividade de água: (a) teor de antocianinas e (b) variação de $\ln(C/C_0)$, ao longo do tempo.

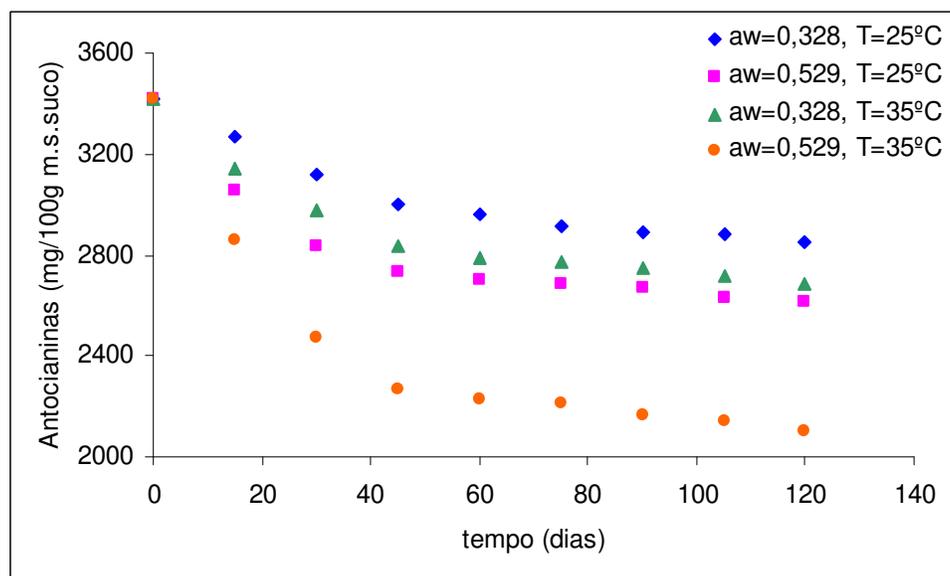


(a)

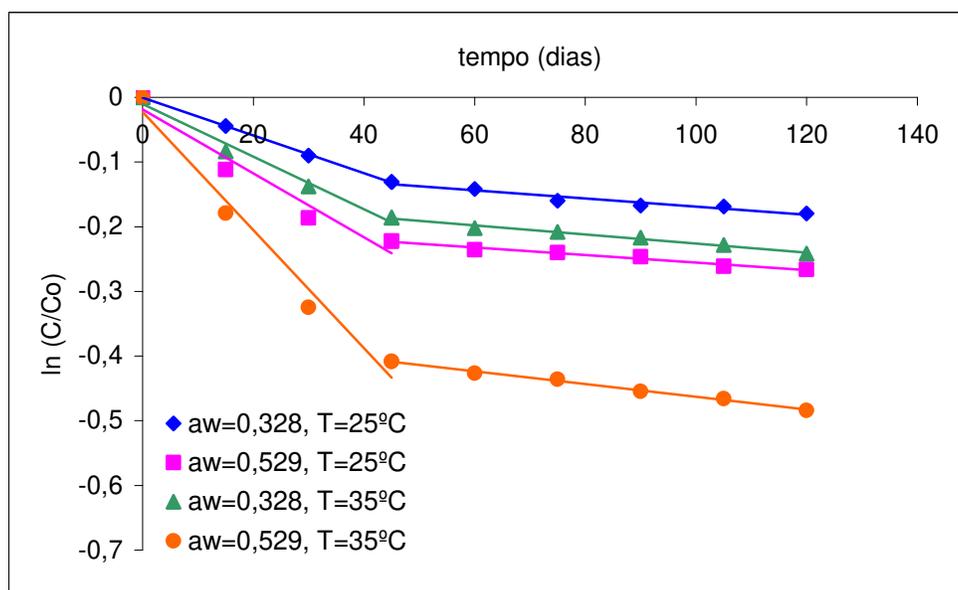


(b)

Figura 6.2. Cinética de degradação das antocianinas nas partículas produzidas com maltodextrina 20DE, estocadas em diferentes condições de temperatura e atividade de água: (a) teor de antocianinas e (b) variação de $\ln(C/C_0)$, ao longo do tempo.

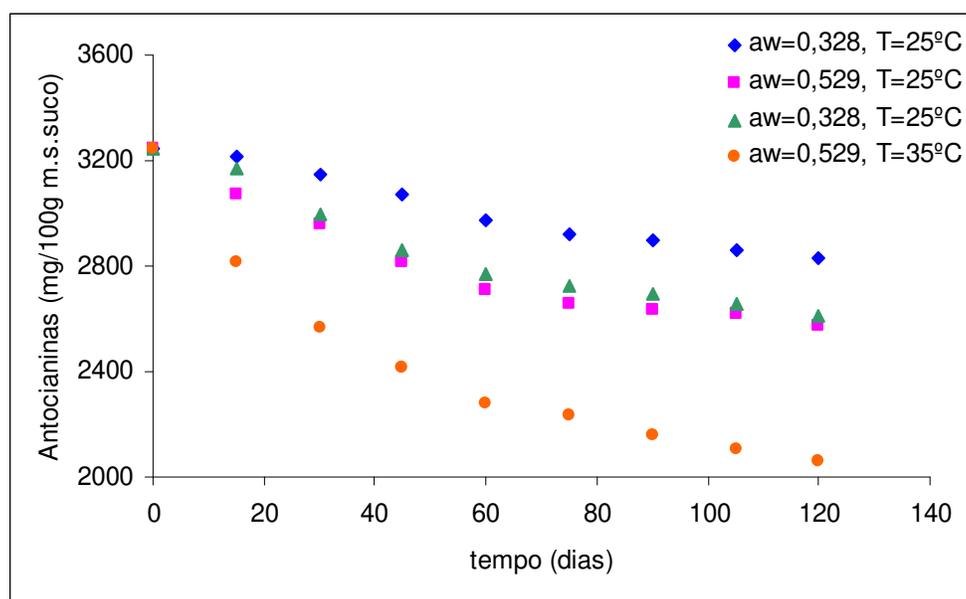


(a)

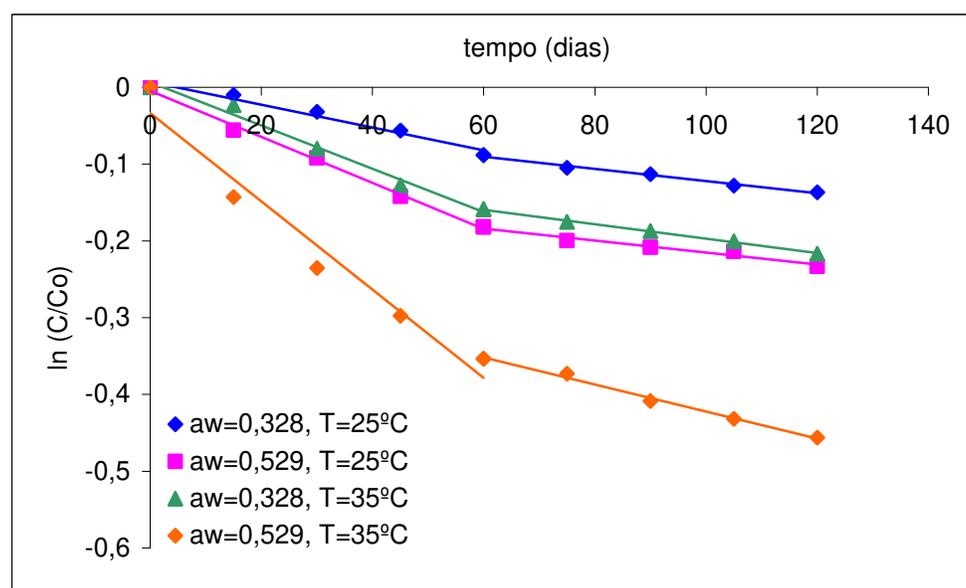


(b)

Figura 6.3. Cinética de degradação das antocianinas nas partículas produzidas com goma arábica, estocadas em diferentes condições de temperatura e atividade de água: (a) teor de antocianinas e (b) variação de $\ln(C/C_0)$, ao longo do tempo.

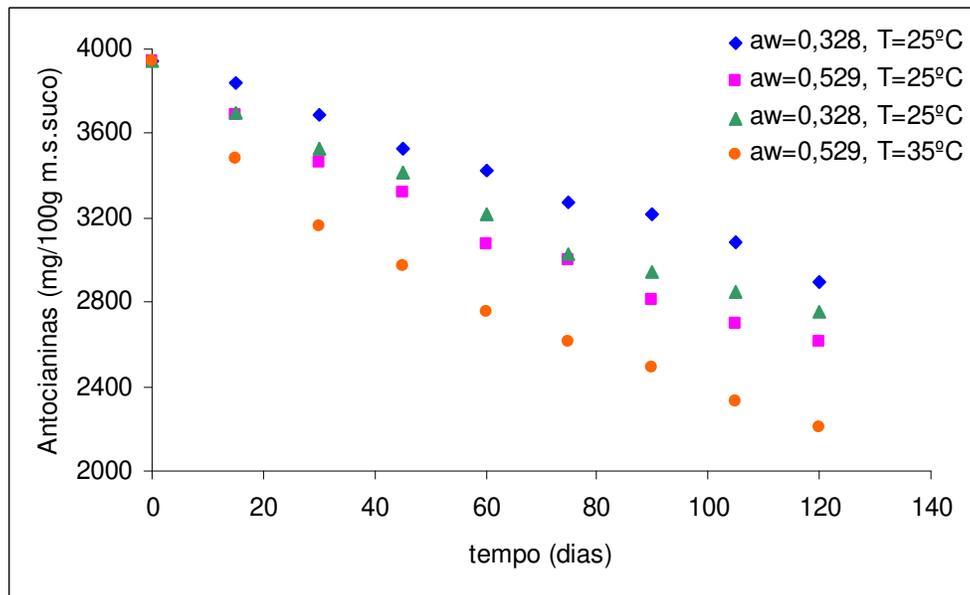


(a)

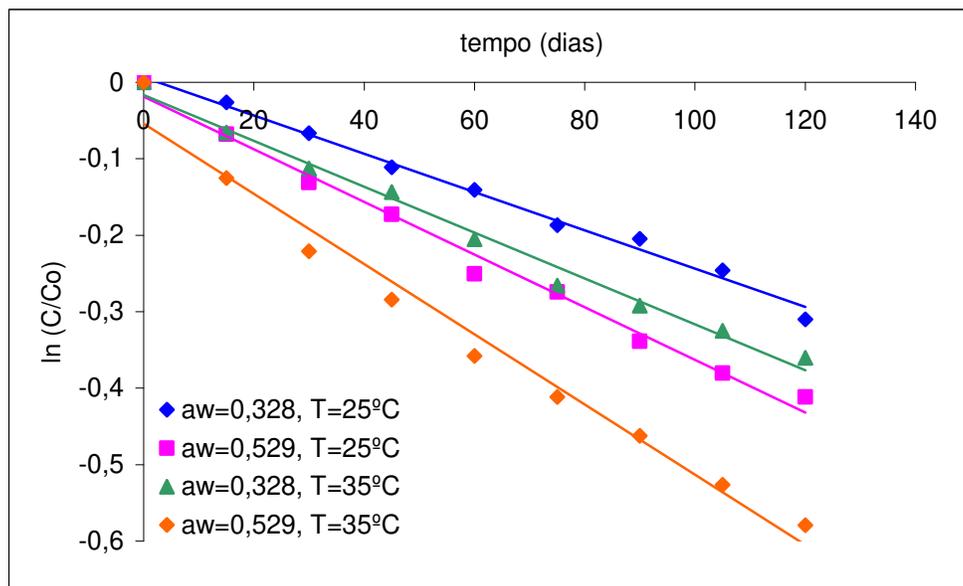


(b)

Figura 6.4. Cinética de degradação das antocianinas nas partículas produzidas com fécula de mandioca, estocadas em diferentes condições de temperatura e atividade de água: (a) teor de antocianinas e (b) variação de $\ln(C/C_0)$, ao longo do tempo.



(a)



(b)

Figura 6.5. Cinética de degradação das antocianinas no suco de açaí liofilizado, estocado em diferentes condições de temperatura e atividade de água: (a) teor de antocianinas e (b) variação de $\ln(C_t/C_0)$, ao longo do tempo.

Como as partículas produzidas por *spray drying* apresentaram duas cinéticas de primeira ordem diferentes, foram calculados dois valores de k e de $t_{1/2}$, para cada uma das amostras. No entanto, o tempo real de meia-vida das antocianinas ($t_{1/2}$ real) foi determinado como o tempo no qual a concentração de antocianinas presente nas amostras caiu pela metade. Estes valores estão apresentados nas Tabelas 6.1 a 6.5.

Tabela 6.1. Parâmetros cinéticos da degradação das antocianinas no suco de açaí seco por *spray drying* utilizando maltodextrina 10DE como agente carreador.

Estocagem		Tempo	k (dias ⁻¹)	$t_{1/2}$ (dias)	R^2	$t_{1/2}$ real (dias)
T (°C)	a_w					
25	0,328	$t < t_2$	0,0014	495,11	0,987	1248,29
		$t > t_2$	0,0005	1386,29	0,970	
	0,529	$t < t_2$	0,0026	266,60	0,985	962,58
		$t > t_2$	0,0006	1155,25	0,996	
35	0,328	$t < t_2$	0,0021	330,07	0,985	880,35
		$t > t_2$	0,0007	990,21	0,996	
	0,529	$t < t_2$	0,0057	121,60	0,987	411,55
		$t > t_2$	0,0010	693,15	0,987	

Tabela 6.2. Parâmetros cinéticos da degradação das antocianinas no suco de açaí seco por *spray drying* utilizando maltodextrina 20DE como agente carreador.

Estocagem		Tempo	k (dias ⁻¹)	$t_{1/2}$ (dias)	R^2	$t_{1/2}$ real (dias)
T (°C)	a_w					
25	0,328	$t < t_2$	0,0032	216,61	0,991	909,58
		$t > t_2$	0,0006	1155,25	0,970	
	0,529	$t < t_2$	0,0045	154,03	0,971	677,64
		$t > t_2$	0,0007	990,21	0,943	
35	0,328	$t < t_2$	0,0039	177,73	0,995	516,15
		$t > t_2$	0,0011	693,15	0,946	
	0,529	$t < t_2$	0,0084	82,52	0,978	260,55
		$t > t_2$	0,0010	693,15	0,953	

Tabela 6.3. Parâmetros cinéticos da degradação das antocianinas no suco de açaí seco por *spray drying* utilizando goma arábica como agente carreador.

Estocagem		Tempo	k (dias ⁻¹)	$t_{1/2}$ (dias)	R^2	$t_{1/2}$ real (dias)
T (°C)	a_w					
25	0,328	$t < t_2$	0,0029	239,02	0,999	978,75
		$t > t_2$	0,0006	1155,25	0,943	
	0,529	$t < t_2$	0,0049	141,46	0,950	826,25
		$t > t_2$	0,0006	1155,25	0,976	
35	0,328	$t < t_2$	0,0041	169,06	0,985	767,07
		$t > t_2$	0,0007	990,21	0,986	
	0,529	$t < t_2$	0,0091	76,17	0,976	328,55
		$t > t_2$	0,0010	693,15	0,994	

Tabela 6.4. Parâmetros cinéticos da degradação das antocianinas no suco de açaí seco por *spray drying* utilizando fécula de mandioca como agente carreador.

Estocagem		Tempo	k (dias ⁻¹)	$t_{1/2}$ (dias)	R^2	$t_{1/2}$ real (dias)
T (°C)	a_w					
25	0,328	$t < t_2$	0,0015	462,10	0,963	813,81
		$t > t_2$	0,0008	866,43	0,988	
	0,529	$t < t_2$	0,0030	231,05	0,996	695,18
		$t > t_2$	0,0008	866,43	0,962	
35	0,328	$t < t_2$	0,0028	247,55	0,985	655,27
		$t > t_2$	0,0009	770,16	0,997	
	0,529	$t < t_2$	0,0057	121,60	0,959	248,14
		$t > t_2$	0,0018	385,08	0,993	

Tabela 6.5. Parâmetros cinéticos da degradação das antocianinas no suco liofilizado.

Estocagem		k (dias ⁻¹)	$t_{1/2}$ real (dias)	R^2
T (°C)	a_w			
25	0,328	0,0025	277,26	0,992
	0,529	0,0034	203,87	0,990
35	0,328	0,0030	231,05	0,989
	0,529	0,0046	150,68	0,979

O aumento da temperatura de estocagem levou a uma degradação mais rápida das antocianinas, o que era de certa forma esperado, dada a sensibilidade destes pigmentos à temperatura. O aumento da velocidade de reação com a temperatura pode ser observado no cálculo do fator Q_{10} (Tabela 6.6), que foi maior que 1 para todas as amostras, confirmando o aumento na degradação para uma temperatura 10°C maior.

Tabela 6.6. Valores de Q_{10} para as amostras atomizadas estocadas em diferentes a_w 's.

Amostra	a_w	Tempo	Q_{10}
Maltodextrina 10DE	0,328	$t < t_2$	1,50
		$t > t_2$	1,40
	0,529	$t < t_2$	2,19
		$t > t_2$	1,67
Maltodextrina 20DE	0,328	$t < t_2$	1,22
		$t > t_2$	1,67
	0,529	$t < t_2$	1,87
		$t > t_2$	1,43
Goma arábica	0,328	$t < t_2$	1,41
		$t > t_2$	1,17
	0,529	$t < t_2$	1,86
		$t > t_2$	1,67
Fécula de mandioca	0,328	$t < t_2$	1,87
		$t > t_2$	1,13
	0,529	$t < t_2$	1,90
		$t > t_2$	2,25
Liofilizada	0,328	$t < t_2 ; t > t_2$	1,20
	0,529	$t < t_2 ; t > t_2$	1,35

Vários autores observaram a influência negativa da temperatura na estabilidade das antocianinas durante a estocagem. Pacheco-Palencia, Hawken e Talcott (2007) estudaram a degradação das antocianinas na polpa de açaí integral, semi-clarificada e clarificada, e observaram uma taxa de degradação 3,5 vezes maior quando as amostras foram estocadas a 20°C, do que quando foram estocadas a 4°C. Ersus e Yurdagel (2007) avaliaram a

estabilidade de microcápsulas de antocianinas extraídas da cenoura preta e verificaram uma perda de 33% ao final de 64 dias de estocagem a 25°C, enquanto que a 4°C a perda foi de 11%. Kirca, Özkan e Cemeroglu (2007) também observaram uma forte dependência da velocidade de degradação das antocianinas em relação à temperatura, durante o aquecimento (70, 80 e 90°C) e a estocagem (20 e 37°C) do suco de cenoura preta com diferentes pHs e teores de sólidos solúveis.

A maior degradação das antocianinas com o aumento da temperatura também pode estar relacionada à presença de açúcares, juntamente com proteínas, que podem resultar na reação de Maillard (escurecimento não enzimático). Essa reação ocorre em geral durante o processamento de alimentos a altas temperaturas ou durante a estocagem por períodos prolongados (NURSTEN, 2005), sendo que o máximo escurecimento ocorre geralmente em atividades de água entre 0,5 e 0,75, apesar de acima de uma a_w de 0,2 já começar a ocorrer um aumento na velocidade da reação de Maillard (FENEMMA, 1996). De acordo com Von Elbe e Shwartz (1996), a presença de açúcares ou de produtos resultantes da sua degradação pode acelerar a degradação das antocianinas, uma vez que a taxa de degradação destes pigmentos segue a taxa de degradação do açúcar para furfural. O furfural, que é derivado das aldopentoses, e o hidroximetilfurfural, derivado das ceto-hexoses, são produtos resultantes da reação de Maillard, que condensam juntamente com as antocianinas, resultando em compostos de coloração marrom. Segundo os autores, essa reação é altamente dependente da temperatura, sendo acelerada pela presença de oxigênio e ocorrendo com frequência em sucos de frutas.

De um modo geral, a influência da temperatura sobre a taxa de degradação das antocianinas foi maior para as amostras estocadas na umidade relativa mais alta, principalmente durante a primeira cinética de degradação, o que pode ser observado pelos valores de Q_{10} (Tabela 6.6). Isso indica que a atividade de água também exerce influência sobre a degradação das antocianinas no suco de açaí em pó. Quanto maior a quantidade de água, maior a mobilidade molecular dentro do alimento, o que facilita as reações físico-químicas de degradação.

A influência da atividade de água sobre a estabilidade da betanina e da vulgaxantina presentes no pó de beterraba produzido por liofilização foi estudada por Cohen e Saguy (1983). Os autores observaram um decréscimo de aproximadamente uma ordem de magnitude na estabilidade, quando a a_w aumentou de 0,32 para 0,75 e verificaram que a velocidade de reação aumentou exponencialmente com o aumento da a_w .

Garzón e Wrolstad (2001) e Cai, Sun e Corke (1998) também observaram o aumento considerável nas velocidades de reação e uma redução nos tempos de meia-vida em antocianinas baseadas na pelargonidina e em betacianinas, respectivamente, quando aumentaram a a_w dos extratos. Segundo Cai, Sun e Corke (1998), a atividade de água foi o fator mais importante para a estabilidade das betacianinas no escuro, na ausência de ar e a qualquer temperatura.

Amr e Al-Tamimi (2007) observaram um efeito negativo bastante pronunciado da atividade de água sobre a retenção de antocianinas no extrato da flor ranúnculo. De acordo com os autores, valores de a_w baixos resultam em uma menor conversão das antocianinas para sua base carbinol hidratada, que é menos estável, o que explica a maior retenção dos pigmentos nos pós estocados nessa condição.

Teoricamente, em materiais no estado vítreo, a alta viscosidade da matriz (cerca de 10^{12} Pa.s) não permite a ocorrência de reações controladas pela difusão (SLADE e LEVINE, 1991). No entanto, alguns autores observaram a ocorrência de reações controladas pela difusão, como a reação de Maillard, a oxidação de lipídeos e a hidrólise do aspartame (MIAO e ROOS, 2004, ORLIEN *et al.*, 2000, BELL e HAGEMAN, 1994), em materiais no estado vítreo, o que contraria a teoria de Slade e Levine (1991), de que a estocagem à temperatura inferior à temperatura de transição vítrea (T_g) garante a estabilidade de um produto. De acordo com Schebor *et al.* (1999), fatores como a mobilidade rotacional, o envelhecimento do material vítreo (medido pela entalpia de relaxação) e a difusão através de poros ou defeitos em sua estrutura, além da heterogeneidade característica dos sistemas alimentícios, podem explicar a ocorrência de reações químicas, mesmo no estado vítreo.

Dessa forma, a difusão do oxigênio pode ter provocado a degradação destes pigmentos nas partículas do suco de açaí em pó.

Gradinaru *et al.* (2003), estudando a estabilidade de antocianinas extraídas de hibiscos, liofilizadas e estocadas a 40°C, sob diferentes umidades relativas, também verificaram a degradação das antocianinas a temperaturas abaixo da T_g e apontaram para a possibilidade de algum tipo de mobilidade ocorrendo no estado vítreo, indicando que a temperatura de transição vítrea não é suficiente para ser considerada como um índice absoluto de determinação da estabilidade de um alimento. Segundo os autores, a heterogeneidade da matriz vítrea, a distribuição não homogênea da água e a separação de fases (alguns componentes que podem se separar da matriz inerte) afetam as taxas de reação e são as possíveis causas da ocorrência dessas reações, mesmo abaixo da T_g . Os autores traçaram um gráfico de $k^{-1} \times (T - T_g)$ e observaram uma dependência linear da taxa de reação (k) com a diferença ($T - T_g$), curiosamente sem nenhum aumento brusco próximo às vizinhanças da T_g . Roos e Himberg (1994), ao contrário, traçando o mesmo gráfico, observaram um aumento considerável na velocidade de reação a temperaturas superiores à T_g , quando avaliaram o escurecimento não enzimático de um sistema modelo composto por maltodextrina, lisina e xilose. Tsimidou e Biliaderis (1997), por sua vez, não observaram perda de carotenoides no açafrão estocado em temperaturas inferiores à T_g .

Nas Figuras 6.1 a 6.5, observa-se que o aumento na degradação das antocianinas foi bem mais pronunciado nos pós estocados na maior temperatura (35°C) e maior umidade relativa (52,9%), em relação aos estocados nas outras condições. Conforme mencionado anteriormente, a atividade de água à qual os pós foram expostos (0,529) foi selecionada de acordo com os valores de a_w crítica determinados no Capítulo 5, calculados com base na temperatura de transição vítrea e nas isotermas de sorção. No entanto, essas determinações foram realizadas a 25°C. Supondo que a temperatura exerça apenas uma pequena influência sobre as isotermas de sorção (e conseqüentemente sobre a T_g), conforme foi observado por Gabas *et al.* (2007), Righetto (2003), Silva, Silva e Pena (2008), e considerando-se os gráficos apresentados na Figura 5.6, observa-se que para uma temperatura de 35°C, a atividade de água crítica é menor do que a calculada a 25°C. Sendo assim, é possível que os

pós estocados a 35°C e a 52,9% de umidade relativa não estivessem no estado vítreo, o que pode ser a causa da maior degradação das antocianinas nessas condições, uma vez que a mobilidade das moléculas é muito maior, facilitando a ocorrência das reações de oxidação. Embora não tenha sido observada nenhuma evidência visual de que o material estivesse acima da temperatura de transição vítrea (exceto no caso da maltodextrina 20DE, que apresentou um ligeiro início de aglomeração), vale lembrar que a transição vítrea ocorre em uma faixa de temperaturas e não é definida como um valor específico de temperatura. Portanto, é possível que as amostras estocadas a 35°C estivessem dentro dessa faixa.

Comparando-se os diferentes agentes carreadores utilizados, observa-se que as partículas produzidas com maltodextrina 10DE foram as que apresentaram o maior tempo de meia-vida, em todas as condições estudadas, seguidas por aquelas produzidas com goma arábica. As partículas produzidas com maltodextrina 20DE e com fécula de mandioca apresentaram as maiores velocidades de degradação e, conseqüentemente, menores tempos de meia-vida, em relação às demais.

Rodríguez-Hernández *et al.* (2005) observaram melhor retenção de vitamina C no figo da índia em pó produzido com maltodextrina 10DE do que no produzido com maltodextrina 20DE, após a secagem. Os autores atribuíram essa maior retenção às melhores propriedades “ligantes” da maltodextrina 10DE, que apresenta um maior grau de polimerização. Cai e Corke (2000) também observaram que a retenção das betacianinas diminuiu com o aumento da DE após 16 semanas de estocagem, em pigmentos extraídos do amaranto e secos em *spray dryer*, e atribuíram esses resultados à maior higroscopicidade das maltodextrinas com maior DE, que adsorvem mais água e estão mais susceptíveis às reações de degradação.

Conforme discutido no Capítulo 5, as partículas produzidas com maltodextrina 10DE foram as que apresentaram maior valor de atividade de água crítica, sendo assim consideradas as mais estáveis, o que foi refletido na menor degradação das antocianinas apresentada pelas mesmas. A maior retenção de antocianinas nessa amostra, em relação às demais, também pode estar relacionada à distribuição do tamanho de suas partículas. De

acordo com a Figura 4.2 (Capítulo 4), a amostra produzida com maltodextrina 10DE apresentou um número menor de partículas com diâmetros muito pequenos (em torno de 1 μm), quando comparada às outras. Quando menor o tamanho das partículas, maior é a superfície exposta ao ambiente e, conseqüentemente, maior a degradação dos compostos oxidáveis. Além disso, as amostras produzidas com maltodextrina 10DE apresentaram maior densidade absoluta, o que implica na difusão do oxigênio a uma velocidade mais lenta (DESOBRY, NETTO e LABUZA, 1997), retardando, assim, a oxidação das antocianinas.

As partículas produzidas com goma arábica apresentaram a cinética de primeira ordem até os 45 dias de estocagem, diferentemente das demais, em que o início da segunda cinética se deu aos 60 dias. Isso pode indicar um menor número de partículas do suco livres (não encapsuladas), ou ainda ser consequência da maior velocidade de degradação observada na primeira cinética, que fez com que as antocianinas “não protegidas” fossem degradadas mais rapidamente.

Embora as partículas produzidas com fécula de mandioca tenham apresentado alguns dos menores tempos de meia-vida, observa-se que na primeira cinética de degradação, os valores das constantes de reação foram baixos e próximos aos da maltodextrina 10DE. Essa degradação lenta das antocianinas neste período pode ser explicada pela baixa higroscopicidade destas partículas em relação às demais, o que implica em uma menor quantidade de água adsorvida e, assim, em uma menor mobilidade molecular, dificultando as reações de oxidação. Além disso, as partículas produzidas com fécula de mandioca apresentaram uma porosidade menor em relação a todas as outras, o que representa uma menor quantidade de poros contendo oxigênio disponível para a degradação dos pigmentos (tanto no interior das partículas como também entre as partículas). Já na segunda cinética, entretanto, os valores de k foram em geral maiores do que os obtidos para as demais amostras. Conforme discutido anteriormente, como a fécula de mandioca apresenta uma solubilidade muito baixa, não se pode afirmar que tenha ocorrido a formação de uma matriz contendo a fécula e o suco e, dessa forma, a proteção

conferida por este agente carreador ao longo da estocagem foi menor em relação aos demais agentes, que pareceram ter encapsulado o suco.

Comparando-se os resultados observados para o suco de açaí atomizado com os obtidos para o suco liofilizado, observa-se que a retenção de antocianinas foi bem maior nos pós produzidos com a adição de agentes carreadores, que apresentou tempos de meia-vida consideravelmente superiores ao pó liofilizado (não encapsulado). Enquanto o tempo necessário para a degradação de 50% das antocianinas presentes no suco de açaí atomizado, por exemplo, estocado a 25°C e umidade relativa de 32,8%, varia entre 2,2 e 3,4 anos, no suco liofilizado essa degradação ocorre em cerca de 9 meses.

Dessa forma, a microencapsulação pode ser considerada um processo eficiente na proteção de compostos sensíveis, como as antocianinas, durante a estocagem. Mesmo no caso da fécula de mandioca, em que não se pode afirmar que a microencapsulação tenha ocorrido, a presença do agente carreador conferiu maior proteção aos pigmentos do suco de açaí.

6.3.2. Atividade antioxidante

A atividade antioxidante determinada pelo método de captura dos radicais livres DPPH foi medida ao longo dos 120 dias de estocagem. Os resultados obtidos para as partículas produzidas com os diferentes agentes carreadores e para o suco de açaí liofilizado estão apresentados nas Figuras 6.6 a 6.10.

Seguindo a mesma tendência que a apresentada pelas antocianinas, a atividade antioxidante apresentou um maior decréscimo nos primeiros 45-60 dias de estocagem, confirmando a relação existente entre o teor de antocianinas e a atividade antioxidante presente nos alimentos que contêm estes pigmentos.

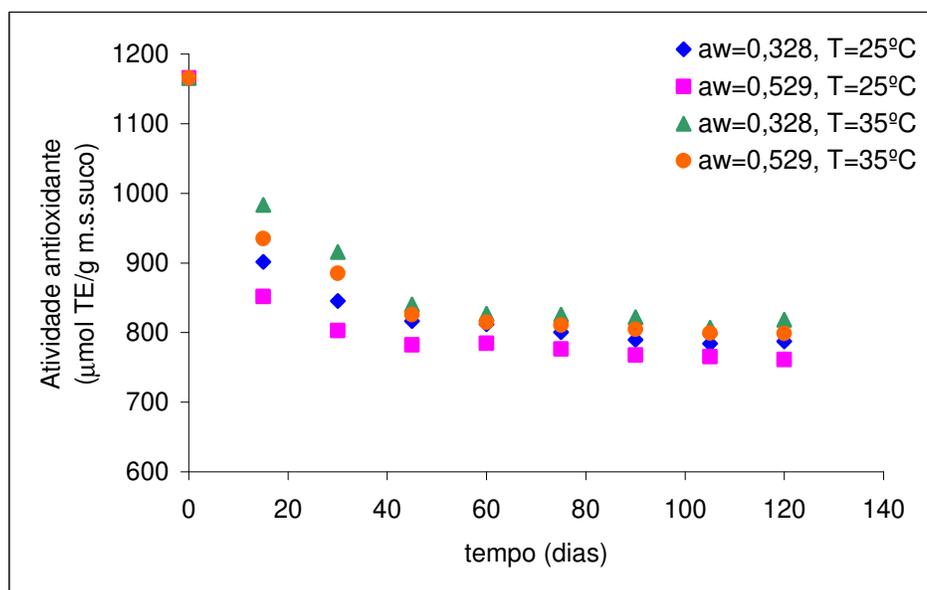


Figura 6.6. Atividade antioxidante das partículas produzidas com maltodextrina 10DE, estocadas em diferentes condições de temperatura e atividade de água.

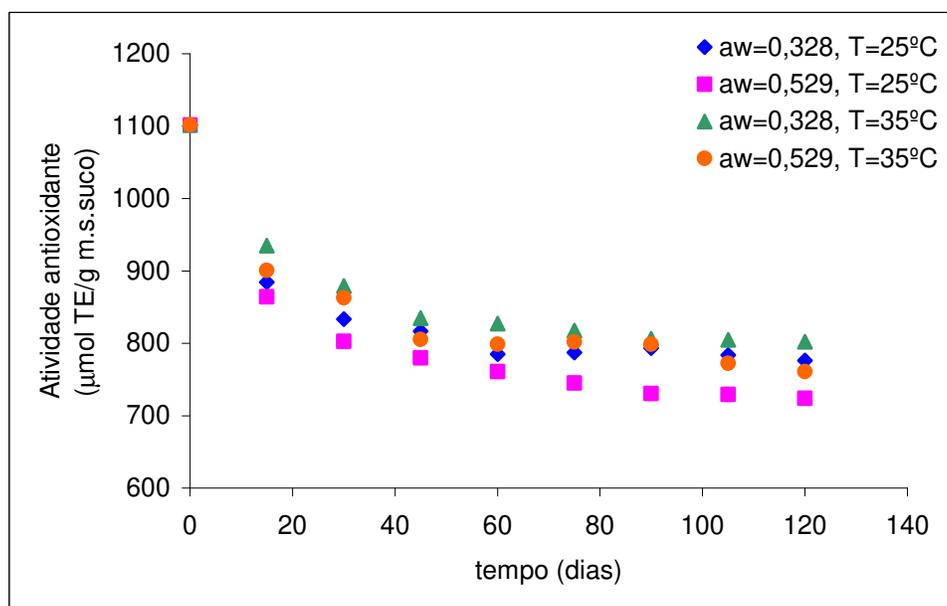


Figura 6.7. Atividade antioxidante das partículas produzidas com maltodextrina 20DE, estocadas em diferentes condições de temperatura e atividade de água.

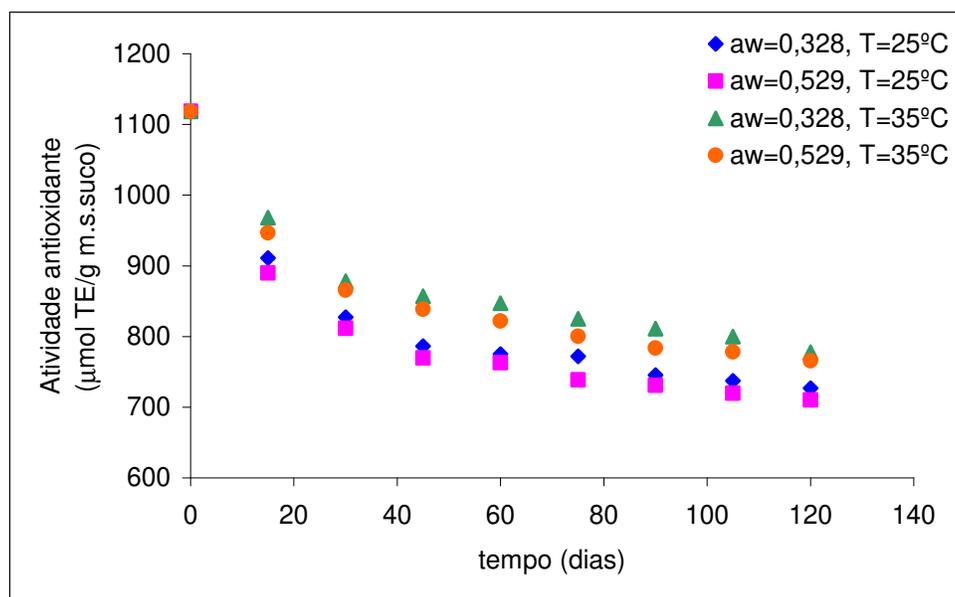


Figura 6.8. Atividade antioxidante das partículas produzidas com goma arábica, estocadas em diferentes condições de temperatura e atividade de água.

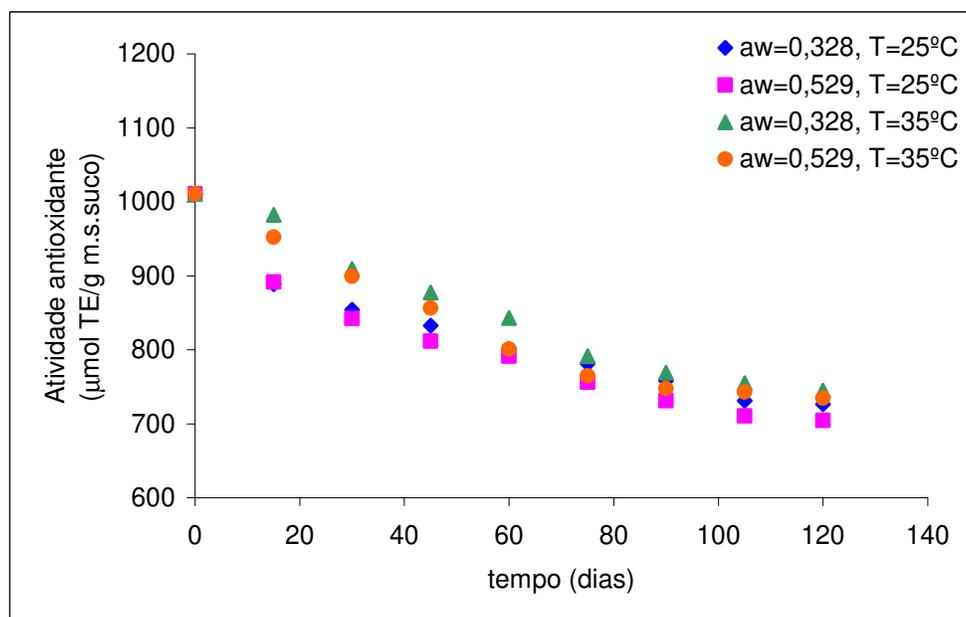


Figura 6.9. Atividade antioxidante das partículas produzidas com fécula de mandioca, estocadas em diferentes condições de temperatura e atividade de água.

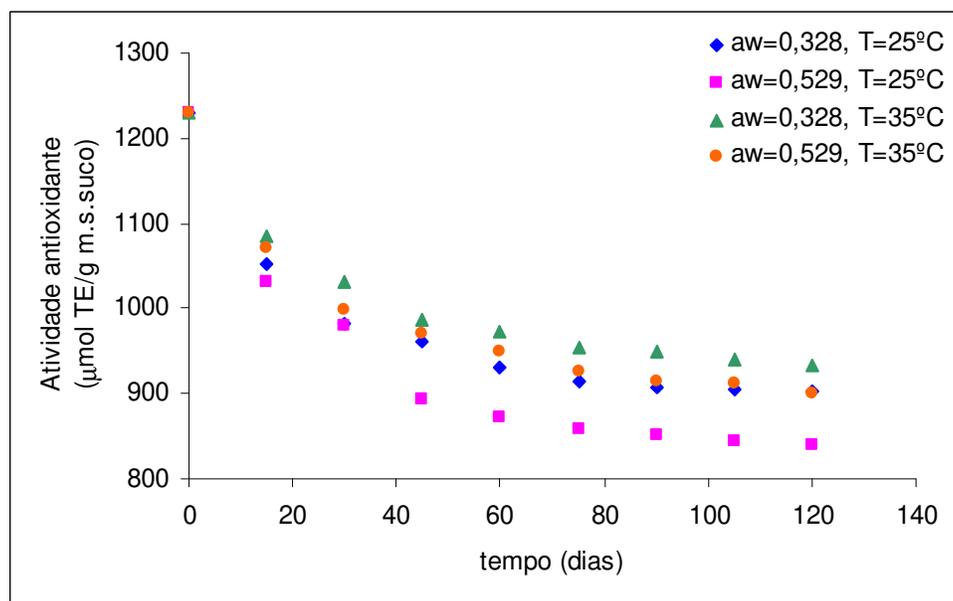


Figura 6.10. Atividade antioxidante das partículas do suco de açaí liofilizado, estocadas em diferentes condições de temperatura e atividade de água.

A atividade de água apresentou um efeito negativo sobre a atividade antioxidante, o que provavelmente está relacionado à maior degradação de antocianinas ocorrida nessas condições. A temperatura, no entanto, apresentou um efeito oposto ao esperado: foi observada uma maior atividade antioxidante em todas as amostras estocadas a 35°C, quando comparadas às estocadas a 25°C. Diante deste comportamento, duas possíveis explicações foram encontradas para justificar esse aumento da atividade antioxidante: a presença de outros compostos no açaí (além dos polifenóis) que contribuam para sua capacidade antioxidante e a ocorrência da reação de Maillard.

Conforme discutido no Capítulo 4, a relação entre a atividade antioxidante e o teor de polifenóis para o açaí foi um pouco maior do que os valores encontrados para várias outras frutas (WU *et al.*, 2004). Isso, de acordo com alguns pesquisadores (SCHAUSS *et al.*, 2006; LICHTENTHÄLER *et al.*, 2005), indica que o açaí pode conter outras substâncias que contribuam para sua capacidade antioxidante, além dos polifenóis. A estocagem à temperatura de 35°C pode ter aumentado a biodisponibilidade dessas substâncias, resultando, assim, no aumento da atividade antioxidante do produto.

A ocorrência da reação de Maillard em produtos com baixa atividade de água tem sido estudada por alguns autores (SCHEBOR *et al.*, 1999; MIAO e ROOS, 2004). Righetto (2003) avaliou a estabilidade da acerola em pó produzida por *spray drying*, utilizando maltodextrina e combinações de maltodextrina e goma arábica como agentes encapsulantes, e observou a ocorrência do escurecimento não enzimático durante o tempo de estocagem, em todas as amostras. O escurecimento apresentou uma cinética de ordem zero, ou seja, um aumento linear com o tempo. A autora também observou um aumento nas taxas de reação com o aumento da temperatura de estocagem.

Alguns estudos comprovaram que os produtos da reação de Maillard, principalmente os intermediários, que são incolores, apresentam capacidade antioxidante (LEUNG, 1987; MORALES e JIMÉNEZ-PÉREZ, 2001). No entanto, os mecanismos e moléculas envolvidas nessa reação ainda não são bem conhecidos. Dessa forma, o aumento da temperatura de estocagem pode ter resultado na maior formação de produtos resultantes da reação de Maillard e, conseqüentemente, em maiores valores de atividade antioxidante do suco açaí em pó.

Malheiros (2007) estudou a estabilidade da erva-mate estocada a 25°C e 75% de umidade relativa, em diferentes embalagens, e também verificou indícios da ocorrência da reação de Maillard durante a estocagem. A autora observou uma maior proteção contra a oxidação lipídica nas amostras com maior atividade de água e citou os produtos da reação de Maillard (problema frequente na armazenagem de vegetais desidratados) como uma possível causa do aumento dessa proteção.

Ao contrário do ocorrido para o teor de antocianinas, a redução da atividade antioxidante dos pós produzidos por atomização (com adição de agentes carreadores) e por liofilização (sem adição desses agentes) não apresentou diferenças significativas entre si. Todas as amostras apresentaram uma redução de cerca de 30-35% ao final de 120 dias, em relação à atividade antioxidante inicial. Este resultado mais uma vez sugere que as antocianinas não são os únicos compostos responsáveis pela capacidade antioxidante do açaí e provavelmente existem outras substâncias, ainda não identificadas, que contribuam para essa atividade.

6.4. CONCLUSÕES

A degradação das antocianinas no suco de açaí seco por *spray drying* com diferentes agentes carreadores apresentou duas cinéticas de primeira ordem: a primeira, com velocidade maior, até 45-60 dias de estocagem, e a segunda, com velocidade menor, após esse período.

A temperatura exerceu um efeito negativo sobre a estabilidade das antocianinas, o que era de certa forma esperado, uma vez que estes pigmentos são bastante sensíveis ao calor. O aumento da atividade de água também resultou em uma maior degradação, devido à maior mobilidade molecular e, conseqüentemente, maior facilidade de difusão do oxigênio, acelerando as reações de oxidação das antocianinas.

A maltodextrina 10DE foi o agente carreador que resultou em partículas com maior tempo de meia-vida, seguida pela goma arábica.

Analogamente ao teor de antocianinas totais, a capacidade antioxidante das amostras também diminuiu com o aumento da atividade de água. No entanto, o aumento da temperatura acarretou em maiores valores de atividade antioxidante, o que não era esperado.

6.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMR, A.; AL-TAMIMI, E. Stability of the crude extracts of *Ranunculus asiaticus* anthocyanins and their use as food colourants. **International Journal of Food Science and Technology**, v.42, n.8, p.985-991, 2007.

BELL, L. N.; HAGEMAN, M. J. Differentiating between the effects of water activity and glass transition-dependent mobility on a solid state chemical reaction: aspartame degradation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.42, n.11, p.2398-2401, 1994.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v.28, n.1, p.25-31, 1995.

CAI, Y.Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthus* betacyanin pigments. **Journal of Food Science**, v.65, n.6, p.1248-1252, 2000.

CAI, Y.; SUN, M.; CORKE, H. Colorant properties and stability of *Amaranthus* betacyanin pigments. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.46, n.11, p.4491-4495, 1998.

COHEN, E.; SAGUY, I. Effect of water activity and moisture content on the stability of beet powder pigments. **Journal of Food Science**, v.48, n.3, p.703-707, 1983.

COISSON, J.D.; TRAVAGLIA, F.; PIANA, G.; CAPASSO, M.; ARLORIO, M. *Euterpe oleracea* juice as a functional pigment for yogurt. **Food Research International**, v.38, n.8-9, p.893-897, 2005.

DE ROSSO, V.V.; MERCADANTE, A.Z. Evaluation of colour and stability of anthocyanins from tropical fruits in an isotonic soft drink system. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.8, n.3, p.347-352, 2007.

DESOBRY, S.A.; NETTO, F.M.; LABUZA, T.P. Comparison of spray-drying, drum-drying and freeze-drying for β -carotene encapsulation and preservation. **Journal of Food Science**, v.62, n.6, p.1158-1162, 1997.

ERSUS, S.; YURDAGEL, U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray dryer. **Journal of Food Engineering**, v.80, n.3, p.805-812, 2007.

FENNEMA, O.R. Water and ice. In: FENNEMA, O.R. (Ed.). **Food Chemistry**. New York, Marcel Dekker, 1996, p.17-94.

FRANCIS, F.J. Food colorants: anthocyanins. **Critical Reviews of Food Science and Nutrition**, v.28, n.4, p.273-314, 1989.

GABAS, A.L.; TELIS, V.R.N.; SOBRAL, P.J.A.; TELIS-ROMERO, J. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. **Journal of Food Engineering**, v.82, n.2, p.246-252, 2007.

GARZÓN, G.A.; WROLSTAD, R.E. The stability of pelargonidin-based anthocyanins at varying water activity. **Food Chemistry**, v.75, n.2, p.185-196, 2004.

GRADINARU, G.; BILIADERIS, C.G.; KALLITHRAKA, S.; KEFALAS, P.; GARCIA-VIGUERA, C. Thermal stability of *Hibiscus sabdariffa* L. anthocyanins in solution and in solid state: effects of copigmentation and glass transition. **Food Chemistry**, v.83, n.3, p.423-436, 2003.

KIRCA, A.; ÖZKAN, M.; CEMEROGLU, B. Effects of temperature, solid content and pH on the stability of black carrot anthocyanins. **Food Chemistry**, v.101, n.1, p.212-218, 2007.

LABUZA, T.P.; SCHMIDL, M.K. Accelerated shelf-life testing of foods. **Food Technology**, v.39, n.9, p.57-62, 1985.

LEUNG, H.K. Influence of water activity on chemical reactivity. In: ROCKLAND, L.B.; BEUCHAT, L.R. **Water activity: theory and applications to food**. New York, Marcel Dekker, 1987, p.27-54.

LICHTENTHÄLER, R.; BELANDRINO, R.; MAIA, J.G.; PAPAGIANNPOULOS, M.; FABRICIUS, H.; MARX, F. Total antioxidant scavenging capacities of *Euterpe oleracea* Mart. (açai) fruits. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v.56, n.1, p.53-64, 2005.

MALHEIROS, G.C. **Estudo da alteração da cor e degradação da clorofila durante armazenagem de erva-mate tipo chimarrão**. Santa Maria, 2007, 103p. Dissertação

(Mestre em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) – Centro de Ciências Rurais,
Universidade Federal de Santa Maria.

MATIOLI, G.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Licopeno encapsulado em goma arábica e maltodextrinas: Estudo da estabilidade. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.5, p.197-203, 2002.

MIAO, S.; ROOS, Y.H. Comparison of nonenzymatic browning kinetics in spray-dried and freeze-dried carbohydrate-based food model systems. **Journal of Food Science**, v.69, n.7, p.E222-E331, 2004.

MORALES, F.J.; JIMÉNEZ-PÉREZ, S. Free radical scavenging capacity of Maillard reaction products as related to colour and fluorescence. **Food Chemistry**, v.72, n.1, p.119-125, 2001.

NURSTEN, H.E. **The Maillard reaction: chemistry, biochemistry, and implications**. Reading, Royal Society of Chemistry, 2005, 214p.

ORLIEN, V.; ANDERSEN, A.B.; SINKKO, T.; SKIBSTED, L.H. Hydroperoxide formation in rapeseed oil encapsulated in a glassy food model as influenced by hydrophilic and lipophilic radicals. **Food Chemistry**, v.68, n.2, p.191-199, 2000.

PACHECO-PALENCIA, L.A.; HAWKEN, P.; TALCOTT, S.T. Phytochemical, antioxidant and pigment stability of açai (*Euterpe oleracea* Mart.) as affected by clarification, ascorbic acid fortification and storage. **Food Research International**, v.40, n.5, p.620-628, 2007.

PROVENZI, G.; FALCÃO, L.D.; FETT, R.; LUIZ, M.T.B. Estabilidade de antocianinas de uvas Cabernet Sauvignon com β - e γ -ciclodextrinas. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.9, n.3, p.165-170, 2006.

RIGHETTO, A.M. **Caracterização físico-química e estabilidade de suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização**. Campinas, 2003. 178p. Tese

(Doutorado em Ciência da Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, G.R.; GONZÁLEZ-GARCÍA, R.; GRAJALES-LAGUNES, A.; RUIZ-CABRERA, M.A. Spray-drying of cactus pear juice (*Opuntia streptacantha*): Effect on the physicochemical properties of powder and reconstituted product. **Drying Technology**, v.23, n.4, p.955-973, 2005.

ROOS, Y.H.; HIMBERG, M.J. Nonenzymatic browning behavior, as related to glass transition of a food model at chilling temperatures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.42, n.4, p.893-898, 1994.

SCHAUSS, A.G.; WU, X.; PRIOR, R.L.; OU, B.; HUANG, D.; OWENS, J.; AGARWAL, A.; JENSEN, G.S.; HART, A.N.; SHANBROM, E. Antioxidant capacity and other bioactivities of the freeze-dried amazonian palm berry, *Euterpe oleracea* Mart. (Acai). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, n.22, p.8604-8610, 2006.

SCHEBOR, C.; BUERA, M.P.; KAREL, M., CHIRIFE, J. Color formation due to non-enzymatic browning in amorphous, glassy, anhydrous, model systems. **Food Chemistry**, v.65, n.4, p.427-432, 1999.

SILVA, A.E.; SILVA, L.H.M.; PENA, R.S. Comportamento higroscópico do açaí e cupuaçu em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, n.4, p.895-901, 2008.

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

SMITH, M.; MARLEY, K.; SEIGLER, D.; SINGLETARY, K.; MELINE, B. Bioactive properties of wild blueberry fruits. **Journal of Food Science**, v.65, n.2, p.352-356, 2000.

TSIMIDOU, M.; BILIADERIS, C.G. Kinetic studies of saffron (*Crocus sativus* L.) quality deterioration. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.45, n.8, p.2890-2898, 1997.

VON ELBE, J.H.; SHWARTZ, S.J. Colorants. In: FENNEMA, O.R. **Food Chemistry**. New York, Marcel Dekker, 1996, p.651-722.

WANG, H.; CAO, G.; PRIOR, R.L. Oxygen radical absorbing capacity of anthocyanins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.45, n.2, p.304-309, 1997.

WROLSTAD, R.E. Anthocyanin pigments – bioactivity and coloring properties. **Journal of Food Science**, v.69, n.5, p.419-421, 2004.

WU, X.; BEECHER, G.R.; HOLDEN, J.M.; HAYTOWITZ, D.B.; GEBHARDT, S.E.; PRIOR, R.L. Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, n.12, p.4026-4037, 2004.

CAPÍTULO 7 : CONCLUSÕES GERAIS

No estudo da influência das condições de processo de secagem em *spray dryer* do suco de açaí, a temperatura de secagem exerceu um efeito positivo sobre o rendimento de processo e a higroscopicidade, e um efeito negativo sobre a umidade e a retenção de antocianinas. O aumento da vazão mássica de alimentação provocou a diminuição do rendimento e da higroscopicidade e o aumento da umidade das amostras, enquanto o aumento da concentração de agente carreador resultou em menores higroscopicidades e maiores rendimentos de processo. O aumento da temperatura de secagem resultou em um maior número de partículas com superfície lisa e com maior diâmetro médio. Maiores concentrações de agente carreador também levaram à produção de partículas maiores.

Portanto, as condições escolhidas para a produção de partículas com diferentes agentes carreadores foram: temperatura de secagem de 140°C, vazão mássica de 15g/min e concentração de agente de 6%.

A produção de partículas utilizando diferentes agentes carreadores resultou em pós com umidades entre 2,0–3,0%, e atividades de água inferiores a 0,3. As amostras produzidas com maltodextrina 20DE e com goma arábica apresentaram umidades ligeiramente superiores às demais e também as partículas com o menor diâmetro médio.

As partículas produzidas com as maltodextrinas 10DE e 20DE e a goma arábica não apresentaram diferença significativa entre si com relação à solubilidade, densidade aparente e porosidade, e apresentaram uma pequena diferença em relação ao tempo de molhamento. As partículas produzidas com fécula de mandioca foram as menos solúveis e com maior diâmetro médio, além de apresentarem formato oval e superfície lisa, ao contrário das demais, que apresentaram formato esférico e superfície rugosa. Estas partículas também foram as que apresentaram a maior densidade aparente, menor porosidade e menor tempo de molhamento.

A cianidina-3-rutinosídeo foi a antocianina presente em maior quantidade no suco de açaí desidratado e foi melhor preservada quando a goma arábica foi utilizada com agente carreador. No entanto, considerando-se o teor de antocianinas totais, todos os agentes proporcionaram uma proteção semelhante durante o processo de secagem, com exceção da fécula de mandioca, que resultou em uma menor retenção das antocianinas.

As isotermas de sorção das amostras produzidas com os diferentes agentes carreadores apresentaram um bom ajuste a todos os modelos utilizados, com valores de R^2 próximos de 1 e valores de erro relativo médio em geral inferiores a 10%. As amostras produzidas com fécula de mandioca foram as menos higroscópicas, seguidas pelas produzidas com maltodextrina 10DE enquanto as amostras secas com goma arábica e maltodextrina 20DE apresentaram as maiores higroscopicidades.

O efeito plasticizante da água foi confirmado pela diminuição da temperatura de transição vítrea com o aumento da umidade das amostras armazenadas em diferentes atividades de água. As condições críticas de estocagem dos pós (acima das quais o suco de açaí em pó se torna “pegajoso” e susceptível a várias alterações indesejáveis) foram determinadas com base nas isotermas de sorção e na temperatura de transição vítrea. As atividades de água críticas variaram entre 0,535 e 0,574 e as umidades críticas variaram entre 0,061 e 0,100 g/g matéria seca, respectivamente. A maltodextrina 10DE foi o agente carreador que resultou no pó com maior atividade de água crítica.

Em relação à estabilidade das antocianinas à estocagem, duas cinéticas de degradação foram observadas: uma mais rápida, nos primeiros 45-60 dias de estocagem, e outra mais lenta, após esse período. O aumento da temperatura e da umidade relativa de estocagem resultou em maiores constantes de reação e menores tempos de meia-vida, como consequência da alta sensibilidade térmica das antocianinas e do aumento da mobilidade molecular, que facilitou as reações de oxidação desses pigmentos. A atividade antioxidante das amostras também diminuiu com o aumento da atividade de água, mas aumentou com o aumento da temperatura de estocagem, o que pode ser consequência de substâncias presentes no açaí, além dos polifenóis, que contribuam para sua capacidade antioxidante, e

da reação de Maillard, que também resulta em compostos com atividade antioxidante. As partículas produzidas com maltodextrina 10DE foram as que apresentaram maior tempo de meia-vida, seguidas pelas produzidas com goma arábica.

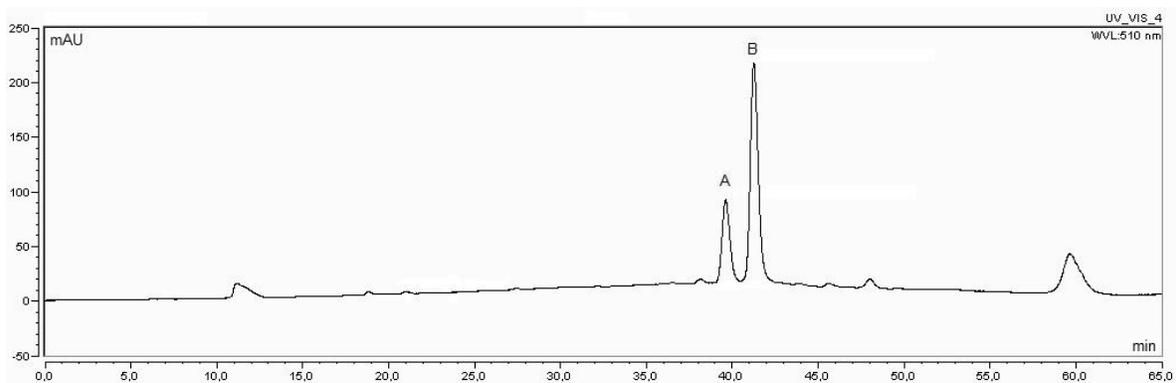
Diante do exposto, levando-se em consideração as vantagens apresentadas pela maltodextrina 10DE, tais como alta solubilidade, baixa viscosidade, ausência de sabor e principalmente seu baixo custo, e considerando-se os resultados obtidos para este agente no presente trabalho, pode-se concluir que, dentre os quatro tipos de agentes carreadores utilizados, a maltodextrina 10DE foi o mais adequado para a produção do suco de açaí em pó. A maltodextrina 20DE, no geral, apresentou características inferiores às da maltodextrina 10DE, principalmente no que diz respeito à estabilidade em diferentes umidades relativas e à retenção das antocianinas durante a estocagem. A goma arábica, apesar de resultar em uma proteção ligeiramente maior das antocianinas e polifenóis durante o processo de secagem, promoveu uma menor proteção durante a estocagem. Além disso, seu alto custo torna seu uso inviável economicamente. Por fim, a fécula de mandioca, mesmo resultando em partículas menos higroscópicas e com menor tempo de molhamento, apresenta a grande desvantagem de ser altamente insolúvel, característica indesejável tanto do ponto de vista do processo (já que uma quantidade de material ficou depositada na mangueira do *spray dryer*) como do produto no qual o pó poderá ser aplicado (bebidas, por exemplo).

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

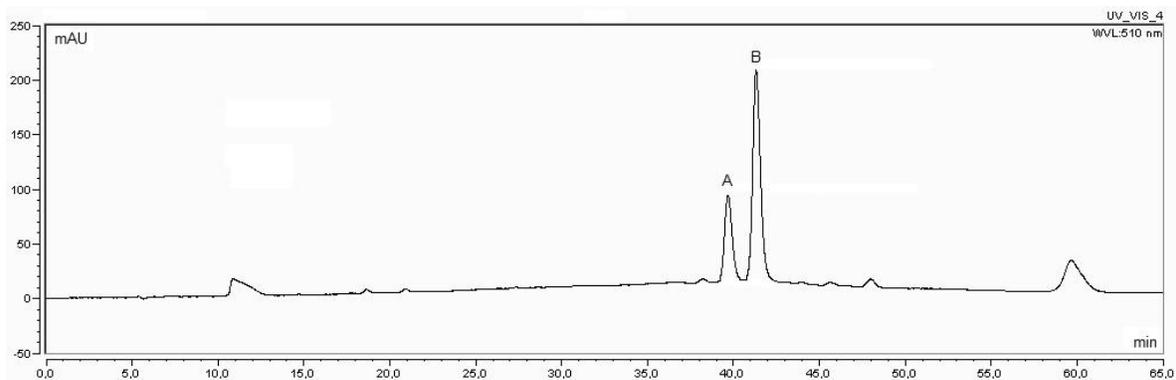
- Estudar o processo de secagem do suco de açaí utilizando não apenas um tipo de agente carreador em cada processo, mas também combinações de diferentes materiais, que possam resultar em produtos de boa qualidade e um bom rendimento de processo, sempre levando em conta a relação custo-benefício.
- Avaliar o efeito de outras variáveis de processo, como a temperatura do suco na entrada do *spray dryer*, pressão e vazão do ar, sobre as propriedades do suco atomizado.
- Utilizar diferentes tipos de agentes carreadores, e não apenas carboidratos, na secagem do suco de açaí. Atualmente, alguns pesquisadores vêm utilizando proteínas como agentes carreadores, principalmente nos casos em que ocorre grande aderência do produto na câmara de secagem (como acontece com a maioria dos sucos de fruta). As proteínas promovem uma modificação na superfície dos pós e a aderência, muitas vezes, passa a ser bem menor.
- Avaliar a estabilidade das antocianinas e a atividade antioxidante, variando não apenas o tipo de agente carreador, mas também a sua concentração.
- Aplicar o pó produzido a partir do suco de açaí como corante em alimentos (iogurtes, bolos, bebidas, sorvete) e avaliar a estabilidade e a biodisponibilidade das antocianinas nestes produtos.
- Aglomerar o pó obtido, visando-se obter um produto com partículas maiores, e avaliar a influência do processo de aglomeração sobre as propriedades de instantaneização do pó.

APÊNDICE A

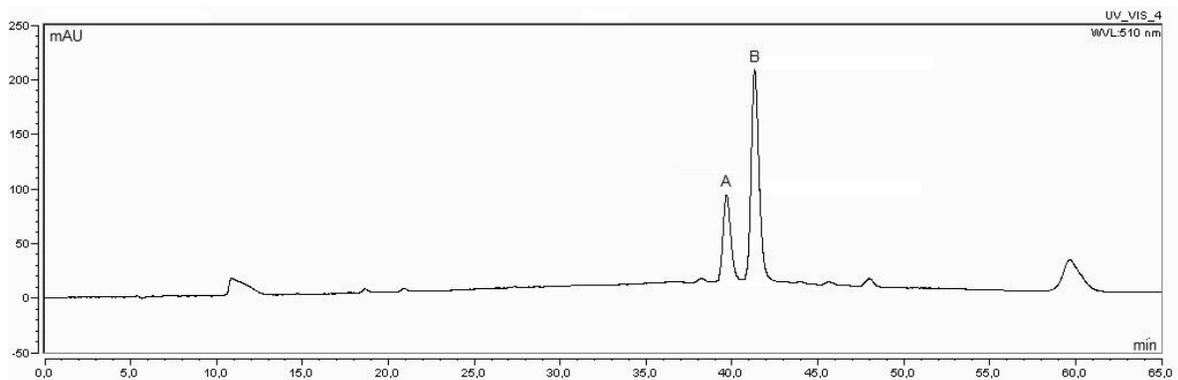
Cromatogramas das antocianinas extraídas do suco de açaí em pó produzido com diferentes agentes carreadores: cianidina-3-glicosídeo (A) e cianidina-3-rutinosídeo (B).



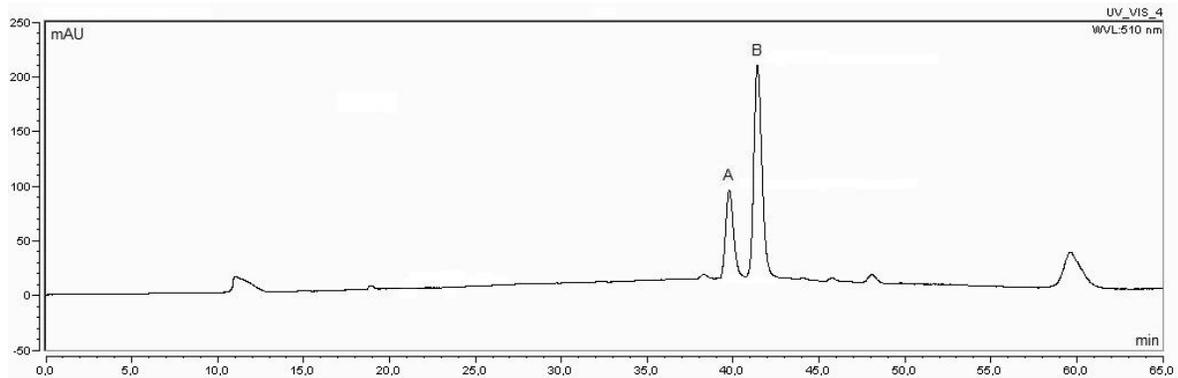
(a) Cromatograma das antocianinas extraídas do suco de açaí filtrado: cianidina-3-glicosídeo (A) e cianidina-3-rutinosídeo (B).



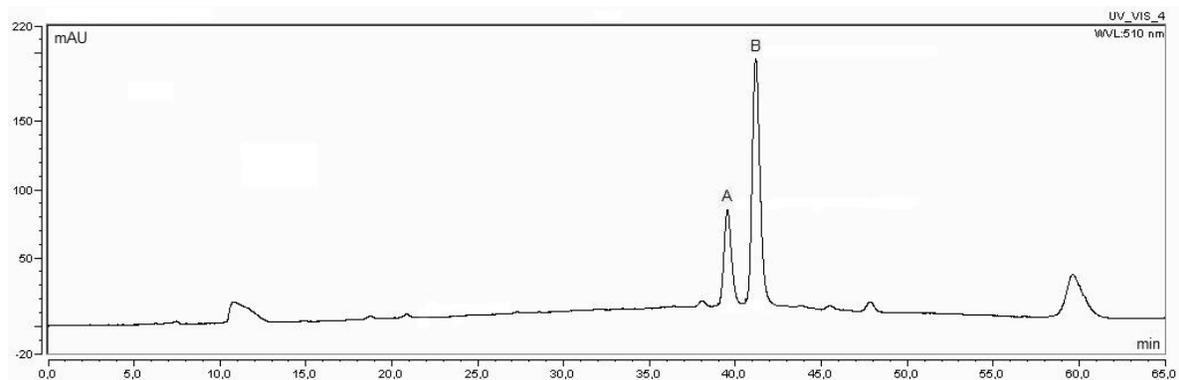
(b) Cromatograma das antocianinas extraídas do suco em pó produzido com maltodextrina 10DE: cianidina-3-glicosídeo (A) e cianidina-3-rutinosídeo (B).



(c) Cromatograma das antocianinas extraídas do suco em pó produzido com maltodextrina 20DE: cianidina-3-glicosídeo (A) e cianidina-3-rutinosídeo (B).



(d) Cromatograma das antocianinas extraídas do suco em pó produzido com goma arábica: cianidina-3-glicosídeo (A) e cianidina-3-rutinosídeo (B).



(e) Cromatograma das antocianinas extraídas do suco em pó produzido com fécula de mandioca: cianidina-3-glicosídeo (A) e cianidina-3-rutinosídeo (B).

APÊNDICE B

LISTA DE PUBLICAÇÕES RESULTANTES DESTE TRABALHO

Artigos completos publicados, aceitos para publicação ou submetidos para análise em periódicos:

- TONON, R.V.; BRABET, C.; HUBINGER, M.D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v.88, n.3, p.411-418, 2008.
- TONON, R.V.; BARONI, A.F.; BRABET, C.; GIBERT, O.; PALLET, D.; HUBINGER, M.D. Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. **Journal of Food Engineering**, v.92, n.3-4, p.215-221, 2009.
- TONON, R.V.; BRABET, C.; PALLET, D.; BRAT, P.; HUBINGER, M.D. Physico-chemical and morphological characterization of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced with different carrier agents. **International Journal of Food Science & Technology**, aceito para publicação em maio de 2009.
- TONON, R.V.; BRABET, C.; HUBINGER, M.D. Influência da temperatura do ar de secagem e da concentração de agente carreador sobre as propriedades físico-químicas do suco de açai em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, aceito para publicação em maio de 2008.
- TONON, R.V.; BRABET, C.; HUBINGER, M.D. Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray dried açai juice produced with different carrier agents. Submetido para análise à revista **Food Chemistry**, em julho de 2009.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

- TONON, R.V.; BRABET, C.; HUBINGER, M.D. Physicochemical characterization of açai powder produced by spray drying with different carrier agents. In: **International Conference of Agricultural Engineering (CIGR)**, 2008, Foz do Iguaçu. Anais do CIGR, 2008.
- TONON, R.V. ; HUBINGER, M. D. . Influência das condições de processo sobre as características físicas e morfológicas da polpa de açai microencapsulada por spray drying. In: **XXXIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP 2007)**, 2007, Aracaju, SE. Anais do ENEMP 2007, 2007.

Resumos publicados em anais de congressos:

- TONON, R.V. ; BRABET, C. ; HUBINGER, M. D. . Microencapsulation of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) pulp by spray drying: Influence of process conditions. In: **International Congress of Engineering and Food - ICEF10**, 2008, Viña del Mar. Proceedings of the International Congress of Engineering and Food, 2008.
- Estudo do comportamento reológico da polpa de açai filtrada adicionada de diferentes concentrações de maltodextrina. In: **7º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos (SLACA)**, 2007, Campinas, SP. Anais do 7º SLACA, 2007.