



Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia

# SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO DO SUCO DE PITAYA VERMELHA (Hylocereus Costaricencis) CULTIVADA NA REGIÃO AMAZÔNICA PARA OBTENÇÃO DE CORANTE NATURAL EM PÓ

## Daniela Lira de Santana

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Lênio José Guerreiro de Faria D. Eng.

Belém – PA

Fevereiro/2019

## SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO DO SUCO DE PITAYA VERMELHA (Hylocereus Costaricencis) CULTIVADA NA REGIÃO AMAZÔNICA PARA OBTENÇÃO DE CORANTE NATURAL EM PÓ

#### Daniela Lira de Santana

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓSGRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TITULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA.

Aprovada por:	
	Prof. Lênio José Guerreiro de Faria, D. Eng. (PRODERNA/ITEC/UFPA – Orientador)
	Profa. Cristiane Maria Leal Costa, D. Eng. (PPGEQ/ITEC/UFPA – Membro Interno)
	Prof. Raul Nunes de Carvalho Junior, D. Eng. (PRODERNA /ITEC/UFPA – Membro Externo)
	Prof. Rosinelson da Silva Pena, D. Eng. (PPGCTA/ITEC/UFPA – Membro Externo)
	Prof. Lucas Meili, D.Sc. (PPGEQ/CTEC/UFAL – Membro Externo)

Belém – PA Fevereiro/2019

Dedico com muito carinho e amor:
À minha família que sempre esteve ao meu lado, me apoiando e me cobrindo
com muito amor.
Aos meus amigos que me ajudaram na construção dessa vitória imensa em minha vida.

### **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida, pelas bênçãos recebidas durante toda a realização deste trabalho e por ter me permitido ter força, coragem e determinação no decorrer do Doutorado de em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia.

A minha amada família Pai, Mãe, irmãos, sobrinhos, filhos e companheiro, pela compreensão e generosidade por estar muitas vezes ausente durante o tempo em que dediquei ao curso de Doutorado.

A Universidade Federal do Pará pela oportunidade a mim concedida através do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia permitindo assim o meu aperfeiçoamento profissional.

Ao Professor Dr. Lênio José Guerreiro de Faria por todos os conhecimentos que foram a mim repassados durante este período do curso, por aceitar me orientar em mais uma etapa acadêmica, pelo carinho, amizade e confiança na realização deste trabalho;

As amigas sempre presentes, Erika Milene Pinto de Sousa, Maria da Conceição da Costa Valente, Carolina de Lourdes Oliveira Cruz e Silva, Elza Brandão Santana, Elisângela Lima Andrade, Lorena Gomes Corumbá, pela importância de suas amizades nesta jornada.

Aos amigos que conquistei no Laboratório de Produtos Naturais (LEPRON) e Laboratório de Corantes pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho e por estarem presentes em todos os momentos no decorrer do meu Doutorado.

À CAPES pelo incentivo financeiro

A todos que de alguma forma me apoiaram para a realização deste trabalho.

Sem sonhos, a vida não tem brilho.

Sem metas, os sonhos não têm alicerces.

Sem prioridades os sonhos não se tornam reais.

Sonhe, trace metas estabeleça prioridades e corra riscos para executar seus sonhos.

## AUGUSTO CURY

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/ITEC/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D. Eng.)

SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO DO SUCO DE PITAYA VERMELHA (Hylocereus Costaricencis) CULTIVADA NA REGIÃO AMAZÔNICA PARA OBTENÇÃO DE CORANTE NATURAL.

## Daniela Lira de Santana

Fevereiro de 2019

Orientador: Lênio José Guerreiro de Faria

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

A pitaya é um fruto da espécie de cactos epífitos do gênero *Hylocereus* (Berger) Britton & Rose, é um alimento nutritivo, fonte de compostos bioativos, apresentando propriedades antioxidantes. Como corante, é uma fonte natural e alternativa para substituição de corantes sintéticos, possui a cor vermelho-púrpura oriunda do pigmento betacianina. Contudo, os corantes naturais diferentes dos sintéticos são oxidados facilmente, por fatores como luz e temperatura, o que potencializa a degradação pigmentar. Nesse contexto, a presente tese visa à obtenção de corante natural em pó, obtido a partir do suco da pitaya vermelha (Hylocereus costaricensis), seco em spray dryer, avaliando a influência das variáveis operacionais e a qualidade do produto final. A secagem ocorreu de maneira planejada estatisticamente, aplicando o planejamento Box Benhken. As variáveis operacionais de entrada foram: temperatura do ar (110-130°C), vazão de alimentação (4,17-12,5 mL.min<sup>-1</sup>) e concentração de agente carreador (maltodextrina 20-DE) (10-30%), as repostas: rendimento de processo, umidade, teor de betacianina e atividade de água. A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) foi aplicada para analisar as variáveis respostas. A vazão de alimentação influenciou todas as respostas, a temperatura do ar influenciou o rendimento do processo e a atividade de água, a concentração do agente carreador influenciou o teor de betacianina e o teor de umidade. Foi estimada a condição ótima de secagem através da Função Desejabilidade Global (116°C; 4,17 mL. min<sup>-1</sup>; 10%). O corante na condição ótima foi avaliado através das isotermas de sorção e termodinamicamente através do calor isostérico. Avaliou-se também estabilidade em dois tipos de ambientes (na presença e ao abrigo de luz). O corante em pó foi aplicado em alimento (iogurte), para que seu potencial como corante alimentício fosse verificado.

**Palavras chave:** Pitaya (*Hylocereus costaricensis*), spray dryer, Planejamento de Experimentos Box Benhken, Corante natural em pó.

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/ITEC/UFPA as a partial fulfillment of therequirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.)

DRYING BY THE ATOMIZATION OF THE RED PITAYA JUICE (*Hylocereus Costaricencis*) CULTIVATED IN THE AMAZON REGION TO OBTAIN NATURAL DYE.

#### Daniela Lira de Santana

Fevereiro de 2019

Advisors: Lênio José Guerreiro de Faria

Research Area: Use and Transformation of Natural

The pitaya is a fruit of the species of epiphytic cacti of the genus Hylocereus (Berger) Britton & Rose, is a nutritious food source of bioactive compounds, presenting antioxidant properties. As a dye, it is a natural and alternative source for substitution of synthetic dyes, it has the red-purple color from the pigment betacyanin. However, natural dyes other than synthetics are easily oxidized by factors such as light and temperature, which potentiates pigmentary degradation. In this context, the aim of this thesis is to obtain a natural powder dye obtained from the red pitaya juice (Hylocereus costaricensis), dried in spray dryer, evaluating the influence of the operational variables and the quality of the final product. Drying occurred in a statistically planned manner, applying the Box Benhken planning. The input operational variables were: air temperature (110-130°C), feed flow (4.17-12.5 mL.min-1) and carrier agent concentration (maltodextrin 20-DE) (10-30%), the responses: process yield, moisture, betacyanin content and water activity. The Response Surface Methodology (MSR) was applied to analyze the response variables. The feed flow influenced all the responses, the air temperature influenced the process yield and the water activity, the concentration of the carrier agent influenced the betacyanin content and the moisture content. The optimum drying condition was estimated using the Global Desire Function (116 ° C, 4.17 mL, min-1, 10%). The dye in the optimum condition was evaluated through the sorption isotherms and thermodynamically through the isosteric heat. Stability was also evaluated in two types of environments (in the presence and under the light). The powdered dye was applied to food (yogurt), so that its potential as a food coloring was verified.

**Key words:** Pitaya (Hylocereus costaricensis), spray dryer, Experiment Planning Box Benhken, Natural dye powder.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1 -
INTRODUÇÃO	1 -
1.1. Objetivos	3 -
1.1.1 Objetivo Geral	3 -
1.1.2 Objetivos específicos	3 -
CAPÍTULO 2	5 -
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5 -
2.1 - PITAYA (Hylocereus costaricensis)	5 -
2.1.1. Botânica, Origem e Morfologia	5 -
2.1.2. Aspecto físico-químico da Pitaya.	8 -
2.2 - BETALAINAS	13 -
2.3 – COR	17 -
2.3.1. Definição de Cor	17 -
2.3.2. Mensuração da Cor	18 -
2.4 - CORANTES	22 -
2.4.1. Definição e Classificação Corante	22 -
2.4.2. Corantes Naturais	23 -
2.5 – ESTABILIDADE	26 -
2.5.1. Estabilidade em Corantes Naturais	26 -
2.5.2. Estabilidade em Betalainas	27 -
2.6 – SECAGEM	30 -
2.6.1. Aspectos Conceituais	30 -
2.6.2. Secagem por Atomização (Spray Drying)	33 -
2.6.3. Secagem de suco de frutas por Atomização	36 -
2.7 – AGENTES CARREADORES	38 -
2.8 – ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÁGUA	41 -
2.8.1. Umidade e Atividade de água	41 -
2.8.2. Isotermas de sorção	44 -
2.8.3. Modelagem Matemática das Isotermas de Sorção	46 -
2.8.4. Propriedade Termodinâmica	48 -
9 – REOLOGIA	51 -
2.9.1. Classificação Reológica	52 -
2.9.1.1 Fluido Newtoniano	52 -

2.9.1.2 Fluido Não-Newtoniano	53 -
2.9.2. Modelos Matemáticos utilizados na Descrição do Comportamento Reológico	56 -
2.9.3. Utilização de Modelos Reológicos em Sucos e Polpas de Frutas	59 -
2.10 – PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS	60 -
2.10.1. Planejamento Box-Behnken (PBB)	62 -
2.10.2. Otimização pela Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)	64 -
2.10.3. Otimização de Processos pela Função Desejabilidade	66 -
2.11 – TRABALHOS REALIZADOS EM SPRAY DRYER E COM PLANEJAMENTO EXPERIMENTOS	
CAPÍTULO 3	73 -
MATERIAIS E MÉTODOS	73 -
3.1 - MATERIAIS	73 -
3.1.1. Matéria-prima	73 -
3.1.2 Equipamento Experimental: secador tipo spray dryer	74 -
3.2 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL	76 -
3.2.1 Caracterização físico-química do fruto da pitaya	76 -
3.2.1.1 Sólidos solúveis	77 -
3.2.1.2 Sólidos Totais	77 -
3.2.1.3 Umidade	77 -
3.2.1.4 pH	77 -
3.2.1.5 Proteína	77 -
3.2.1.6 Lipídios Totais	78 -
3.2.1.7 Cinzas	78 -
3.2.1.8 Fibras Totais	78 -
3.2.1.9 Carboidratos	78 -
3.2.1.10 Valor Energético	78 -
3.2.1.11 Acidez Total Titulável	78 -
3.2.1.12 Açúcares Redutores e Totais	78 -
3.2.1.13 Vitamina C	78 -
3.2.1.14 Compostos Fenólicos Totais	79 -
3.2.1.15 Atividade de Água	79 -
3.2.2 Caracterização Física do Fruto	79 -
3.2.3 Extração de Suco da Pitaya	79 -
3 2 4 Caracterização Suco	79 -

3.2.4.1 Índice de refração e sólidos solúveis (°Brix)	- 79 -
3.2.4.2 Cor	- 80 -
3.2.4.3 Teor de Betacianina	- 80 -
3.2.4.4 pH	- 80 -
3.2.4.5 Determinação do Teor de Sólidos totais	- 80 -
3.2.4.6 Fenólicos Totais	- 81 -
3.2.4.7 Atividade Antioxidante	- 81 -
3.2.4.8 Análise Reológica	- 82 -
3.2.5 Preparo da suspenção de alimentação do spray dryer	- 83 -
3.3 – SECAGEM DO SUCO DE PITAYA EM SPRAY DRYER	- 84 -
3.3.1. Planejamento experimental para o processo de secagem	- 84 -
3.3.2. Determinação da Condição Ótima no Processo de Secagem	- 85 -
3.4 – CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE EM PÓ DE PITAYA OBTIDO PLANEJAMENTO BOX-BEHNKEN.	
3.4.1. Rendimento	- 86 -
3.4.2. Teor de umidade	- 86 -
3.4.3. Atividade de água	- 87 -
3.4.4. Teor de Betacianina	- 87 -
3.4.5. Morfologia da partícula	- 87 -
3.5 – CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE EM PÓ DA PITAYA OBTIDO NA CONDI- OTIMIZADA PELA FUNÇÃO DESEJABILIDADE	
3.5.1 Densidade da Partícula ( $\rho_P$ )	- 88 -
3.5.2 Densidade Aparente ( $\rho_B$ ) e Densidade Compactada ( $\rho_T$ )	- 88 -
3.5.3 Porosidade (ε) e Fluidez do pó	
3.5.4 Poder Coesivo (Razão de Hauser)	- 89 -
3.5.5 Molhabilidade	- 89 -
3.5.6 Solubilidade em pó	- 90 -
3.5.7 Higroscopicidade	- 90 -
3.5.8 Isotermas de Sorção	- 91 -
3.5.9 Calor Isostérico de sorção	- 93 -
3.5.10 Análise colorimétrica	- 94 -
3.5.11. Morfologia da partícula por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e	EDS
(Espectroscopia de Energia Dispersiva)	- 94 -
3.6 – ESTABILIDADE DO CORANTE NATURAL EM PÓ DE PITAYA	- 95 -
3.6.1. Estabilidade do corante na presença e ao abrigo de luz	- 95 -

3.6.2. Estabilidade do Corante de Pitaya em alimentos. ————————————————————————————————————	-
CAPÍTULO 499	-
RESULTADOS E DISCUSSÃO99	-
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DO FRUTO E DO SUCO OBTIDO99	-
4.1.1 Caracterização físico-química da polpa da pitaya vermelha99	-
4.1.2 Caracterização Biométricas do Fruto 102	-
4.1.3 Caracterização colorimétrica da polpa, do suco e do corante em pó de pitaya obtido na condição ótima de secagem 103	-
4.1.4 Caracterização do suco da pitaya 106	-
4.1.5 Análise Reológica 108	-
4.2 – ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE SECAGEM POR SPRAY DRYE DO SUCO DA PITAYA VERMELHA	
4.2.1 Análise para a variável resposta rendimento do processo 113	-
4.2.2 Análise para a variável resposta teor de umidade 117	-
4.2.3 Análise para a variável resposta teor de Betacianina 120	-
4.2.4 Análise para a variável resposta atividade de água 125	-
4.2.5 Proposta para os Modelos Matemáticos 129	-
4.2.6 Avaliação dos Modelos Matemáticos 130	-
4.2.7 Otimização das variáveis respostas pela Função Desejabilidade 134	-
4.2.7.1 Validação dos Modelos Obtidos 137	-
4.2.8 Morfologia das partículas nas diferentes condições de secagem 137	-
4.3 – CARACTERIZAÇÕES DO CORANTE EM PÓ DA PITAYA VERMELHA OBTIDO NA CONDIÇÃO ÓTIMA DE SECAGEM141	
4.3.1 Densidade aparente, densidade compactada, densidade da partícula, porosidade d	la
partícula, fluidez do pó, Poder coesivo (razão de Hausner), hogroscopicidade e molhabilidade.	. –
141 -	
4.3.1 Morfologia da partícula do pó obtido na condição ótima de secagem 145	-
4.3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva. ————————————————————————————————————	-
4.4 – ESTUDO DA HIGROSCOPIDCIDADE DO PÓ DA PITAYA 148	-
4.4.1 Propriedade Termodinâmica do Corante de pitaya em pó 156	-
4.5 – ESTUDO DA ESTABILIDADE DO CORANTE EM PÓ DA PITAYA 158	-
4.5.1 Estabilidade da betacianina presente no corante em pó de pitaya 158	-
4.5.2 Estabilidade da cor no corante de pitaya. ———————————————————————————————————	-
4.6 – APLICAÇÃO DO CORANTE EM PÓ DA PITAYA EM ALIMENTOS 167	-
CAPÍTULO 5 171	_

CONCLUSOES	171 -
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	174
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	175
APÊNDICE	- 200 -

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Pitaya Vermelha (Hylocereus costaricensis): Plantio no Estado do Pará
(A), Flor (B) e frutos maduros (C, D) 6 -
Figura 2.2 – Pitaya ( <i>Selenicereus setaceus</i> ) – (a) e Pitaya ( <i>Hylocereus undatus</i> ) – (b)- 6 -
Figura 2.3 – Fruto da pitaya vermelha ( <i>Hylocereus costaricensis</i> ) partida no eixo
transversal, casca (epicarpo) - (A) e casca com endocarpo (B) 8 -
Figura 2.4 - Betalaina na Mirabilis jalapa (maravilha jalapa - A) e Hylocereus
costaricensis (pitaya - B); Antocianina na Antirrhinum majus (boca-de-leão - C) e
Miconia ciliata (Rich.) DC (açairana -D) 13 -
Figura 2.5 - Plantas com o pigmento Betalaina: (A) Bougainvillea (primavera); (B)
Opuntia ficus-indica (figueira da Índia);(C) Portulaca oleracea (onze-horas) and (D)
Opuntia ficus-indica (figueira da Índia) 14 -
Figura 2.6 – Fluxograma resumido da via biossintética da betalaina, 16 -
Figura 2.7 – Cores do espectro visível 18 -
Figura 2.8 – Representação do sistema de Munsell de cor 19 -
Figura 2.9 – Representação esquemática de um colorímetro 20 -
Figura 2.10 – Valores espectrais em função do comprimento de onda 20 -
Figura 2.11 – Sistema CIEL*a*b*. — - 21 -
Figura 2.12 – Diagrama de Cromaticidade 22 -
Figura 2.13 – Classificação de Corantes 23 -
Figura 2.14 – Corantes naturais extraídos de frutos e raízes
Figura 2.15 – Degradação estrutural da Betanina 28 -
Figura 2.16 – Esquema do fenômeno da secagem em alimentos 30 -
Figura 2.17 – Representação esquemática da transferência de calor e massa em de uma
gota seca por ar quente 32 -
Figura 2.18 - Esquema dos equipamentos que constituem o sistema de secagem por
atomização, Mini Spray Dryer B-290 from BÜCHI Labortechnik AG 34 -
Figura 2.19 – Formação da partícula na secagem em Spray Dryer 35 -
Figura 2.20 - Formação de micropartículas esféricas obtidas pela secagem do suco de
pitaya vermelha (Hylocereus costaricensis) em Spray Dryer 36 -
Figura 2.21 – Representação esquemática das alterações físicas nas gotículas durante o
processo de secagem por pulverização. Desidratação I, II, III representam apenas as
fases arbitrárias de desidratação, u - viscosidade 38 -

Figura 2.22- Velocidade relativa de reações de crescimento de micro-organismos em
função da atividade de água 44 -
Figura 2.23 – Curvas de equilíbrio na desidratação (dessorção) e hidratação (adsorção)
em função da correspondente atividade de água 45 -
Figura 2.24 – Cinco tipos de isotermas de adsorção de Van der Waals 46 -
Figura 2.25 – Classificação dos Fluidos 52 -
Figura 2.26 - Curvas típicas de fluidos com comportamento reológico dependente do
tempo 55 -
Figura 2.27 – Curvas de escoamentos típicas dos fluidos 55 -
Figura 2.28 – Reograma idealizado para um fluido pseudoplástico 57 -
Figura 2.29 – Planejamento Box-Behnken: (a) forma de um cubo e (b) representação da
interligação do experimento fatorial $2^2$
Figura 2.30 – Análise de Superfície (a) e Curvas de níveis (b) 65 -
Figura 3.1 – Matéria-prima: (a) Fruto inteiro e partido no eixo transversal; (b) suco 74 -
Figura 3.2 - Spray Dryer Büchi B-290 (A) Esquema do secador (B) 75 -
Figura 3.3 - Fluxograma geral do processo experimental e das análise do corante de
pitaya 76 -
Figura $3.4$ – Esquema da obtenção da suspenção utilizada no secador spray dryer $83$ -
Figura 3.5 – Esquema de obtenção das isotermas de sorção 92 -
Figura 3.6 – Esquema das câmaras utilizadas no teste de estabilidade 95 -
Figura 3.7 – Teste de estabilidade em iogurte 98 -
Figura 4.1 – Pitaya : Fruto (A), Suco (B) e Pó na condição ótima de secagem(C) 105 -
Figura 4.2 – Diagrama polar para localização colorimétrica: polpa, suco e corante em pó
da pitaya 105 -
Figura 4.3 – Curva de escoamento do suco de pitaya, tensão <i>versus</i> taxa de deformação
ajustado no modelo de Herschel-Bulkley 109 -
Figura 4.4 – Distribuição de Resíduos para modelo de Herschel-Bulkley 109 -
Figura $4.5$ – Gráfico da tensão de cisalhamento $versus$ taxa de deformação $110$ -
Figura 4.6 – Gráfico da viscosidade aparente versus taxa de deformação para as
diferentes concentrações 111 -
Figura $4.8$ – Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para a resposta R, para $X_2$
= -1, ou seja, vazão de alimentação de 4,17 mL.min <sup>-1</sup> 115 -
Figura $4.9$ – Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para a resposta R, para $X_1$
= +1, ou seja, temperatura do ar de entrada 130°C 115 -

Figura 4.10 – Diagrama de Pareto para o parâmetro umidade 118 -
Figura 4.11 – Superfície de resposta (A) e curva de contorno (B) para resposta umidade,
$X_1 \times X_3$ , para $X_2$ =-1, vazão de alimentação 4,17 mL.min <sup>-1</sup> 119 -
Figura 4.12 – Superfície de resposta (A) e curva de contorno (B) para resposta umidade,
$X_1 \times X_2$ , para $X_3 = +1$ , Agente carreador 30%
Figura 4.13 – Diagrama de Pareto para a resposta teor de betacianina 122 -
Figura 4.14 – Curvas Superfície de resposta (A) e curva de contorno (B) para resposta
Teor de betacianina, $X1 \times X3$ , para $X2 = +1$ , vazão de alimentação 12,5 mL.min $^{-1}$ 123 -
Figura 4.15 – Curvas Superfície de resposta (A) e curva de contorno (B) para resposta
Teor de betacianina, $X1 \times X2$ para $X3$ (-1)
Figura 4.16 - Corante em pó da pitaya nas diferentes concentrações de agente
carreador: (A) 10%, (B) 20% e (C) 30% 124 -
Figura 4.17 – Diagrama de Pareto para o parâmetro atividade de água 127 -
Figura $4.18$ – Superfícies de resposta para a atividade de água: $X2 \times X3$ , para $X1 \ (+1)$ $128$ -
Figura $4.19$ – Superfícies de resposta para a atividade de água: $X1 \times X3$ , para $X2$ (-1) $128$ -
Figura 4.20 - Distribuição dos resíduos (a) e resíduos padronizados em função dos
valores observados experimentalmente (b) para a variável rendimento 130 -
Figura 4.21 - Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade da
resposta rendimento do pó obtido 131 -
Figura 4.22 - Distribuição dos resíduos (a) e resíduos padronizados em função dos
valores experimentais (b) para a variável resposta umidade 131 -
Figura 4.23 – Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade para a
resposta teor de umidade 132 -
Figura 4.24 - Distribuição dos resíduos (a) e resíduos padronizados em função dos
valores observados experimentalmente (b) para a variável resposta Betacianina 132 -
Figura 4.26 133 -
Figura 4.25 – Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade 133 -
Figura 4.26 - Distribuição dos resíduos (a) e resíduos padronizados em função dos
valores observados experimentalmente (b) para a variável resposta Atividade de Água 133 -
Figura 4.27 – Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade da
Atividade de Água 134 -
Figura 4.28 – Perfis para os valores preditos e a função desejabilidade 135 -
Figura 4.29 - Micrografias das partículas do suco de pitaya secas em diferentes
concentrações de AC (A) - 10%; (B)- 20% e (C) - 30% à temperatura de 110°C 138 -

Figura 4.30 - Micrografias das partículas do suco de pitaya secas em diferentes
concentrações de AC (a) - 10%; (b)- 20% e (c) - 30% à temperatura de 120°C 139 -
Figura 4.31 - Micrografias das partículas do suco de pitaya secas em diferentes
concentrações de AC (a) - 10%; (b)- 20% e (c) - 30% à temperatura de 130°C 140 -
Figura 4.32 – Micrografias das partículas do pó seco na condição ótima (116°C, 0,25
mL.min <sup>-1</sup> e 10% de agente carreador) 146 -
Figura 4.33 – Resultado da imagem (A) e do espectro (B) obtidos por EDS 146 -
Figura 4.34 - Isotermas experimentais de adsorção e dessorção do corante em pó de
pitaya a 20, 30 e 40 $^{\circ}$ C e curvas estimadas com modelo GAB 152 -
Figura $4.35$ – Isoterma de sorção a $20~^{\circ}\mathrm{C}$ para corante de pitaya em pó ajustada ao
modelo de GAB 154 -
Figura $4.36$ – Isoterma de sorção a $30^{\circ}\mathrm{C}$ para corante de pitaya em pó ajustada ao
modelo de GAB 154 -
Figura $4.37$ – Isoterma de sorção a $40~^{\circ}\mathrm{C}$ para corante de pitaya em pó ajustada ao
modelo de GAB 155 -
Figura 4.38 – Amostras produzidas nas três temperaturas de trabalho para a obtenção
das umidades de equilíbrio do corante de pitaya em pó 156 -
Figura 4.39 – Calor isotérico líquido de sorção para o corante de pitaya em pó 157 -
Figura 4.40 – Degradação da betacianina durante o tempo de estudo de estabilidade (30
dias) em dois ambientes ausência e presença da luz (LED 80W) 159 -
Figura 4.41 – Cinética de degradação da betacianina (modelo de 2ª ordem) durante o
tempo de estudo de estabilidade (30 dias) para as variáveis ausência e presença da luz
(LED 80W)
Figura $4.42$ – Comportamento da coordenada $L^{*}$ durante a estabilidade do corante, na
ausência e presença da luz 162 -
Figura 4.43 – Comportamento da Cromaticidade durante a estabilidade do corante em
pó de pitaya, na ausência e presença da luz 163 -
Figura 4.44 – Comportamento da coordenada h* durante a estabilidade do corante, na
ausência e presença da luz 165 -
Figura $4.45$ – Comportamento da coordenada $\Delta E^*$ durante a estabilidade do corante, na
ausência e presença da luz 166 -
Figura 4.45 – Aplicação do corante de pitaya em iogurte natural: (A) Corante em pó da
pitaya, (B) Iogurte, (C) Iogurte com o corante no t(1 dias) e (D) Iogurte com o corante
t(30 dias) 167 -

Figura 4.46 – Análise para as coordenadas (L, a* e b*) no iogurte natural pigmentado
com o corante em pó da pitaya 167 -
Figura 4.47 – Retenção da cor no iogurte pigmentado com o corante da pitaya após 30
dias 168 -
Figura 4.48 – Diagrama polar da evolução da cor do iogurte pigmentado com corante pó
da pitaya em pól 169 -
Figura 4.49 – Análise da diferença total ( $\Delta E^*$ ) de cor no iogurte pigmentado com o
corante em pó de pitaya, 30 dias de armazenamento 170 -
Figura $4.50$ – Ilustração da cor da pitaya em todas as etapas do trabalho 170 -
Figura 6.1 – Suco e extratos de pitaya: (A) Extrato da polpa retida; (B) Extrato da casca
da pitaya; (C) suco da pitaya 174 -

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1-	Características biométricas da pitaya vermelah ( <i>Hylocereus Costaricensis</i> ) provenientes dos municípios de Castanhal (CA), Tomé-Açu (TA)	9
Tabela 2.2-	Valores médios de cor para polpa da pitaya vermelha	9
Tabela 2.3-	Valores da literatura para composição centesimal da Pitaya	10
Tabela 2.4-	Betalainas conhecidas e seus respectivos radicais	17
Tabela 2.5-	Corantes naturais, estruturas químicas, famílias e suas principais características	24
Tabela 2.6-	Pigmentos naturais em alimentos e sua estabilidade	27
Tabela 2.7-	Modelos matemáticos para o ajuste de isotermas de sorção de alimentos	29
Tabela 2.8-	Principais agentes carreadores em alimentos	39
Tabela 2.9-	Características dos amidos e seus hidrolisados, de acordo com sua DE.	40
Tabela 2.10-	Modelos matemáticos para o ajuste de isotermas de sorção de alimentos.	47
Tabela 2.11-	Viscosidade de alguns fluidos newtonianos	53
Tabela 2.12-	Codificação dos níveis	64
Tabela 2.13-	Níveis de fatores codificados para um projeto Box-Behnken em um sistema com três variáveis	64
Tabela 2.14-	Valores de aceitação para a função desejabilidade	68
Tabela 3.1-	Modelos aplicados para a avaliação reológica	82
Tabela 3.2-	Níveis das variáveis do processo	84
Tabela 3.3-	Os valores codificados e reais do planejamento Box-Behnken para o experimento de secagem por atomização	85
Tabela 3.4 -	Classificação da fluidez baseada no índice de Carr	89
Tabela 3.5-	Classificação do poder coesivo baseado na Razão de Hauser (RH)	89
Tabela 3.6-	Classificação do pó baseado em sua higroscopicidade	90

Tabela 3.7-	Modelos matemáticos para o ajuste de isotermas de sorção de alimentos.	92
Tabela 3.8-	Modelos utilizados na predição dos dados de degradação dos teores de betacianina do corante em pó de pitaya	97
Tabela 3.9-	Tempos de meia-vida para as diferentes ordens de reação	97
Tabela 4.1-	Resultados das análises de composição química realizadas na polpa da pitaya	99
Tabela 4.2-	Característica biométrica do fruto da pitaya in natura	102
Tabela 4.3-	Resultados da análise colorimétrica realizada na polpa, suco e pó da pitaya	103
Tabela 4.4-	Análises do suco da pitaya (Hylocereus costaricense)	106
Tabela 4.5-	Parâmetros reológicos, coeficiente de determinação e desvio médio relativo para os modelos analisados	108
Tabela 4.6-	Valores das respostas obtidas na secagem do suco de pitaya em <i>spray</i> dryer	112
Tabela 4.7-	Efeito estimado e coeficientes de regressão para variável rendimento (R)	113
Tabela 4.8-	Análise de variância para a resposta rendimento	114
Tabela 4.9-	Efeito estimado e coeficientes de regressão para variável resposta umidade	118
Tabela 4.10-	Análise de variância para a resposta umidade	118
<b>Tabela 4.11-</b>	Efeito estimado e coeficientes de regressão para retenção de betacianina.	122
Tabela 4.12-	Análise de variância para a resposta teor de betacianina	122
Tabela 4.13	Resultado colorimétrico para os pós de pitaya em diferentes concentrações de agente carreador (AC)	125
<b>Tabela 4.14-</b>	Efeito estimado e coeficientes de regressão para atividade de água	127
<b>Tabela 4.15-</b>	Análise de variância para a resposta atividade de água	127
Tabela 4.16-	Modelos matemáticos para cada variável de resposta em função das variáveis de entrada codificadas	130
<b>Tabela 4.17-</b>	Parâmetros utilizados na otimização das respostas do processo de a secagem em spray dryer	136
Tabela 4.18-	Valores experimentais e preditos para as análises realizadas no pó produzido na condição selecionada pelo planejamento experimental	138
<b>Tabela 4.19-</b>	Propriedades físicas do corante em pó de pitaya	143

<b>Tabela 4.20-</b>	Distribuição Atômica Semi-Qualitativa das Amostras do pó de suco de	148
1 abcia 4.20-	pitaya obtido por spray dryer	140
Tabela 4.21-	Estimativa dos parâmetros para os modelos de equilíbrio higroscópico	150
	das do pó da pitaya, obtidos por adsorção	130
<b>Tabela 4.22-</b>	Estimativa dos parâmetros para os modelos de equilíbrio higroscópico	151
1 aucia 4.22-	das do pó da pitaya, obtidos por dessorção	151
<b>Tabela 4.23-</b>	Modelos matemáticos para a descrição dos calores isostéricos integral de	154
1 aucia 4.23-	sorção do corante de pitaya em pó	134
<b>Tabela 4.24-</b>	Teor de betacianina, retenção de betacianina e perda betacianina obtidos	154
1 abela 4.24-	durante o estudo da estabilidade submetida à presença e ausência de luz	154
<b>Tabela 4.25-</b>	Parâmetros cinéticos para a degradação dos teores de betacianina	161
1 45014 4.25	r drametros emetreos para a degradação dos teores de octaeramina	101
Tabela 4.26-	Tempo de meia-vida para o corante em pó de pitaya	162
	rempe de mera : rempera e corame em po de presjumino	- 0 -

### LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

% b.s – percentagem em base seca E\_1cm^(1%) - Coeficiente de absortividade (98,29) y - taxa de deformação, (S-1) ρ (B-) densidade aparente, (g/cm3) ρ\_(T-) densidade compactada, (g/cm3) ρ p- densidade da partícula, (g/cm3) τ\_0- tensão de cisalhamento inicial, (Pa) A amostra- absorvância da solução de DPPH com amostra a\* - indica a intensidade da cor vermelha ou verde a, b, c - constantes empíricas Absλmáx- absorbância no comprimento de onda máximo (535nm) Acontrele (-) – absorvância da solução de DPPH sem amostra ao\* - indica a intensidade da cor vermelha ou verde no ponto zero aw - atividade de água ( Adimensional) b\* - indica a intensidade da cor amarela ou azul bo\* - indica a intensidade da cor amarela ou azul no ponto zero C- concentração final c\*- croma C0 -concentração inicial D- desvio médio relativo df- graus de liberdade DPPH- 2,2-difenil-1-picril-hidrozila dr- distribuição dos resíduos e- erro padrão da estimativa

Fd- fator de diluição

h\*- tonalidade

H1-calor de condensação do vapor d'água em função da temperatura

Hm- calor de sorção de umidade na monocamada

Hn- calor de sorção de umidade na multicamada

k- constante de velocidade

K1, K2, N1 e N2 – constante do modelo

KH – índice de consistência, (Pa.sn)

L\* - luminosidade

Lo\* - luminosidade no ponto zero

MEV- microscopia eletrônica de varredura

ms – massa do sólido, (g)

mss - é a massa de sólidos secos, obtidos posteriormente por método direto de análise,(g)

η - viscosidade absoluta, (Pa.s)

N- número de experimentos

°Brix- sólidos solúveis tatais, (%)

pf- peso da placa com o pó em equilíbrio, (g)

pH – potencial hidrogeniônico

pi- peso inicial da placa com o pó, (g)

Qst – calor isostérico de sorção total, (kJ/mol)

qst – calor isotérico de sorção diferencial, (kJ/mol)

R- constante universal dos gases, (8,314 J/mol.K)

R2- coeficiente de determinação

RH- Razão de Hauser

T – temperatura absoluta, (°K)

T - temperatura, (°C)

t – tempo (min)

t- tempo (dias)

t1/2 - tempo de meia vida

Ts – teor de sólidos, (%)

X(t) – umidade da amostra com o tempo, (g)

X1 e X2 – variável codificada

Xbs - é o teor de umidade em base seca, (%)

Xbu - é o teor de umidade em base úmida, (%)

Xm – monocamada do modelo de GAB

Y - valores experimentais

Y`- valores preditos

ΔE\*- variação da cor

ε- porosidade, (%)

λvap- calor latente de vaporização da água livre

τ – tensão de cisalhamento, (Pa)

## **CAPÍTULO 1**

## INTRODUÇÃO

Os produtos naturais são amplamente estudados em diversas áreas e com as mais diversas aplicações. Entre esses produtos estão os frutos, que com suas propriedades físico-químicas como, valor energético, teor de proteínas, fibras, entre outros, vêm ao longo dos anos despertando interesse não só de pessoas envolvidas no meio técnico-científico, mas também, de pessoas que estão em busca de uma alimentação saudável e funcional, procurando cada vez mais obter informações comprovadas tecnicamente sobre cada alimento.

A pitaya é uma fruta considerada, em meio à agroindústria, uma fruta fina, apresenta um grande potencial econômico, seu consumo ainda não é tão popular, pois apresenta um alto valor agregado, em decorrência da produção limitada, do manejo e colheita difíceis, requer um cuidado maior no transporte e armazenagem, por ser uma fruta de rápida perecividade.

No Brasil seu cultivo ocorre em várias regiões, Centro-Oeste, Sudeste, Nordeste e Norte, tendo a região central do Brasil como o maior centro de distribuição do fruto (PEREIRA, 2007; JUNQUEIRA *et al.*, 2010). No Estado do Pará a pitaya vem sendo cultivada nos municípios de Tomé-Açu, Castanhal, Santo Antônio do Tauá e Santa Izabel do Pará, a principal espécie que está sendo cultivada é a pitaya vermelha de polpa vermelha (*Hylocereus costaricensis*) (SATO *et al.*, 2014).

A composição nutricional da pitaya vermelha é bem rica, apresenta um bom valor energético, rica em fibras, proteínas e minerais, também apresenta um poder antioxidante considerável. Tais valores nutricionais podem ser encontrados tanto em sua polpa como na sua casca, sendo que a casca é um resíduo não comestível, fator este que poderá ser mudado cada vez mais, através das comprovações científicas de que a casca também possui valor nutricional com isso poderia se dar um destino apropriado para este rejeito, tendo um potencial como um ingrediente econômico de valor agregado que pode auxiliar na prevenção de doenças. O consumo da pitaya pode ser feito de forma *in natura*, ou sendo transformada em doces, sucos e geleias (WU *et al.*, 2006; YUSOF *et al.*, 2010; ABREU *et al.*, 2012).

A pitaya é um fruto pertencente à espécie de cactos epífitos do gênero *Hylocereus* (Berger) Britton & Rose. A espécie vermelha apresenta uma cor atraente, um vermelho-purpura característica do pigmento betaciânico, esta cor faz com que

desperte bastante interesse na indústria de corante, em especial a de corantes naturais. Essa espécie de cactos também é uma alternativa para substituição do pigmento, extraído da beterraba vermelha, sem que acarrete sabor negativo gerado quando se usa derivados de extratos de beterraba, que apresenta altos níveis de nitrato e oxalato e microrganismos ligados a terra. Essa pigmentação característica deste cacto também abre uma nova janela de diversificação de cores (HERBACH *et al.*, 2006; AZEREDO, 2009).

Muito se têm abordado sobre o fruto pitaya (*Hylocereus*), em relação ao seu cultivo, germinação, diversidade genética, estrutura e armazenamento *in natura*, como por exemplo, nos estudos de Stintzing *et al.*, (2002), Andrade *et al.*, (2005), Esquivel *et al.*, (2007) e Junqueira *et al.*, (2010). Quando se trata do processo de transformação do suco ou extratos obtidos da pitaya em pó, ainda se faz necessário obter maiores informações, como por exemplo, como suas propriedades físico-químicas se comportam após as etapas deste processo de transformação e se sua aplicabilidade é viável. Um dos processos aplicados para a obtenção da pitaya em pó é o processo de secagem por atomização.

A secagem é um método de preservação dos alimentos, que funciona através da remoção de água do alimento, impedindo o crescimento de micro-organismos que contribui para sua deterioração. A secagem por atomização não é apenas um método útil de transformar líquidos em sólidos, através dela pode-se aumentar o tempo de vida de prateleira e obter uma maior estabilidade para produto, também propicia um melhor manuseio, pois ocorre uma redução em seu volume. Este tipo de secagem é um dos métodos mais comuns para encapsular ingredientes sensíveis a diversas variáveis como a temperatura por exemplo. Neste processo utilizam-se agentes transportadores que agirão como um material de revestimento ou "parede" para isolá-los do ambiente externo e para proteger contra a oxidação, o que diminuiria sua vida útil (YUSOF *et al.*, 2010, TZE *et al.*, 2012; SANTHALAKSHNY *et al.*, 2015).

Industrialmente busca-se obter no final de cada processo, produtos de excelência, para isto aperfeiçoasse cada vez mais as técnicas que são utilizadas, até se chegue a uma produção de ótima qualidade. No processo de secagem não é diferente, pois há varias variáveis que podem interferir no resultado final. Levando-se em conta todos esses fatores, alguns estudos vêm sendo realizados aplicando a técnica de otimização de processos.

Para o estudo e otimização de processos complexos em que muitos fatores e interações afetam o resultado final, vem se aplicando a técnica da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), que é uma técnica útil, especialmente quando aplicada antes da produção a nível industrial. A otimização compreende um conjunto de procedimentos matemáticos e estatísticos, que podem ser usados para estudar a relação entre um determinado número de fatores (variáveis independentes) e uma ou mais respostas (variáveis dependentes) (ANDRADE e FLORES, 2004; LOH *et al.*, 2005; NAWANI e KAPADNIS, 2005; RAI *et al.*, 2009; AMIRI-RIGI *et al.*, 2011).

## 1.1. Objetivos

## 1.1.1 Objetivo Geral

Este estudo teve por objetivo geral, a obtenção do corante em pó de Pitaya Vermelha (*Hylocereus costaricensis*) através da secagem por atomização (spray drying) aplicando o planejamento experimental Box-Behnken, avaliando as influências geradas pelas variáveis operacionais: temperatura do ar, concentração de agente carreador e vazão de alimentação, na qualidade do produto final.

## 1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizarão física e química do fruto e suco de Pitaya Vermelha (Hylocereus costaricensis).
  - Realização do estudo reológico para o suco de Pitaya Vermelha.
- Estudar a influência das condições de entrada do processo de secagem no rendimento do corante em pó, na umidade dos pós obtidos, na capacidade de retenção de betacianinas, na atividade de água presente no corante em pó e na morfologia das partículas, através da otimização experimental aplicando a técnica da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).
- Selecionar a melhor condição de secagem do suco de pitaya vermelha, com base nos experimentos estatisticamente planejados utilizando a Função desejabilidade, visando principalmente à obtenção de um produto rico em betacianinas e com um bom rendimento.

- Avaliar a característica do corante em pó produzido na condição ótima de secagem: cor, morfologia, densidade aparente, densidade compactada, densidade da partícula, porosidade da partícula, fluidez do pó, Poder coesivo (razão de Hausner), hogroscopicidade e molhabilidade.
- Estudar a estabilidade do pó produzido, 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 termodinamicamente a partir do calor isostérico de sorção.
- Avaliar a estabilidade do conteúdo betaciânico presente no corante em pó de pitaya, obtido na condição ótima de secagem em dois ambientes, presença e ausência de luz.
- Avaliar a estabilidade da cor presente no corante em pó de pitaya, obtido na condição ótima de secagem, na presença e ausência de luz.
- Avaliar a aplicabilidade do corante em pó da pitaya em alimentos, quando adicionado em iogurte natural.

## **CAPÍTULO 2**

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1 - PITAYA (Hylocereus costaricensis)

## 2.1.1. Botânica, Origem e Morfologia.

A pitaya é um fruto que apresenta uma forma oval, pertence à espécie de cactos epífitos do gênero *Hylocereus* (Berger) Britton & Rose. As espécies *Hylocereus* são nativas da América tropical e subtropical, muitas delas originárias principalmente da América Latina (México e Colômbia), pertencentes à família Cactaceae, também sendo cultivadas nas Américas Central e do Sul, e países do Sudeste da Ásia (BRAVO, 1978; STINTZING *et al.*, 2002; LE BELLEC e VAILLANT, 2011). Comparada comumente com a palma (*Opuntia* sp.), a casca da *Hylocereus* geralmente vermelha, é conhecida mundialmente como *Dragon Fruit* ou *Fruta-do-Dragão* e rainha da noite. (STINTZING *et al.*, 2002, ANDRADE *et al.*, 2005).

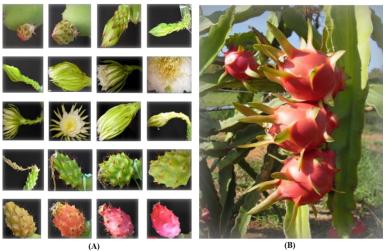
Segundo Junqueira et al., (2010) as características da pitaya diferem de acordo com cada espécie, as espécies de pitayas podem ser: Hylocereus undatus (frutos com casca vermelha e polpa branca); Hylocereus costaricensis (frutos com casca vermelha e polpa vermelha); Selenicereus megalanthus (frutos com casca amarela com espinhos e polpa branca) e Selenicereus setaceus (frutos com casca vermelha com espinhos e polpa branca).

Canto *et al.* (1993) descreveu que seu crescimento é continuo, sobre árvores ou pedras; possuem raízes fibrosas; os talos (caules) são triangulares, a flor é hermafrodita, de coloração branca, grande com abertura floral noturna, a floração ocorre basicamente nos meses de novembro a março. O fruto é globoso ou subgloboso, medindo de 10 a 20 cm de diâmetro, possui coloração amarela ou vermelha, coberto com brácteas (escamas) ou espinhos, suas sementes são de coloração escura e se encontram distribuídas em toda a polpa, que é cremosa de cor branca ou púrpura, sabor suave adocicado.

A Figura 2.1 exibe a variedade *Hylocereus costaricensis* (plantio no Estado do Pará, flor e fruto maduro), na Figura 2.2a é exibida a variedade *Selenicereus setaceus* (período de surgimento dos botões florais, período da antese das flores, período da frutificação da espécie até o final do período de crescimento dos frutos), na Figura 2.2b têm-se a variedade *Hylocereus undatus*.



**Figura 2.1** – Pitaya Vermelha (*Hylocereus costaricensis*): Plantio no Estado do Pará (A), Flor (B) e frutos maduros (C, D). Fonte: Adaptado Sawada, A. 2017(A, B); Foto: Daniela Santana (C, D)



**Figura 2.2** – Pitaya (*Selenicereus setaceus*) – (a) e Pitaya (*Hylocereus undatus*) – (b) Fonte: Adaptado de Lima, 2013.

Dentre as inúmeras espécies citadas na literatura, a maioria apresenta frutos de polpa branca, com a cor da casca variando do vermelho ao púrpura, tendo as frutas de polpa vermelha com maior aceitação no mercado externo. De acordo com Le Bellec *et* 

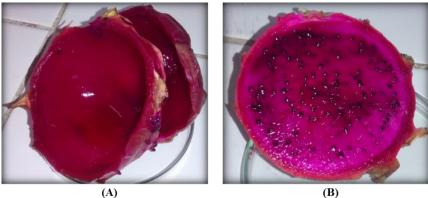
*al.*, (2006) as espécies de *Hylocereus* se desenvolvem sob diferentes condições, sobrevivendo em climas muito quentes, com temperaturas entre 38-40 °C.

No Brasil a pitaya vem sendo conhecida aos poucos, fruticultores nacionais vêm investindo em seu plantio comercial, em especial, a pitaya da espécie *Hylocereus undatus*, a produção ainda é pequena, porém o plantio está se propagando em todas, ou quase todas as regiões brasileiras, como também para as variedades de pitaya amarela, pitaya de polpa e casca vermelha e pitaya do cerrado (DUARTE, 2013). O seu potencial agronômico e econômico, tem sido uma opção para cultivo em solos pedregosos, arenosos e rochosos devido à resistência a disponibilidade hídrica, manejo simples e de baixo custo (JUNQUEIRA *et al.*, 2002; JUNQUEIRA *et al.*, 2010). Na região Sudeste do Brasil, a produção dos frutos ocorre durante os meses de dezembro a maio (BASTOS *et al.*, 2006).

A região Amazônica está situada na parte norte da América do Sul, ocupa todos os Estados da Região Norte do Brasil, com um bioma apresenta elevada diversidade geológicas, geomorfológicas, edáfcas, climáticas e de vegetação (JUNIOR *et al.*, 2011), todos esses fatores permitem a adaptação e cultivo de diversas espécies frutíferas, como por exemplo, a pitaya vermelha (*Hylocereus Costaricencis*).

No Norte do Brasil, em especial, no Estado do Pará, a pitaya vem sendo cultivada em vários municípios, como Tomé-Açu, Castanhal, Santo Antônio do Tauá e Santa Izabel do Pará. A principal espécie em cultivo no Estado Paraense é a pitaya vermelha de polpa vermelha (*Hylocereus costaricensis*). A produção ocorre durante todo o ano, no entanto, de forma geral, existem dois períodos principais de safra; um com início de floração em junho e colheita em julho e agosto, e o outro com início de floração em dezembro, com colheita em janeiro e fevereiro. Os frutos geralmente são comercializados em feiras-livres, por apresentarem ainda pouca expressividade na produção, quando comparada com outras regiões do Brasil (SATO *et al.*, 2014).

Nos frutos das espécies *Hylocereus costaricensis*, polpa (endocarpo) e casca (epicarpo), podem ser encontradas as betacianinas, que são pigmentos vegetais da cor vermelho-púrpura. Estes pigmentos apresentam ação na proteção das células, como por exemplo, contra agentes cancerígenos e são importantes por apresentar substâncias antioxidantes (STINTING *et tal.*, 2002; MARQUES, 2010). A Figura 2.3 mostra a cor púrpura presente na casca e na polpa da pitaya (*Hylocereus costaricensis*), característica desta espécie.



**Figura 2.3** – Fruto da pitaya vermelha (*Hylocereus costaricensis*) partida no eixo transversal, casca (epicarpo) - (A) e casca com endocarpo (B).

Foto: Daniela Santana.

Abreu *et al.*, (2012) no estudo da caracterização físico-química das pitayas vermelhas (*Hylocereus polyrhizus*), relatou a presença de diversas substâncias antioxidantes como, o ácido ascórbico, carotenoides e polifenois. Essa característica tem despertado o interesse nesse fruto devido ao potencial efeito benéfico dessas substâncias para a saúde humana, além de ter sido citada a presença de vitaminas B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, de betacaroteno, licopeno, vitamina E, polifenóis, potássio e magnésio.

## 2.1.2. Aspecto físico-químico da Pitaya.

O conhecimento das características físicas e químicas do fruto é importante para agregar valor comercial, elas estão relacionadas ao aspecto visual e funcional do fruto, além de agregar valor, o fornecimento desses dados permite um planejamento adequado para o processo industrial. As pesquisas com a pitaya mostram os benefícios para a saúde pelo consumo do fruto. Hoa *et al.* (2006) avaliando a qualidade pós-colheita da pitaya mostra que o tempo de comercialização do fruto sem o uso de nenhum tratamento químico poderá ser de até 10 dias, de acordo com características físico-químicas.

As características biométricas do fruto também são importantes assim como os aspectos químicos, constituem uma importante ferramenta para classificação dos frutos, bem como para o dimensionamento de equipamentos das principais operações de industrialização, também fornece informações para a conservação e exploração dos recursos de valor econômico, permitindo um incremento contínuo da busca racional e uso eficaz dos frutos, quanto para auxiliar a diferenciação de espécies do mesmo gênero. A Tabela 2.1 mostra a comparação entre pitayas da mesma espécie, só que cultivos de diferente região.

**Tabela 2.1**: Características biométricas da pitaya vermelha (*Hylocereus Costaricensis*) provenientes dos municípios de Castanhal (CA), Tomé-Açu (TA).

Características biométricas	Proveniências	
Caracteristicas diometricas	CA	TA
Peso total do fruto (g)	388,75	430,00
Peso da polpa + sementes (g)	315,00	330,00
Peso da casca	75,62	100,00
Diâmetro Transversal (mm)	86,00	89,70
Diâmetro longitudinal (mm)	91,12	93,61
Espessura da casca (mm)	1,86	2.88
Rendimento em polpa (%)	80,69	76,60

Fonte: Sato et al., 2014.

Os dados mostram que o mesmo tipo de fruto pode variar conforme sua procedência, de uma maneira geral observa-se que o rendimento da pitaya proveniente do município de Castanhal foi maior do que a tipo do município de Tome-Açu, podendo atribuir tal fator ao menor valor para o peso da casca e sua espessura, também podendo ser atribuído a diferentes adubações, solos e climas (SATO *et al.*, 2014).

Outra característica não menos importante de um o fruto é a cor. A análise da coloração é determinada avaliando-se sua luminosidade e cromaticidade. O valor L\* define a luminosidade, com valores variando de 0 a 100 (L\* = 0 preto e L\* = 100 branco). Os valores de a\* e b\* são responsáveis pela cromaticidade, o a\* representa a variação do verde ao vermelho (+a\*vermelho e -a\* verde), o valor de b\* do azul ao amarelo (+ b\* amarelo e -b\* azul) (PINTO et al., 2010; SATO *et al.*, 2014). Como exemplo de avaliação da cor para a pitaya, na Tabela 2.2 são exibidos resultados obtidos em dois estudos, o de Pinto *et al.* (2010) e Sato *et al.* (2014).

**Tabela 2.2**: Valores médios de cor para polpa da pitaya vermelha.

Variáveis	SATO et	t al. (2014)	PINTO et al. (2010)
variaveis	CA	TA	Polpa
L*	25,61	29,95	23,10
a*	7,60	11,18	7,73
b*	1,17	2,08	1,32

Fonte: Pinto (2010); Sato et al. (2014).

Através dos resultados observa-se que, a região onde ocorre o cultivo exerce uma influência em seus valores. Analisando os dados, a cor da espécie obtida na região Sudeste do Brasil, estudada por Pinto *et. al.* (2010), apresentou ser mais escura do que as da região Norte, estudada por Sato *et al.* (2014), como mostra os resultados para a variável luminosidade (L\*).

A composição centesimal exprime, de forma geral, o valor nutritivo de um alimento e corresponde à proporção dos grupos homogêneos de substâncias presentes em 100g do alimento considerado. Os grupos de substâncias consideradas homogêneas são aqueles que se encontra em todos os alimentos, umidade, lipídios ou extrato etéreo, proteínas, fibras, cinzas ou resíduo mineral e glicídios ou extrato não nitrogenado (MORETTO *et al.*, 2002; DUARTE, 2013). Determinar tais valores para a pitaya e para qualquer outro tipo de fruto é importante, para assim poder direcionar a aplicabilidade, sendo para uso antinflamatório ou como fonte de vitaminas entre outros. Valores, determinados em alguns trabalhos, sobre a composição da pitaya são mostrados na Tabela 2.3, composição da polpa e casca do fruto. Os diferentes resultados obtidos nos trabalho citados, podem ser atribuídos a vários fatores como diferentes solos, adubação, período de colheita e entre outros.

**Tabela 2.3**: Valores da literatura para composição centesimal da Pitaya.

Componentes	Polpa (mesocarpo)	Casca
Umidade (%)	85,52 <sup>1</sup> ; 86,08 <sup>2</sup> ; 84,7 <sup>3</sup> ; 87,1 <sup>4</sup>	89,46 <sup>1</sup> ; 86,89 <sup>2</sup> ; 92,65 <sup>5</sup>
Cinzas (%)	$0.36^1$ ; $0.39^2$ ; $0.63^4$	$1,04^1; 0,08^2; 0,10^5$
Proteínas (%)	$1,06^1; 1,87^2; 1,3^4$	$0,66^1; 0,78^2; 0,95^5;$
Lipídios (%)	$0,47^2;$	$0.08^{2}$ ;
Açúcares redutores (%)	$4,50^6;$	$0.86^{5}$
Açúcares totais (%)	$7,93^1; 8,00^6;$	$0,92^1;4,15^5$
Sólidos solúveis (°Brix)	11,0 <sup>1</sup> ;9,3 <sup>4</sup> ;	$2,16^1; 6,00^5$
Fibras totais (%)	$0.34^2$ ; $0.67^4$ ;	$3,58^2$ ; $69,30^5$ ;
Fibras insolúveis (%)	-	56,5 <sup>5</sup>
pН	$4,88^1;$	$4,76^1; 5,06^5$
Acidez total titulável (meq NaOH/100 g)	$0,24^1; 0,17^4$	$0,39^1;0,19^5$

Fonte: Abreu et al., 2012<sup>1</sup>; Oliveira 2010<sup>2</sup>; Mhatanatawee 2010<sup>3</sup>; Cruz 2013<sup>4</sup>; Shu 2011<sup>5</sup>; Islan 2012<sup>6</sup>

A umidade é uma das medidas mais importantes utilizadas em análise de alimentos, já que a preservação de um alimento depende da quantidade de água, que influência na aparência, estrutura, deterioração, e também contribui para o desenvolvimento de microrganismo que degradam o alimento. Esta propriedade está relacionada à estabilidade, qualidade e composição do alimento, podendo afetar a estocagem, a embalagem e o processamento (CECCHI, 2003; DUARTE, 2013).

A umidade corresponde à perda em peso sofrida pelo produto quando aquecido em condições nas quais a água é removida. O resíduo obtido no aquecimento direto é

chamado resíduo seco; o aquecimento direto da amostra a 105°C é o processo mais usual. Amostras de alimentos que se decompõem ou iniciam transformações a essa temperatura, devem ser aquecidas em estufas a vácuo, onde se reduz a pressão e se mantém a temperatura de 70°C (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985; OLIVEIRA, 2006).

As cinzas ou resíduo mineral é o produto que se obtém após aquecimento de uma amostra a uma temperatura de 500 a 600 °C, ou seja, até o aquecimento ao rubro, durante 4 horas ou até a combustão total da matéria orgânica; esta determinação fornece apenas uma indicação da riqueza da amostra em elementos minerais. O teor de cinzas pode permitir, às vezes, uma estimativa dos teores de cálcio e fósforo do alimento analisado, porém alguns alimentos de origem vegetal são ricos em sílica, o que resulta em um teor elevado de cinzas. A determinação das cinzas ou matéria mineral é feita muitas vezes, apenas para se conhecer o extrato não nitrogenado e/ou a matéria orgânica de determinadas amostras, sem a preocupação do teor de mineral.

Para Oliveira, (1997) a determinação de cinzas é considerada medida geral de qualidade e é frequentemente utilizada como critério na identificação dos alimentos.

As frutas e hortaliças são importantes fontes de minerais, principalmente cálcio, fósforo e ferro. Os minerais desempenham funções vitais, sendo fundamentais na regulação enzimática e de pH, pressão osmótica e sanguínea, formação de tecidos ósseos, dentre outras atividades celulares (CHITARRA e CHITARRA, 2005).

Proteínas são polímeros de aminoácidos de alto peso molecular, cujas unidades básicas são os aminoácidos. Nos alimentos, além da função nutricional, as proteínas têm propriedades sensoriais e de textura e podem vir combinadas com lipídeos e carboidratos. A análise das proteínas é feita, em geral, pelo método de Kjedhal, o qual se baseia na determinação do teor de nitrogênio de origem orgânica, implicando em que o nitrogênio proveniente de outras fontes, tais como ácidos nucleícos, alcalóides, lipídeos nitrogenados, carboidratos nitrogenados, porfirinas ou pigmentos nitrogenados, estão inclusos no total (CECCHI, 2003).

Lipídeo é usado para descrever compostos altamente energéticos que contêm ácidos graxos essenciais ao organismo e atuam como carregadores de vitaminas lipossolúveis (VILAS-BOAS, 2006). As frutas e hortaliças contêm baixos teores de lipídeos, em torno de 1%, os quais estão presentes nas camadas da cutícula protetora da superfície e nas membranas celulares.

Os açúcares como glicose, frutose e sacarose e os complexos como o amido são fontes de energia e se encontram disponíveis em frutas, raízes, tubérculos, correspondendo de 2% até 90% (CHITARRA e CHITARRA, 2005). A identificação de açúcares presentes nos alimentos, quase sempre depende da natureza dos produtos; em muitos casos, porém, uma simples medida físico-química é suficiente para sua determinação; em outros, torna-se necessário uma separação dos açúcares componentes (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

O teor de açúcares individuais como a glicose, sacarose e frutose, é importante quando se deseja quantificar o grau de doçura do produto uma vez que o poder adoçante desses açúcares é variável. Os açúcares solúveis presentes nos frutos, na forma livre ou combinada, são responsáveis pela doçura, pelo sabor, através do balanço com os ácidos; pela cor atrativa, como derivados das antocianidinas e pela textura, quando combinados adequadamente com os polissacarídeos estruturais (SÃO JOSÉ *et al.*, 1996).

xAs frutas sofrem alterações metabólicas provocadas por transformações químicas, originando mudanças de sabor, em virtude do aumento de açúcares pela transformação de amido em glicose, frutose e sacarose (OLIVEIRA, 2006). Para Chitarra (1998), que estudou os principais açúcares encontrados nos frutos, glicose (açúcar total), a frutose (açúcar redutor) e a sacarose (açúcar não-redutor), variando suas concentrações e dependendo da espécie e do cultivo, com a maturação dos frutos os teores de açúcares aumenta.

A fibra alimentar é uma fração composta de polissacarídeos (celulose, hemicelulose, entre outros), lignina, pentosanas que se originam, principalmente da parede celular e do cimento intercelular de tecidos vegetais (CECCHI, 2003; DUARTE, 2013). São formadas pelos componentes das paredes celulares dos vegetais, têm classificação baseada na solubilidade dos compostos em água. São consideradas solúveis: pectina e gomas, mucilagens, alginatos, B-glucanas e algumas hemiceluloses. Insolúveis: celulose, lignina e a maioria das hemiceluloses (CHITARRA e CHITARRA, 2005).

Acidez total titulável em alimentos é resultante dos ácidos orgânicos do próprio alimento, dos adicionados intencionalmente durante o processamento e daqueles resultantes de alterações químicas do produto; portanto, a determinação da acidez total pode fornecer dados valiosos na apreciação do processamento e do estado de conservação do alimento (CARVALHO *et al.*, 1990). Conforme Bleinroth, (1988) a acidez total tende a aumentar com o decorrer do crescimento da fruta, até seu completo

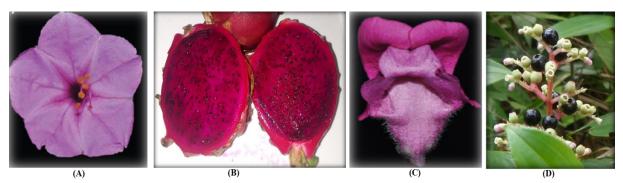
desenvolvimento fisiológico, quando então começa a decrescer à medida que vai amadurecendo. Para Carvalho *et al.*, (1990) os métodos que avaliam a acidez total se resume a titular com solução padronizada de álcali a acidez do alimento, empregando-se a fenolftaleína como indicador do ponto final da titulação.

Potencial hidrogeniônico (pH), vários fatores tornam importante a determinação do pH de um alimento, tais como: influência na palatabilidade; o crescimento, a sobrevivência ou a destruição dos microrganismos; escolha da embalagem que será utilizada para o alimento; escolha do tipo de material de limpeza e desinfecção; escolha do equipamento com o qual se vai trabalhar na indústria; escolha de aditivos e vários outros (OLIVEIRA, 2006).

### 2.2 - BETALAINAS

Betalainas são pigmentos hidrofílicos responsáveis não só pela coloração brilhante de frutas e flores, mas também de raízes e folhas de plantas pertencentes à ordem das Caryophyllales. Nesta ordem, as únicas exceções são o Caryophyllaceae e Molluginaceae, onde a coloração é devido às antocianinas (GANDÍA-HERREO E GARCÍA-CARMONA, 2013; SHIMADA et al., 2007).

Betalainas e antocianinas são duas famílias diferentes de pigmentos que não são encontrados juntos na mesma planta. As razões evolucionárias para a exclusão mútua aparente não foram devidamente explicadas; no entanto, ao nível bioquímico, tem sido demonstrado que as enzimas relevantes para a produção de antocianinas não são expressas em plantas produtoras de betalainas (GANDÍA-HERREO E GARCÍA-CARMONA, 2013; BROCKINGTON et al., 2011). A Figura 2.4 mostra exemplos da pigmentação de batalaina e antocianina em flores e frutos.



**Figura 2.4 -** Betalaina na *Mirabilis jalapa* (maravilha jalapa - A) e *Hylocereus costaricensis* (pitaya - B); Antocianina na *Antirrhinum majus* (boca-de-leão - C) e *Miconia ciliata* (*Rich.*) DC (açairana -D).

Fonte: (A e C – BROCKINGTON et al., 2011). Foto: (B e D – Daniela Santana).

Betalaínas são pigmentos nitrogenados hidrossolúveis, sintetizados a partir do aminoácido tirosina, e divididos em dois grupos estruturais (AZEREDO, 2012):

- As betacianinas, com colorações que variam do vermelho ao violeta.
- As betaxantinas, de coloração amarelo-alaranjada

De acordo com Cai *et al.*, (2005) a extração de betalainas ocorreu primeiramente na beterraba vermelha (*Beta Vulgaris*), o extrato vermelho obtido possuiu uma porcentagem maior do pigmento da betacianina, cerca de 95%. De acordo Herbach *et al.*, (2007) a aplicação de beterraba vermelha é restrita devido a níveis de nitrato serem consideráveis, e seu cheiro não agradável causados por derivados de geosmina e pirazina.

Na Literatura as betalainas são descritas estruturalmente como aminas derivadas de ácido betalâmico, as diferenças em sua estrutura são refletidas na aparência dos subgrupos. O ácido betalâmico é o cromóforo comum a todas as betalaínas. A natureza do resíduo adicionado ao ácido betalâmico determina a classificação do pigmento como betacianina ou betaxantina. As betaxantinas são derivadas de ácido betalâmico com diferentes aminas e aminoácidos e as betacianinas são produtos da condensação do ácido betalâmico com ciclo-DOPA[ciclo-3 (3,4-di-hidroxifenilalanina)] (HERBACH *et al.*, 2006; GANDÍA-HERREO E GARCÍA-CARMONA, 2013; AZEREDO, 2012). A Figura 2.5 mostra uma seleção de plantas que contem betalainas, com cores que variam de amarelo ao violeta.

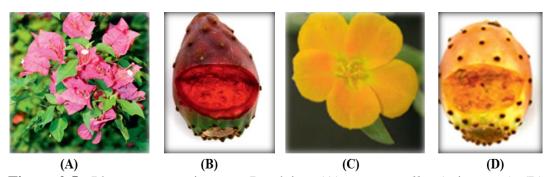


Figura 2.5 - Plantas com o pigmento Betalaina: (A) Bougainvillea (primavera); (B) Opuntia ficus-indica (figueira da Índia); (C) Portulaca oleracea (onze-horas) and (D) Opuntia ficus-indica (figueira da Índia).

Fonte Adaptado, Herrero, 2013.

A condensação com a estrutura de ciclo fechado Dopa estende a ressonância electrónica ao anel aromático difenólico. Esta conjugação adicional desloca a absorção máxima ( $\lambda_m$ ) de, 480 nm que é característico das betaxantinas, que possuem a cor

amarelas, para  $(\lambda_m)$  540 nm que é característico das betacianinas que são violetas (STRACK *et al.*, 2003; AZEREDO,2009).

Azeredo, (2009) em seu estudo com batalainas, verificou que as betacianinas são observadas em duas absorções máximas uma na gama de UV (270-280 nm) devido ao ciclo-Dopa e um segunda na gama do visível (535-540 nm, dependendo do solvente). As cores, vermelho e violeta, resultam de diferentes padrões de substituição de betacianinas.

No estudo de antocianinas e betacianinas como corantes alimentares naturais, Jackman e Smith (1996), constataram que as betalainas são relativamente estáveis ao longo do intervalo de pH de 3 a 7, o que permite a aplicação para alimentos de baixa acidez. Abaixo ao pH 3,5, os deslocamentos máximos de absorção em direção a comprimentos de onda menores, e acima de pH 7 a mudança é em direção a comprimentos de onda superiores. Fora do intervalo de pH 3,5 e 7,0 a intensidade dos espectros visíveis diminui. A Faixa de pH ideal para a máxima estabilidade da betanina é entre 5-6. Além das funções biológicas, os pigmentos vegetais também são de muito interesse no que diz respeito a possíveis efeitos benéfico sobre a saúde humana, a utilização como corantes naturais e a valores estéticos em plantas ornamentais e alimentos (HARRIS *et al.*, 2012).

Segundo Tanaka *et al.* (2008) as betalainas são metabolitos secundários derivados do aminoácido L-tirosina. A síntese da betalaina inicia através da hidroxilação da tirosina, para dar duas moléculas precursoras de L-5,6-di-hidroxifenilalanina (L-DOPA). Uma molécula de L-DOPA é transformada em DOPA-quinona e espontaneamente convertido em ciclo-DOPA. A segunda molécula de L-DOPA passa por uma clivagem oxidativa de 4,5-extradiol (DOD) a 4,5-seco-DOPA, que é reciclado para produzir ácido betalâmico. O ácido betalâmico é o cromóforo comum a todas as betalaínas. A natureza do resíduo adicionado ao ácido betalâmico determina a classificação do pigmento como betacianina ou betaxantina (AZEREDO, 2012).

O ácido betalâmico se condensa com o grupo amina do ciclo-DOPA para dar betanidina. Betanidina é depois glicosilada para formar betanina. A glicosilação pode ocorrer no ciclo-DOPA antes da condensação com ácido betalâmico, ou após a formação de betanidina. Subsequente à glicosilação, betaninas pode ser acilado para formar 1-O-acylglucosides. O destino alternativo de ácido betalâmico é condensar com o grupo amina ou aminoácidos para formar betaxantinas. Juntas, essas duas classes,

betacianinas e betaxanthins, compõem os pigmentos conhecidos como Betalaínas. Duas enzimas estão implicadas na produção das principais moléculas de ciclo-DOPA e ácido betalâmico. A primeira enzima nesta via é um complexo tirosinase ou fenol-oxidase que catalisa a conversão da tirosina em L-DOPA e a sua desidrogenação subsequente para O-quinona (DELGADO-VARGAS e PAREDES-LOPEZ, 2002; TANAKA *et al.*, 2008; BROCKINGTON *et al.*, 2011).

A Figura 2.6 mostra o fluxograma com um resumo da via biossintética da betalaina com os principais intermediários e principais passos enzimáticos.

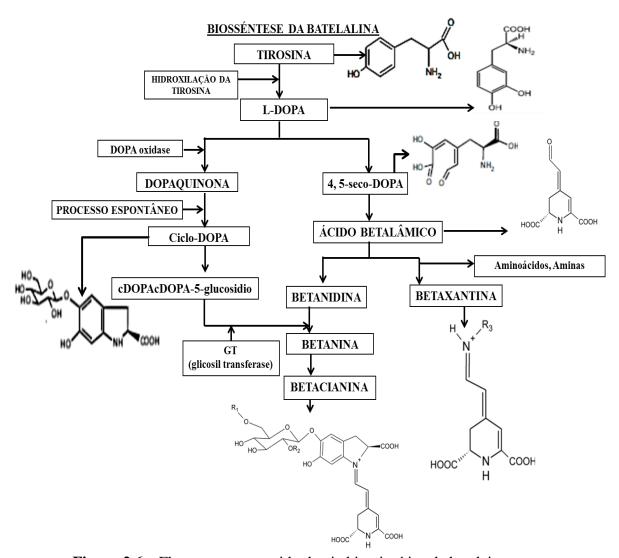


Figura 2.6 – Fluxograma resumido da via biossintética da betalaina,.

Betalainas também são moléculas bioativas que exibem atividade antioxidante e de eliminação de radicais. Quando inserida na dieta têm demonstrado um alto potencial para a inibição de tumores. Estudos com diferentes linhas celulares revelaram que os pigmentos são ativos na inibição dependendo da dose e do crescimento das células do

tumor (GANDÍA-HERREO e GARCÍA-CARMONA, 2013; LU *et al.*, 2009; LECHENER *et al.*,2010). A Tabela 2.4 mostra algumas betalainas conhecidas e seus radicais.

**Tabela 2.4**: Betalainas conhecidas e seus respectivos radicais.

Betalaína	Radicais
Betanina	5-O-β-D-Glucose (46)
Amarantina	5-O-β-D-Glucose-2-O-β-D-Glucose (451)
Indicaxantina	Prolina (371)
Portulaxantina	Glicina (473)
Vulgaxantina	Ácido glutâmico (375)

Fonte: Costa, 2005.

#### 2.3 - COR

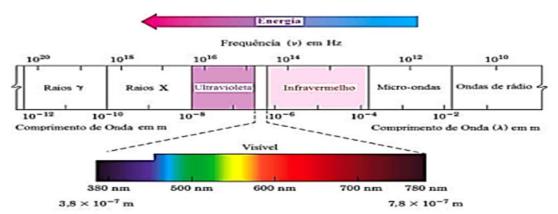
A cor é um importante atributo na qualidade de um alimento, atua como base para a identificação e avaliação de qualidade, determina em alguns casos sua vida útil. Além de ser um fator decisivo no momento da escolha de um produto, pois o primeiro contato é feito através da cor, logo tem um papel mercadológico decisivo (STRINGHETA e BOBBIO, 2000; STRINGHETA et al., 2001, AZEREDO, 2012).

A percepção da cor é um processo complexo que implica fenômenos físicos como transmissão, refração, absorção, dispersão, entre outros. Os humanos deixam-se fascinar pela cor, sendo uma característica fundamental como elemento atrativo para o consumidor, qualquer que seja o produto. Assim, a cor é uma das características sensoriais mais importantes para a aceitabilidade (ANDRADE, 2016).

### 2.3.1. Definição de Cor

Segundo Angelucci, (1988) a cor é o resultado produzido no cérebro pelo estímulo recebido quando a energia radiante penetra nos olhos, permitindo distinguir diversas cores. Silva *et al.*, (2006) descreve que a percepção das cores é importante, devido este ser um dos critérios utilizados na identificação, aceitação ou rejeição de produtos alimentícios e cosméticos.

Para o ser humano, através de seu olho, a cor será percebida pela emissão, reflexão ou transmissão da radiação eletromagnética, na faixa visível de 380 a 780nm, de um objeto (GRIEBELER, 2013). Diferentes comprimentos de ondas eletromagnéticas e as frequências de energia, onde as faixas de comprimento visíveis compreendem uma pequena parte, são mostrados na Figura 2.7.



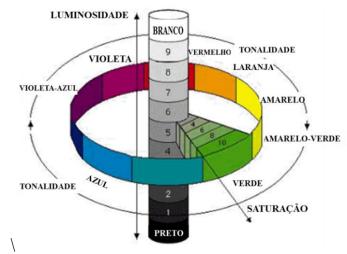
**Figura 2.7** – Cores do espectro visível. Fonte: Andrade, 2016.

# 2.3.2. Mensuração da Cor

Existem dois métodos para a determinação da cor, o método comparativo e o quantitativo. O método comparativo ou sistema de ordenação de cores mais conhecido é o sistema Munsell que tem como base um atlas de cor que serve para selecionar, medir e comparar a aparência dos objetos. Por sua vez, o método quantitativo mais utilizado é a colorimetria, a ciência da medição da cor (GONÇALEZ et al., 2001, (GRIEBELER, 2013).

Criado em 1905 pelo artista A. H. Munsell, o sistema consiste em uma coleção de páginas de tonalidade constante, com linhas de luminosidade constante e decrescentes para baixo e croma crescente da esquerda para a direita (SILVA, 2004, Griebeler – 2013). O sistema Munsell determina a cor por codificação alfa numérica numa tabela colorimétrica tridimensional, tendo como componentes a tonalidade, o valor (luminosidade) e o croma (saturação).

As amostras em cada página são de igual tonalidade, variando apenas a luminosidade e o croma. Os tons são indicados pelos primeiros caracteres do código, variando numericamente de 0 a 10, acompanhado de uma ou duas letras. À medida que o número cresce a tonalidade aumenta. As letras Y, R, G, B e P, indicam respectivamente, Yellow (amarelo), Red (vermelho), Green (verde), Blue (azul) e Purple (púrpuro). Para indicação de tonalidades intermediárias, podem ser utilizadas combinações destas letras, como por exemplo, YR (Yellow/Red), expressando o amarelo avermelhado e assim sucessivamente (GONÇALEZ et al., 2001, Griebeler – 2013). A variável luminosidade ou brilho da cor, formaliza uma escala de cinzas (do 1 ao 9) no eixo formado entre o branco (10) e preto (zero), como mostra a Figura 2.8 (SILVEIRA, 2015).



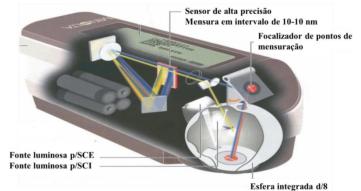
**Figura 2.8** – Representação do sistema de Munsell de cor. Fonte: Adaptado SILVEIRA (2015).

A colorimetria quantitativa é uma metodologia objetiva e eficaz para a medição da cor. Existem dois tipos de aparelhos apropriados para descrever numericamente cada elemento da composição de uma cor em superfícies, os colorímetros e os espectrofotômetros (GONÇALEZ et al., 2001 Griebeler – 2013).

Para medição de cor, a espectrofotometria considera a porção visível (380-750 nm) entre o ultravioleta e o infravermelho do espectro eletromagnético, por meio de um espectrofotômetro, onde uma fonte de luz branca passa através de um prisma de difração, de modo a produzir um espectro, seguido de um orifício para seleção de porções monocromáticas de luz que atravessam (transmitância) ou são refletidas (reflectância) pela amostra e por fim, há um fototubo que analisa a luz refletida ou transmitida, para então ser mostrado o valor do comprimento de onda (LENS, 2011, ANDRADE, 2016).

A colorimetria é o método mais utilizado na indústria de alimentos para medição de cor (ANDRADE 2016). A colorimetria tri-estímulos consiste na especificação da sensação da cor por unidades matemáticas, através da localização de um ponto em um espaço tridimensional. A medição de cor por instrumento (Figura 2.9) simula transformações físicas que acontece no sistema visual humano.

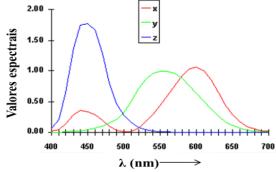
O princípio de funcionamento destes aparelhos não varia muito, trata-se na maioria dos casos de um sistema emissor de luz, e um de captação como células sensoras a luminosidade. Os feixes de luz são refletidos pelo objeto, incidindo sobre os sensores, permitindo a obtenção de dados, que são lidos, processados e apresentados em uma determinada escala ao usuário (MENDES *et al.*, 2000).



**Figura 2.9** – Representação esquemática de um colorímetro. Fonte: Adaptado de Tiano (2009).

O sistema CIE: Comissão Internacional de Iluminação (Commission Internationale de l'Eclairage), foi o sistema adotado no mundo em 1931 para a interpretação das coordenadas lidas nos instrumentos. Os símbolos X, Y e Z da CIE representam as frações das três cores tri-estímulos, definidas como componentes cromáticos ou valores tri-estímulos, X (vermelho), Y (verde), Z (azul) (SOUZA, 2014).

De forma simplificada o colorímetro pode ser descrito como uma luz branca de uma fonte padrão de CIE, que incide sobre a amostra sob um ângulo de 90° e é refletida a um ângulo de 45°(reflexão difusa) ou vice-versa (Griebeler – 2013). A luz refletida passa através dos filtros triestímulos X, Y e Z sendo medida por uma fotocélula (LANDIM, 2008; SOUZA, 2014, ANDRADE, 2016). Portanto, poderíamos representar as cores colocando os valores diretamente em um gráfico, como pode ser observado na Figura 2.10 (LANDIM, 2008; SOUZA, 2014).



**Figura 2.10** – Valores espectrais em função do comprimento de onda. Fonte: Adaptado SOUZA (2014).

A representação de uma cor pode ser mais clara se conhecermos os coeficientes cromáticos que são calculados de acordo com as seguintes equações (DELGADO-VARGAS e PAREDES-LOPEZ, 2002):

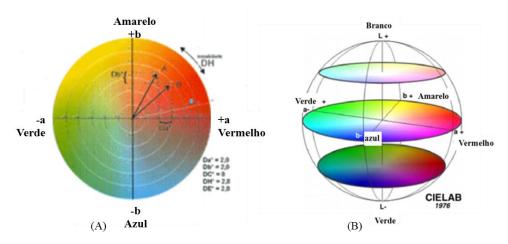
$$X = \frac{x}{x + y + z} \tag{2.1}$$

$$Y = \frac{y}{x + y + z} \tag{2.2}$$

$$Z = \frac{z}{x + y + z} \tag{2.3}$$

Conhecer os valores de X, Y e Z é muito importante para então tornar possível o cálculo dos valores de L\*, a\* e b\* através do sistema CIELAB, o qual vai nos dar a diferença de cor. No sistema CIELAB, a cor é descrita por um diagrama tridimensional, onde o espaço é definido pelas coordenadas retangulares (L\*, a\*, b\*). L\*, a luminosidade, varia de 0 a 100, em que o valor 0 indica o preto e o 100 o branco, essa coordenada descreve a relação entre a luz refletida ou absorvida e caracteriza a cor como mais clara ou mais escura.

O valor a\* define o componente vermelho-verde, variando do vermelho (+a\*), localizado de 0° ou 360°, ao verde (-a\*), que está a 180° (na ausência dos componentes amarelo ou azul). O valor b\* define o componente amarelo-azul, na ausência dos componentes verde ou vermelho, variando do amarelo (+b\*) ao azul (-b\*), localizados a 90° e 270°, respectivamente (QUEK *et al.*, 2007; MARCOLINO, 2008). A Figura 2.11a representa as coordenadas no plano e a Figura 2.9b mostra o diagrama tridimensional para o sistema CIELAB.



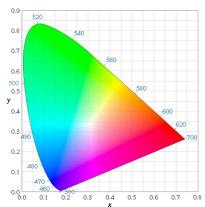
**Figura 2.11** – Sistema CIEL\*a\*b\*. Fonte: Vendrúculo, 2005 (A) e Quek *et al.*, 2007 (B).

A combinação de L\*, a\*, b\*, definem a cor de um objeto, onde a variação de cor  $\Delta E^*$  depende da variação no eixo a\*, chamado de  $\Delta a^*$ , no eixo b\*, chamado de  $\Delta b^*$ , e no eixo L\*, chamado de  $\Delta L^*$ . Estas coordenadas podem ser simétricas, com os mesmos valores no sentido positivo ou negativo, e assimétricas quando se pode permitir

variações para determinada cor. O ΔE\* determina a diferença total de cor entre o padrão e a amostra, é comumente usado como parâmetro de aprovação ou reprovação de cores, sendo calculado de acordo com a Equação 2.4 (VENDRÚCOLO, 2005):

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \tag{2.4}$$

Os parâmetros croma (C\*) e tonalidade cromática (h\*) são coordenadas cilíndricas do mesmo espaço. A tonalidade cromática é um atributo pelo qual se identificam as cores (violeta, azul, amarelo, laranja, vermelha e púrpura), essa percepção é resultado de diferenças na absorção da energia radiante em vários comprimentos de onda. O h\* mostra a localização da cor em um diagrama, aonde o ângulo 0° representa vermelho puro; o 90°, o amarelo puro; o 180°, o verde puro; e o 270°, o azul puro. O croma (C\*) é definido pela distância de h\* ao centro do diagrama tridimensional, sendo o 0 no centro e aumentando de acordo com a distância (MARCOLINO, 2008, KHA *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2013). A Figura 2.12 mostra o diagrama relacionado à cromaticidade.



**Figura 2.12** – Diagrama de Cromaticidade. Fonte: Souza, 2014.

### 2.4 – CORANTES

### 2.4.1. Definição e Classificação Corante

Corante é um composto químico, pigmento, ou outra substância feita por um processo de síntese ou extraído, isolado, ou derivado de outro modo, com ou sem mudança intermediária ou final de identidade, de um vegetal, animal, mineral ou outra fonte e que, quando adicionado ou aplicado a um alimento, medicamento, ou cosmético ou ao corpo humano, é capaz (sozinho ou através de reação com outra substância) de

conferir, intensificar e padronizar coloração dos alimentos (BADUI, 1993; SCHIOZER, 2007; MELLO, 2014).

Para a legislação brasileira, Resolução n°44 de 1977 da CNNPA - Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos do Ministério da Saúde, corante é uma substância ou a mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de alimento (e bebida). Nessa definição excluem-se os sucos e/ou os extratos de vegetais e outros ingredientes utilizados na elaboração de alimentos (e bebidas) que possuem coloração própria, salvo se adicionados com a finalidade de conferir ou intensificar a coloração própria do produto. A classificação dos corantes pode ser resumida na Figura 2.13.



**Figura 2.13** – Classificação de Corantes. Fonte: Adaptado de: BRASIL, 1977; BRASIL, 1999.

#### 2.4.2. Corantes Naturais

Corantes naturais são aqueles obtidos a partir de vegetais, ou eventualmente de animais. Tecnologicamente, os corantes naturais são mais complexos que os artificiais,

pois são normalmente mais sensíveis a influência da luz, pH, temperatura, umidade relativa e composição gasosa (MACDOUGAL, 2002). Segundo Dalzell, (1997) corante natural é aquele que é sintetizado, acumulado ou excretado a partir de uma célula viva.

Comercialmente os tipos de corantes naturais mais empregados pelas indústrias em geral têm sido os extratos de urucum, clorofila, carmim de cochonilha, páprica, curcumina, antocianinas e as betalainas. Na Tabela 2.5 são mostrados exemplos de corantes naturais, estruturas químicas, famílias e suas principais características.

**Tabela 2.5**: Corantes naturais, estruturas químicas, famílias e as principais características.

Família	Pigmentos	Estrutura Química	Características		
COMPOSTOS FENÓLICOS	Quercertina	но он он	As Frutas, vegetais, grãos, flores, chá e vinho são exemplos de fontes destes compostos. Cebola, maçã e brócolis são as fontes majoritárias da quercetina.		
	Curcumina	CH6-0-0H	Extraído da raiz da <i>Curcuma longa</i> L. ou açafrão brasileiro de cor amarelo-alaranjada		
TETRAPIRROLES	Clorofila	HC CH5  HC CH5  HC CH5  HC CH5  HC CH5  HC CH5	É o mais abundante pigmento vegetal encontrado na natureza, existe em todas as plantas verdes e em muitas algas.		
CAROTENÓIDES	β-caroteno	CH <sub>3</sub>	Os carotenos são hidrocarbonetos poliênicos com variados graus de instauração sensíveis à luz, temperatura, acidez, bem como reações de oxidação.		
	Zeaxantina	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	Xantofilas são sintetizadas a partir dos carotenos, por meio de reações de hidroxilação e epoxidação. Pode ser encontrada na Pitanga.		
ALCALÓIDES	Betalaínas	R <sub>3</sub> O 5 3 2 14 15 17 CO O HO OH	Extraído principalmente da <i>Opuntia</i> ficus-indica (figueira da Índia) e <i>Hylocereus costaricensis</i> (pitaya), de coloração vermelho-vinho intensa		

As cores naturais de especiarias e ervas, bagas e vegetais faz parte da dieta diária do ser humano. Eles foram consumidos por gerações, ajudaram a identificar alimentos e

a avaliar sua palatabilidade. A cor define principalmente o valor estético dos alimentos, determina a expectativa de sabor dos consumidores e modula o apetite (STINTZING e CARLE, 2007).

Um grande número de vegetais possuem cores brilhantes, estas cores são conferidas pelos pigmentos contidos em suas células. Com base nas suas estruturas químicas, os pigmentos podem ser classificados em quatro famílias, tetrapirroles, carotenoides, compostos fenólicos, e alcaloides (SHOEFS, 2004).

A utilização de corantes naturais, não tóxicos e eco-amigáveis ressurgem como uma opção viável, uma fonte alternativa para a substituição de corantes sintéticos. Isto se deve, a várias e recentes pesquisas no desenvolvimento desses corantes e em sua aplicação, somando a isso, a exigência do mercado consumidor em produtos quimicamente corretos e sustentáveis.

A extração e o uso de corantes naturais de fontes como plantas, animais e insetos tem sido relatado em diversas áreas como tingimento e acabamento de produto têxteis, coloração de alimentos, cosméticos, células solares sensibilizadas por corante, indicadores de pH e outras (SHAHID 2013).

A Figura 2.14 (A, B, C e D) ilustra corantes em pó obtidos de matérias primas naturais, (A) corante em pó obtido de urucum (SILVA, 2016); (B) corante em pó de açaí (VALENTE, 2017), (C) corante em pó de jenipapo (ANDRADE, 2016) e corante de cúrcuma (CAMATRI, 2017).



Figura 2.14 – Corantes naturais extraídos de frutos e raízes. .

#### 2.5 – ESTABILIDADE

O entendimento do mecanismo das alterações – que ocorrem em alimentos – é essencial para escolher e aperfeiçoar os métodos de conservação a serem usados em determinado produto, a fim de limitar, efetivamente, as alterações responsáveis pela perda de qualidade e estabilidade (AZEREDO, 2012).

Alguns exemplos de indicadores de qualidade são:

- Cor, presença (ou ausência) de determinados compostos de sabor.
- Presença (ou ausência) de determinados micro-organismos.
- Teor de certas vitaminas.
- Medidas instrumentais de textura

#### 2.5.1. Estabilidade em Corantes Naturais

Devido à necessidade de processamento e armazenamento de alimentos, a cor pode ser alterada por ação da luz, temperatura, oxigênio, íons metálicos e enzimas endógenas. Além disso, a cor das frutas e vegetais varia durante as estações, dependendo de variabilidades intra e infraespecíficas, os fatores edáficos no local de cultivo e os tratamentos pós-colheita. Consequentemente, há uma necessidade tecnológica de colorir alimentos para restaurar a aparência inicial, compensar a flutuação da qualidade das matérias-primas e as variações de lote para o lote, reforçar a cor para atender às expectativas dos consumidores, proteger as vitaminas e aromas fotoláteis e, finalmente, colorir os alimentos que de outra forma seja incolor por razões de apelo visual (STINTZING & CARLE, 2007).

Os corantes naturais diferentes dos sintéticos são oxidados facilmente, potencializando assim a ação antioxidante na mistura. Muitos pigmentos naturais são destruídos pelo processamento térmico e alterados quimicamente por fatores como pH, luz, calor e oxigênio, que potencializam os processos de degradação. Como consequência o alimento pode perder suas características e consequentemente seu valor comercial (QING *et al.*, 2002; OLIVEIRA 2005; FELLOWS, 2006). A Tabela 2.6 mostra alguns pigmentos naturais em alimentos.

Tabela 2.6: Pigmentos naturais em alimentos e sua estabilidade.

Fonte	Pigmentos	Solúvel	Estabilidade				
Típica	8		pН	Calor	Luz	Oxigênio	
Frutas							
Beterraba	Antocianina	Água	Baixa	Alta	Alta	Alta	
Casca da	Betalaina	Água	Alta	Moderada	Alta	Alta	
semente de	Bixina	Óleo	-	Moderada/Alta	Baixa	Alta	
Bixa Orellana							
Açucares	Canxantina	Óleo	Moderada	Moderada	Moderada	Moderada	
aquecidos	Caramelo	Água	Alta	Alta	Alta	Alta	
Folhas	Carotenos	Óleo	Alta	Moderada/baixa	Baixa	Baixa	
Folhas	Clorofila	Água	Moderada	Alta	Alta	Alta	
Inseto	Cochonilha	Água	Moderada/Alta	Alta	Alta	-	
Turmérico	Cúrcuma	Água	-	Baixa	Baixa	Baixa	
Veja bixina	Norbixina	Água	-	Moderada/baixa	Baixa	Alta	
Animais	Oximioglobina	Água	Baixa	Baixa	_	Alta	
Folhas de chá	Polifenóis	Água	Alta	Alta	Alta	Alta	
Raízes, casca de árvores	Quinonas	Água	Moderada	Alta	Moderada	-	
Frutas	Xantofilas	Água	Baixa	Moderada	Alta	Alta	

Fonte: Adaptada de Fellows (2006).

#### 2.5.2. Estabilidade em Betalainas

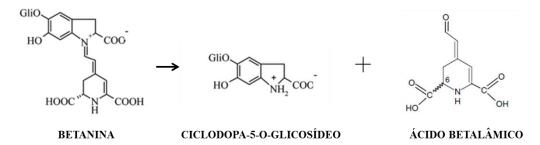
A instabilidade da cor das betalainas representa um obstáculo para o uso industrial. A estabilidade é fortemente afetada por diversos fatores, tais como concentração do pigmento, estrutura das betalainas, valores de pH, atividade de água (a<sub>w</sub>), exposição ao oxigênio, luz, temperatura, presença de íons metálicos, enzimas e aditivos. O primeiro passo da degradação da betanina por temperatura e/ou pH, acreditase que seja por ataque nucleofílico. A reação é, no entanto, reversível, sendo mais favorável num pH onde a betanina é mais estável e a temperaturas baixas. Como as betalainas possuem altos coeficientes molares de extinção, seu poder de tingimento é competitivo com corantes sintéticos (STINTIZING *et al.*, 2003; HERBACH *et al.*, 2006c, SCHIOZER e BARATA, 2007).

Normalmente as soluções com o tom vermelho contendo betaninas são relativamente estáveis entre o pH 3 a 7, com máxima absorção no comprimento de onda  $(\lambda_{máx})$  entre 537 e 538 nm. Com o pH menor em torno de 3 a cor muda para violeta, modificando  $\lambda_{máx}$  para 534-536 nm, com diminuição da intensidade, e sendo também observado um pequeno aumento da absorção entre 570 e 640 nm. Quando se eleva o pH em torno de 7 das soluções que contem betaninas elas tornam-se azuladas, devido a um deslocamento batocrômico no comprimento de onda de máxima absorção.

A cor azul mais intensa é obtida quando as soluções estão em um pH em torno de 9, sendo identificadas em um  $\lambda_{máx}$  entre 543 e 544 nm. Soluções com pH acima de 10, ocorre uma diminuição na intensidade da cor, pois  $\lambda_{máx}$  de 540 a 550 nm é acompanhado de um aumento da absorção entre 400 e 460 nm devido à liberação de ácido betalâmico, que caracteriza a cor amarela (DELGADO-VARGAS *et al.*, 2000; SCHIOZER e BARATA, 2007).

Um fator que favorece a estabilidade das betalainas é quando se tem valores baixos atividade de água (a<sub>w</sub>), isso pode ser atribuído a efeitos associados à mobilidade dos reagentes (DELGADO-VARGAS *et al.*, 2000). De acordo Herbach *et al.*, (2007) um aumento da concentração de O<sub>2</sub> e uma exposição da betalaina à luz acarreta uma degradação do pigmento. Além destes fatores alguns cátions metálicos, como Fe (ferro), Cu (cobre), Sn (estanho) e Al (alumínio), aceleram a degradação dos pigmentos (ROY *et al.*, 2004). Uma redução na degradação das betalainas pode ser feita através da adição de ácidos orgânicos (HERBACH *et al.*, 2006a; STINTZING e CARLE, 2007).

Para as betlainas a degradação térmica geralmente segue uma cinética de primeira ordem, entre pH 3 e 7. Em termos de tempo de meia vida, a estabilidade das betalaínas é maior entre pH 5 e 6 e na presença de oxigênio; e entre pH 4 e 5 na ausência de oxigênio. Quando a temperatura aumenta, particularmente na presença de oxigênio, ocorre uma degradação irreversível da batanina, como mostra a Figura 2.15 (SCHIOZER e BARATA, 2007).



**Figura 2.15** – Degradação estrutural da Betanina. Fonte: Schiozer & Barata, 2007.

A sensibilidade de betalainas a diferentes fatores sugere que sua aplicação como corantes alimentares é limitada. Com base nessas propriedades, as betalainas podem ser usadas em alimentos com vida útil curta, produzidas por um tratamento térmico mínimo, e embaladas e comercializadas em um estado seco sob níveis reduzidos de luz, oxigênio e umidade.

Os problemas associados com a degradação da betalaina e a recuperação do pigmento durante as operações de processamento são de importância econômica e devem ser resolvidos para que os betalainas substituam a aplicação de corantes sintéticos em alguns produtos alimentícios.

As Betalainas têm várias aplicações em alimentos, como sobremesas, gelatinas, confeitos, misturas secas, aves, laticínios e produtos de carne. A quantidade de pigmento puro necessária nestes grupos de alimentos para obter a tonalidade desejada é relativamente pequena e para a maioria das aplicações não excede 50 ppm de betalainas, calculadas como betanina (DELGADO-VARGAS *et al.*, 2000). A Tabela 2.7 resume algumas aplicações dos pigmentos das betalainas em produtos alimentícios.

**Tabela 2.7**: Aplicação do pigmento da betacianina oriundo da beterraba em produtos alimentícios.

	***************************************	
PRODUTOS ALMENTÍCIOS	TONALIDADE	QUANTIDADE
Laticínios:		
Iogurte de morango	Rosa pink	0,09%
Sorvetes	Rosa	0,25%
	Rosa pink	0,20%
Produtos de carne:		
Salsichas	Rosa	600 mg/100g
Presunto cozido	Castanho-rosado	0,17%
Bebidas secas em pó	Vermelho	1,2%
	Framboesa	1,5%
	Violeta	1,0%
Bebidas Geladas	Vermelho morango	0,5 a 1,0%
	Framboesa	0,5 a 1,0%
Marzipan	Vermelho pastel	0,4%
	Vermelho azulado	$2 \text{ mg/cm}^2$
Assados	Castanho rosado	2,5%
Cremes para biscoito	Rosa	0,28%
	Marrom	1,6%
Balas	Rosa	0,1%
Geléias	Vermelho framboesa	0,2%
Bebidas de frutas	Vermelho framboesa	2,0%

Fonte: Delgado-Vargas et al. (2000).

A eficácia das betalainas comerciais depende em grande parte de uma disponibilidade contínua de fontes altamente pigmentadas, o uso de atmosferas de armazenamento frias e modificadas antes do processamento, controle enzimático eficiente, práticas de manuseio, procedimentos de extração, purificação, concentração e operações de acabamento, por exemplo, congelamento e secagem a vácuo (DELGADO-VARGAS *et al.*, 2000).

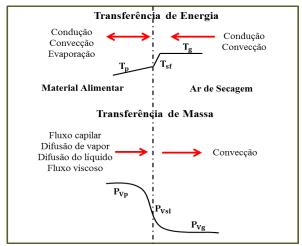
# 2.6.1. Aspectos Conceituais

O processo de secagem está entre as operações mais usuais na indústria de uma forma geral e tem sido utilizado em todo o mundo durante séculos para preservar diferentes alimentos e produtos agrícolas. Em muitos casos é a etapa final do processamento do produto antes de sua classificação e embalagem (FOUST *et al.*, 1982; VALENTAS *et al.*, 1997).

A operação de secagem consiste na remoção de água (ou qualquer outro líquido) de um material, visa a conversão de um sólido, semi-sólido ou líquido, para um produto sólido seco, em geral, por evaporação do líquido por meio de uma aplicação de calor (MUJUMDAR, 2006, CELESTINO 2010).

Para Ibarz e Barbosa-Canovas (2003) a secagem ou desidratação é uma das operações unitárias mais comuns utilizadas para a conservação de alimentos, visa à retirada de umidade de um produto. Na maioria das situações práticas a fase principal durante a secagem é a transferência interna de massa.

A literatura descreve o envolvimento de dois processos de transporte simultaneamente durante a secagem, transferência de calor e massa: A transferência de calor ocorre do ambiente externo para a superfície do material de alimentação a ser seco combinado com a transmissão de calor no interior do material. A Transferência de massa ocorre do interior para a superfície do material seguida por transporte externo de umidade para o ambiente (VALENTAS *et al.*, 1997; MENON e MUJUMDAR, 1987). A Figura 2.16 mostra um esquema dos dois processos (transferência de energia e massa) que ocorrem durante de secagem.



**Figura 2.16** – Esquema do fenômeno da secagem em alimentos. Fonte: Adaptada Valentas *et al.*, (1997).

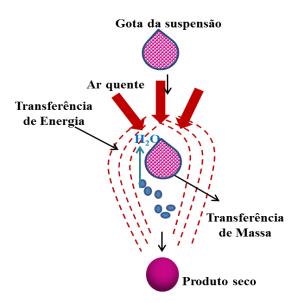
A convecção ocorre quando a energia de evaporação é fornecida por uma corrente de ar aquecido que flui sobre ou através do material. Na maioria dos tipos de processos comerciais de secagem, como, em leito fluidizado e secagem por atomização, o calor é transferido principalmente por convecção. A condução ocorre quando o material está em contato com uma superfície quente, como é o caso na bandeja, tambor ou secadores rotativos (VALENTAS *et al.*, 1997).

A transferência de massa a partir do produto para o meio envolvente ocorre principalmente por convecção, devido a uma diferença da pressão parcial de vapor na camada limite na interface ar-produto. A evaporação direta ocorre quando a pressão de vapor sobre a superfície é igual à pressão atmosférica, como no caso de secagem a vácuo. A transferência de calor no interior do produto por condução ocorre devido ao gradiente de temperatura interna e a um menor grau por convecção devido à migração da umidade. Para secagem convectiva, as condições de contorno para o fluxo de calor  $(q_c)$  e a taxa de evaporação  $(n_w)$  devem ser de acordo como mostra a Equação 2.5 e a Equação 2.6 (VALENTAS  $et\ al.$ , 1997):

Transferência de Calor 
$$q_c = h_g (T_{sf} - T_g)$$
 (2.5)

Transferência de Massa 
$$n_w = k_g (P_{vsf} = P_{vg})$$
 (2.6)

Onde  $h_g$  e  $k_g$  representam os coeficientes de transferência de calor e massa, T a temperatura e  $P_v$  a pressão parcial do vapor de água. A pressão de vapor na superfície do produto pode ser avaliada a partir da isoterma de sorção  $P_v = f(X, t)$ . A Figura 2.17 mostra uma esquema da secagem de uma gota, em secador tipo spray dryer, onde o ar quente pode percorrer na câmara de secagem em fluxo contracorrente, concorrente ou como uma combinação dos dois (CELESTINO, 2010), evidenciando que o material seco pelo calor é obtido através da transferência simultânea de calor e massa.



**Figura 2.17** – Representação esquemática da transferência de calor e massa em de uma gota seca por ar quente.

Ilustração: Daniela Santana

Na secagem por spray a transferência de massa e de calor é equivalente, e, portanto, a velocidade de secagem é constante. Enquanto houver água na superfície do produto suficiente para acompanhar a evaporação, a taxa de secagem será constante e decrescente.

Para Singh & Heldmann (1998) e Pereda *et al.* (2005), a maior parte da secagem acontece no período de taxa constante e a transferência de matéria ocorre na superfície das gotas. Uma vez alcançado o teor de água crítico, a estrutura da partícula passa a ser a causa da redução de taxa de secagem, considerando-se como parâmetro limitante a difusão da molécula de água no interior da partícula semi-seca.

Conforme descrito em Valentas *et al.* (1992) e Ibarz e Barbosa-Canovas (2003) o conhecimento dos mecanismos relacionados com a circulação de água no interior e no exterior do alimento no processo de secagem é importante. Esse movimento de umidade em materiais alimentares pode ser causado por uma combinação de diferentes mecanismos de transporte, como:

- Fluxo capilar devido a gradientes de pressão de sucção capilar
- Difusão do líquido devido a gradientes de concentração
- Difusão do vapor, devido aos gradientes de pressão de vapor parciais.
- Escoamento viscoso devido a gradientes de pressão total, causada por pressão externa ou a altas temperaturas.

De um modo geral, o objetivo básico da secagem em alimentos é a remoção da água para um nível em que a contaminação microbiológica seja minimizada, a fim de

retardar muitas reações enzimáticas indesejadas, prolongar a vida de prateleira e dar mais estabilidade ao produto. Além deste ganho de estabilidade, há uma redução significativa no peso e volume que também contribui para reduzir o custo de embalagem, manuseio, armazenamento e distribuição (VALENTAS *et al.*, 1997; IBARZ E BARBOSA-CANOVAS, 2003).

### 2.6.2. Secagem por Atomização (Spray Drying)

A secagem por atomização é a transformação de um produto no estado fluido para o estado sólido em forma de pó. Esse processo é realizado através da dispersão de gotículas do material dentro de uma câmara, na qual o material fluido entra em contato com o ar aquecido, na forma de nuvem ou spray (KAJIYAMA e PARK, 2008; AUGUSTA, 2011).

Este tipo de secagem é utilizado para alimentos dissolvidos em água ou em outro solvente e inclui a formação de gotas que, quando posteriormente secas, produzem partículas de alimentos secos. A qualidade desses alimentos secos é de fundamental importância para que a sua composição química não se altere com facilidade. De acordo com Ibarz e Barbosa-Canovas (2003) e Chen e Patel, (2008) a secagem por atomização pode ser classificada em três etapas:

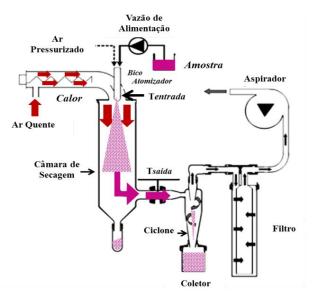
- 1. Atomização da alimentação líquida no spray dryer.
- 2. A mistura de finas gotículas na pulverização com uma corrente de gás aquecido para evaporar o solvente.
- 3. Separação e coleta do pó seco a partir da corrente de gás.

Normalmente os secadores produzem um spray que contém gotículas de diferentes tamanhos e trajetórias. Essas gotículas, em seguida, experimentam diferentes perfis de secagem dentro do mesmo ambiente. Como resultado, uma característica típica na maior parte dos produtos secos por pulverização é uma considerável variação em suas propriedades, tais como, tamanho de partícula e a morfologia. Por exemplo, uma variação comportamental na liberação de ingredientes ativos em produtos farmacêuticos (CHEN e PATEL, 2008; LIU et al., 2015).

As gotículas produzidas pelo atomizador encontram o ar quente e ocorre a evaporação da água ocorrendo também arrefecimento do ar no mesmo período. Após a secagem na câmara, o material aquecido passa através do ciclone para a separação das partículas secas a partir do ar. As partículas deixam o ciclone na parte inferior por meio

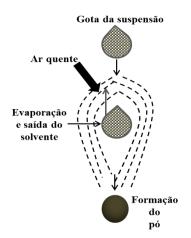
de uma válvula rotativa, em seguida são coletadas e o pó produzido é depositado em um coletor (ORDONEZ, 2005; ALVES, 2012). Segundo Celestino (2010) a secagem ocorre sob condições constantes de evaporação sendo assim a temperatura do produto não é muito superior à temperatura de bulbo úmido do ar.

A remoção da água faz com que o soluto fique mais concentrado na superfície, 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 este aumento da concentração, os sólidos irão sair da solução na superfície da gotícula em primeiro lugar, levando à formação de uma crosta ou pele em torno de uma partícula oca (GOULA *et al.*, 2004). Um diagrama esquemático de um spray dryer é representado na Figura 2.18, com as diferentes partes que o compõem, é o esquema de um modelo de Spray Dryer B-90 BÜCHI Labortechnik AG.



**Figura 2.18 -** Esquema dos equipamentos que constituem o sistema de secagem por atomização, Mini Spray Dryer B-290 from BÜCHI Labortechnik AG. Fonte: Adaptado Burki *et al* (2011).

O spray dryer gera gotículas muito finas, partículas com tamanho compreendido entre 300 nm e 5µm. Essas partículas secas são separadas pela utilização de um coletor de partículas eletrostática com taxas de recuperação de partículas elevada mesmo para as nanopartículas com quantidades de miligrama de amostra (BURKI *et al.*, 2011). A Figura 2.19 mostra a formação da partícula após a aspersão de produtos líquidos e pastosos, seguido da evaporação do solvente e obtenção do produto em pó.



**Figura 2.19** – Formação da partícula na secagem em Spray Dryer. Ilustração: Daniela Santana.

Algumas vantagens e desvantagens são apresentadas a seguir para secagem por spray drying, são elas (MUJUMDAR, 2006, TONON, 2009):

#### 1) Vantagens

- -Alimentos sensíveis ao calor, produtos biológicos e farmacêuticos, podem ser secos a pressão atmosférica e temperaturas baixas.
- Secagem em Spray dryer permite uma produção elevada em operação contínua
- Alto rendimento e cápsulas de boa qualidade.
- Partículas esféricas relativamente uniformes com quase a mesma proporção de compostos não voláteis como na alimentação de líquido.
- Capsulas com alta estabilidade e rápida solubilidade

### 2) Desvantagens

- -Em geral, não é flexível.
- Existe um investimento inicial elevado em comparação com outros tipos de secadores contínuos.
- Limitações na escolha do material de parede.

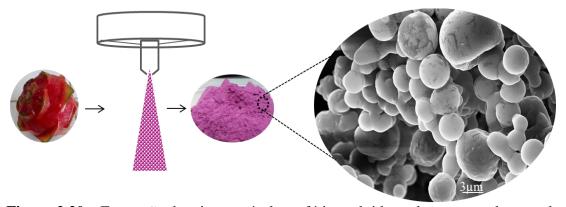
A secagem por atomização, de maneira geral, é aplicada a qualquer produto possível de ser bombeado como emulsões, soluções e suspensões nas indústrias; entre estas as de alimentos, como por exemplo, cereais e extratos de plantas, lácteos em geral, cafés, leveduras, hidrolisados de proteínas, derivados marinhos, subprodutos de frigoríficos, ovos, sopas em pó, frutas e extratos de frutas. Na área farmacêutica tem aplicação na produção de antibióticos e derivados, vacinas, vitaminas e fármacos, em geral (BARROS e STRINGHETA, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 1992; AUGUSTA, 2011).

Os alimentos sensíveis ao calor, apesar do contato a altas temperaturas, o risco do superaquecimento é mínimo. Fato que se deve a grande área da superfície da gotícula e a elevada diferença de temperatura entre esta e o ar quente, ocorrendo uma secagem quase instantânea. Isso associado com o resfriamento causado pela evaporação da água permite que a temperatura no interior da gotícula permaneça baixa, conservando assim as características nutricionais e organolépticas do produto (ROUSTAPOUR *et al.*, 2009; TURCHIULI *et al.*, 2011; ALVES, 2012).

### 2.6.3. Secagem de suco de frutas por Atomização

Os sucos de frutas, em sua maioria, são alimentos com alta porcentagem de água, sua retirada através de métodos adequados de secagem, faz com que ocorra uma redução do volume ou peso, gerando uma diminuição em relação aos custos com embalagens, armazenamento e transporte, com isso viabilizando a manipulação e distribuição (GOULA *et al.*, 2004; ALVES, 2012; FAZAELI *et al.*, 2012).

A Figura 2.20 mostra o progresso na secagem em suco de frutas, a secagem do suco de pitaya vermelha (*Hylocereus costaricensis*), utilizando como agente carreador maltodextrina, em spray dryer obtendo-se corante em pó rico em betacianina e em destaque suas micropartículas esféricas, registradas por micrografia eletrônica de varredura.



**Figura 2.20** – Formação de micropartículas esféricas obtidas pela secagem do suco de pitaya vermelha (*Hylocereus costaricensis*) em Spray Dryer.

Ilustração: Daniela Santana.

Geralmente, o conteúdo das soluções líquidas, como os sucos, a serem secas possuem baixas porcentagens de sólidos, conduzindo o processo a custos altos por unidade de peso e baixa recuperação do produto. Para levar a uma zona de secagem

econômica, cerca de 25 % de sólidos, são adicionados na solução antes do processo de secagem.

Esses sólidos protegem a atividade, aroma do produto durante a secagem, aumenta a retenção do produto seco e também dita à natureza do produto em termos de suas propriedades físico-químicas após a secagem, como o tamanho das partículas, sua distribuição, densidade, compressibilidade, solubilidade, coesão, umidade e higroscopicidade. Além disso, os aditivos aumentam a temperatura de transição vítrea (Tg) do produto. (TONON *et al.*, 2008; TONON *et al.*, 2010; ERSUS e YURDAGEL, 2007; AUGUSTA, 2011)

Para Tonnon *et al.* (2008) a estabilidade do pó produzido também aumenta, uma vez que a atividade de água deste diminui, resultando na inibição de grande parte das reações enzimáticas e das atividades microbianas que normalmente ocorreriam no produto não submetido à secagem.

No entanto, a atomização de produtos com baixo peso molecular e elevado teor de açúcar apresentam alguns problemas nas suas propriedades, tais como a viscosidade, a higroscopicidade, a baixa solubilidade, problemas de deposição e a aderência de partículas, reduzindo assim o rendimento do processo (FAZAELI *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2014).

De acordo com Bhandari *et al.* (1997), o comportamento pegajoso de materiais ricos em açúcar, como é o caso de alguns sucos, é atribuído a baixos pesos moleculares, açúcares tais como frutose, glucose e sacarose e de ácidos orgânicos tais como ácido cítrico, ácido málico e ácido tartárico, que constituem mais de 90% dos sólidos em sucos de frutas e purês. Esses materiais são muito higroscópicos no seu estado amorfo, perdendo rapidamente sua capacidade de "escoamento livre" em umidades mais elevadas (FAZAELI *et al.*, 2012).

As mudanças que ocorrem nos produtos ricos em açúcares, ao longo do processo de secagem são mostradas na Figura 2.21. 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 (Bhandari *et al.*, 1997).



**Figura 2.21** – Representação esquemática das alterações físicas nas gotículas durante o processo de secagem por pulverização. Desidratação I, II, III representam apenas as fases arbitrárias de desidratação, μ - viscosidade.

Fonte: Adaptado de Bhandari et al., 1997.

Devido à presença do alto teor de açúcares, o produto pode permanecer como um xarope (quando sua viscosidade está abaixo de um valor crítico de  $10^7$  Pa.s), mesmo à 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, 1999; TONON, 2009).

### 2.7 – AGENTES CARREADORES

A secagem por pulverização de sucos de frutas com um elevado teor de açúcar e conteúdo ácidos orgânicos apresentam dificuldades técnicas, devido a higroscopicidade e termoplastididade em altas temperaturas e umidades. Estes compostos têm temperaturas de transição vítrea baixa e, durante a secagem, o suco pode permanece como um xarope e aderir na parede da câmara no secador podendo levar a baixos rendimentos do produto e problemas operacionais (OBON *et al.*, 2009).

Os aditivos mais utilizados para obtenção de pós de suco de frutas são parcialmente hidrolisados de produtos amiláceos. Estes polímeros de sacarídeo D-glucose tem gosto neutro, cor branca, ausência de odor e são facilmente digeridos e bem

tolerados classificados de acordo com seu grau de hidrólise, expresso em dextrose equivalente (DE) (OBON *et al.*, 2009).

Segundo Gharsalaoui *et al.*, (2007) os carboidratos, tais como amidos, sólidos de xarope de milho e maltodextrina são bastante utilizados como agentes encapsulantes. Estes materiais são considerados bons agentes carreadores porque apresentam baixas viscosidades a teores elevados de sólidos e uma boa solubilidade, mas a maioria deles não possuem as propriedades interfaciais necessárias para uma elevada eficiência de microencapsulação.

A seleção dos agentes carreadores representa um passo muito importante durante a otimização da microencapsulação e tem uma grande influência sobre a eficácia final e a estabilidade do processo global, sua escolha depende de vários fatores, como: propriedades físico-químicas do núcleo (porosidade, solubilidade, etc.) e da parede (viscosidade, propriedades mecânicas, transição vítrea, capacidade de formação de filmes etc.), compatibilidade do núcleo com a parede, e fatores econômicos (AUGUSTA, 2011).

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 (TONON, 2009).

Os agentes carreadores mais utilizados são proteínas, polissacáridos, fosfolípideos, agentes tensoativos e de pequenas moléculas que diferem nas suas propriedades emulsificantes e na estabilidade das emulsões produzidas, estes agentes são mostrados na Tabela 2.8 (TONON, 2009; FONTES *et al.*, 2014).

**Tabela 2.8**: Principais agentes carreadores em alimentos.

Classe	Agentes carreadores			
Carboidratos	Amido, maltodextrinas, xarope de milho, dextrana, sacarose e ciclodextrina			
Celulose	Carboximetilcelulose, metil e etil cellulose, 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: Tonon (2009).

A Maltodextrina foi definida pela "Food and Drug Administration" (FDA) como um polímero de sacarídeo nutritivo não doce o qual consiste de unidades D-glicose ligadas principalmente à cadeia alfa 1-4 e que tem dextrose equivalente (DE) menor que 20. A dextrose equivalente (DE) é uma medida que caracteriza a extensão da hidrólise do amido e também indica uma média do peso molecular. Conforme aumenta o grau de hidrólise, a média do peso molecular diminui e a DE aumenta. Esta é uma medida essencialmente empírica da quantidade de açúcar redutor presente no produto e é expressa na base seca (COUTINHO, 2007; AUGUSTA, 2011).

As maltodextrinas são classificadas pelo seu DE, que se relaciona com o grau de polimerização (GP) da molécula do amido, de acordo com DE = 100/GP. O GP corresponde ao número de unidades monoméricas ou monossacarídeos. Como a maltodextrina consiste de uma mistura de polímeros de vários tamanhos (glicose, maltose, oligossacarídeos e polissacarídeos), o DE é um valor médio. A maltodextrina apresenta-se na forma de um pó branco ou solução concentrada e é solúvel em água, constituindo-se de um aditivo alimentar seguro para consumo humano (LOPEZ, 2004; AUGUSTA, 2011).

Murray e Luft, (1973) descrevem as características do amido e seus derivados, de acordo com sua DE, essas variações nos valores de DE resultam em maltodextrinas com propriedades físico-químicas diferentes. Algumas destas características estão apresentadas na Tabela 2.9. A maltodextrina no Brasil é muito utilizada para desidratação de produtos, tais como sucos e polpas de frutas, achocolatados em pó, produtos farmacêuticos etc., porém, parte das maltodextrinas que estão no comércio brasileiro são, na verdade, dextrinas.

**Tabela 2.9**: Características dos amidos e seus hidrolisados, de acordo com sua DE.

Propriedade	Dextrose Equivalente (DE)					
Tropriedade	5	10	20	25	36	42
Escurecimento não enzimático						$\rightarrow$
Higroscopicidade	_			•		$\stackrel{\cdot}{\longrightarrow}$
Doçura						<b>→</b>
Viscosidade	<b>←</b>					
Solubilidade				•		$\longrightarrow$

Fonte: adaptado de Murray e Luft, (1973).

As maltodextrinas enzimáticas verdadeiras têm quase 10% de açúcares redutores, como glicose e maltose, o que não é o caso daquelas encontradas no mercado. Utilizando a maltodextrina em seu estudo com betacianina, Cai e Corke, (2000)

verificaram uma redução de 50% na higroscopicidade de betacianina produzida em comparação com a não utilização desse agente carreador.

# 2.8 – ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÁGUA

Os macro e micro nutrientes, que compõem os alimentos dependem da presença de água, que confere textura, disponibilidade orgânica, palatabilidade, estabilidade e maior peso. Entretanto, essa água pode ser o principal fator causador da deterioração por microorganismos e alterações por reações químicas e enzimáticas. A água afeta a natureza física e as propriedades dos alimentos, bem como a composição química dos diversos solutos incluindo polímeros e colóides ou partículas dispersas (PARK *et al.*, 2001; CELESTINO, 2010).

Em secagens com ar quente a perda de quase totalidade da água acontece pela vaporização ou sublimação, esta vaporização ocorre pela diferença de temperatura entre o ar quente e a fruta, determinando uma diferença de pressão de vapor entre o ar e a superfície da fruta, e assim, ocasionando a transferência de massa de água para o ar, na forma de vapor de água (PARK *et al.*, 2001). Como resultado da transferência de calor a um sólido úmido, uma gradiente de temperatura no interior do sólido se desenvolve, enquanto ocorre a evaporação de umidade a partir da superfície. Isto produz uma migração de umidade a partir do sólido para a superfície, o que ocorre através de um ou mais mecanismos, difusão, o fluxo capilar, as pressões internas criadas pelo encolhimento durante a secagem.

#### 2.8.1. Umidade e Atividade de água

Nos alimentos, a água se encontra pelo menos em duas formas: uma denominada de *água livre* (ou não ligada) – é água fracamente ligada ao substrato e que funciona como solvente, permitindo o crescimento dos microorganismos e reações químicas e que é eliminada com relativa facilidade, outra, é denominada de *água combinada* (ou ligada) – fortemente ligada ao substrato, mais difícil de ser eliminada e que não é utilizável como solvente e, portanto, não permite o desenvolvimento de microorganismos e retarda as reações químicas, sendo dividida em (BOBBIO & BOBBIO, 1992; OLIVEIRA 2006; RUFINO *et al.*, 2007):

Água constitucional, que é a água ligada mais fortemente aos constituintes não aquosos do alimento, através de ligações iônicas.

Água vicinal que é aquela que ocupa os espaços mais próximos da maioria dos grupos hidrofílicos (afinidade pela água) presentes nos constituintes;

Água de multicamadas que representa a água ligada de forma mais fraca aos constituintes não aquosos do alimento.

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 (TONON, 2009).

De acordo Celestino (2010) os dados de umidade de equilíbrio podem ser obtidos por métodos, como:

-Método estático: utilizando-se diferentes soluções salinas saturadas (que regulam a pressão de vapor nas vizinhanças do alimento) em determinada temperatura constante, reservatórios hermeticamente fechados contendo soluções salinas são utilizadas nesse experimento, os quais recebem as amostras pesadas dos materiais e o conjunto é colocado em estufa para controle da temperatura, o produto é pesado depois de alguns dias, até manter peso constante e, a partir daí, é determinada a umidade de equilíbrio.

-Método semi-estático: difere em relação ao estático, posto que o produto sofre uma pequena agitação periódica para facilitar a difusão de umidade nas proximidades da superfície para a atmosfera, dentro do recipiente, o que torna este processo um pouco mais rápido.

-*Método dinâmico*: consiste em se colocar o produto em uma cápsula com um sensor de umidade relativa, com o menor espaço livre possível e em temperatura constante; devido ao pequeno espaço livre, o equilíbrio é rapidamente atingido e a umidade relativa do ambiente, quando não sofre mais variações, corresponde à atividade de água do produto, que é então pesado para determinar sua umidade de equilíbrio.

No método estático dá-se geralmente preferência às soluções saturadas de sais, uma vez que permitem a manutenção da umidade relativa constante com maior facilidade, pois mesmo que absorvam ou percam umidade, a umidade relativa do ambiente não se altera desde que as soluções ainda estejam saturadas (COSTA, 2010).

Existem no mercado equipamentos modernos que permitem a obtenção de isotermas de sorção com melhorias significativas em termos de tempo e precisão sobre

os métodos tradicionais. Os higrômetros baseados em psicrometria, com resolução 0,01 de a<sub>w</sub> são práticos, rápidos e eficientes, e o princípio de medição do aparelho é a determinação do ponto de orvalho em espelho resfriado (SOUZA, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2014). A umidade pode ser determinada pela Equação 2.7 em base seca % b.s (CELESTINO, 2010):

$$U(\% b.s) = \frac{(massa\ inicial-massa\ fial)}{massa\ final}\ x\ 100 \qquad (2.7)$$

Tem sido possível estabelecer uma relação entre o teor de água livre no alimento e sua conservação. O teor de água livre é expresso como atividade de água (Equação 2.8 e 2.9), ela expressa o grau de disponibilidade de água em um alimento, definida como a relação entre a pressão de vapor da água em equilíbrio sobre o alimento (P) e a pressão de vapor da água pura numa mesma temperatura (Po) (CHEFTEL & CHEFTEL, 1992).

$$a_w = \frac{P}{P_0} \tag{2.8}$$

Pela lei de Raoult nas soluções ideais:

$$\frac{P}{P_0} = n_A = \frac{n^0 \text{ de moles do solvente}}{n^0 \text{ de moles do solvente} + n^0 \text{ de moles do soluto}}$$
(2.9)

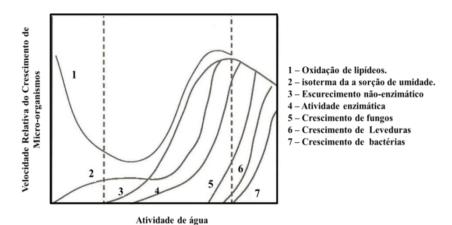
Onde:

a<sub>w</sub> Atividade de água

 $P\ e\ P_o$  – Pressão de vapor parcial do produto; Pressão de vapor da água pura.

O valor máximo para a atividade da água é 1, na água pura. Nos alimentos ricos em água que apresentam valores de  $a_w$  acima de 0,9 poderão se formar soluções diluídas com componentes do alimento que servirão de substrato para os microorganismos poderem crescer.

Quando a atividade de água baixar para 0,40 – 0,80 haverá possibilidade de reações químicas e enzimáticas rápidas pelo aumento das concentrações dos reagentes, enquanto com a atividade de água próxima de 0,6 apresentará um pequeno ou nenhum, crescimento de microorganismos. Em regiões inferiores a 0,3 se atingirá a zona de absorção primaria onde as moléculas de água poderão estar ligadas e por sua vez se ligar a outras moléculas de água por ligações de hidrogênio. A relação entra a atividade de água e a preservação dos alimentos está resumida na Figura 2.22.



**Figura 2.22**— Velocidade relativa de reações de crescimento de micro-organismos em função da atividade de água. Fonte: Bobbio & Bobbio, (1992).

# 2.8.2. Isotermas de sorção

As isotermas de sorção descrevem as propriedades higroscópicas de um produto, em dada temperatura, através da relação entre a umidade de equilíbrio e a atividade de água. Com as isotermas de sorção de água, juntamente com as propriedades termodinâmicas dos produtos, pode ser obtido informações sobre o mecanismo de absorção (sorção) de água e interações entre componentes dos alimentos e a água, bem como sobre os mecanismos de transferência de massa e energia (MUJUMDAR, 2006; LARGO-AVILA *et al.*, 2014).

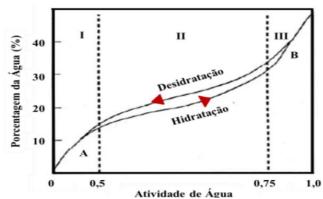
O conhecimento das isotermas são extremamente importantes na modelagem do processo de secagem, no projeto e otimização de equipamentos, na previsão de estabilidade, na determinação de umidade crítica, na seleção para o material de embalagem adequada e atividade de água para aceitabilidade de produtos que se deterioram principalmente pelo ganho de umidade (KOUA *et al.*, 2014; LARGO-AVILA *et al.*, 2014).

Um produto seco é chamado higroscópico, se for capaz de ligar água com uma redução simultânea da pressão de vapor. Diferentes produtos variam muito em suas propriedades higroscópicas, a razão para isto é a estrutura molecular, a solubilidade, e a extensão da superfície reativa (MUJUMDAR, 2006).

A existência de moléculas de água com diferentes propriedades num mesmo alimento é também comprovada quando são traçadas as curvas representativas do teor de água. As isotermas de sorção podem ser obtidas em duas direções: durante a hidratação do material (adsorção) ou durante secagem (dessorção). Os processos de adsorção e dessorção não são totalmente reversíveis, portanto, pode ser feita uma

distinção entre as isotérmicas de adsorção e dessorção por determinar se os níveis de umidade no interior do produto estão aumentando indicando molhamento, ou se a umidade está gradualmente diminuindo para atingir o equilíbrio no entorno o que implica que o produto está sendo seco (LABUZA, 1968; BOBBIO & BOBBIO, 1992; AL-MUHTASEB *et.al.*, 2002).

As duas isotermas teóricas são mostradas na Figura 2.23, mostram que, para cada valor da atividade de água ou da umidade de equilíbrio, entre os pontos A e B, há dois valores para o teor de água no alimento, um maior para fase de secagem e outro menor para fase de hidratação.



**Figura 2.23** – Curvas de equilíbrio na desidratação (dessorção) e hidratação (adsorção) em função da correspondente atividade de água.

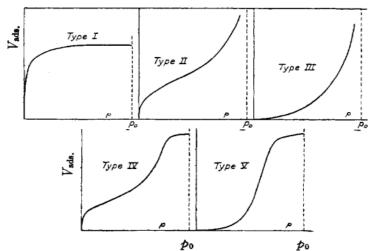
Fonte: Adaptado Bobbio & Bobbio, (1992).

A zona I corresponde à água que constitui a camada primária unida a grupos ionizáveis ou fortemente polares, a zona II a água pode atuar como solvente e a sua pressão de vapor varia conforme a lei de Raoult e a zona III correspondem à água retida em capilares, onde pode formar soluções (BOBBIO & BOBBIO, 1992).

A isoterma de adsorção é obtida colocando o material completamente seco em várias atmosferas para aumentar a umidade relativa e é feita a medição do ganho de peso devido à absorção de água. A isoterma de dessorção é obtida através da colocação de um material inicialmente úmido sob as mesmas umidades relativas, e verifica-se a perda de peso (AL-MUHTASEB *et.al.*, 2002).

Segundo Labuza (1968), uma isoterma de sorção de umidade pode ser classificada em três regiões: monocamada (a<sub>w</sub> até 0,2), policamada (a<sub>w</sub> entre 0,2 a 0,6) e condensação seguida da dissolução de materiais solúveis (a<sub>w</sub> acima de 0,6).

Brunauer *et al.* (1940) classificou as isotermas de adsorção em cinco tipos gerais, estão ilustradas na Figura 2.24.



**Figura 2.24** – Cinco tipos de isotermas de adsorção de Van der Waals. Fonte: Brunauer *et al.*, (1940).

Uma interpretação da isoterma do Tipo I foi dada por Langrnuir que, em 1915, derivou sua célebre equação isotérmica para adsorção em uma camada unimolecular. Como exemplo desta curva tem-se o a adsorção de oxigênio em carvão a 183°C. A do tipo II apresenta a forma de S ou sigmoide, um exemplo desta curva é a adsorção de nitrogênio em catalisadores de ferro em 195°C. As curvas do tipo III são raramente observadas em sólidos não porosos, seu formato sugere também adsorção em camadas polimoleculares, como exemplo, a adsorção de bromo em gel de sílica a 79°C. As curvas dos tipos IV e V refletem a condensação capilar, quando a pressão de saturação do vapor do adsorbato é atingida. Um exemplo da curva tipo IV é a adsorção do benzeno em gel de óxido férrico a 50°C e a do tipo V de a adsorção de vapor de água sobre carvão a 100°C (BRUNAUER et al. 1940).

As curvas das isotermas de sorção de umidade da maioria dos alimentos, são não-lineares, geralmente de forma sigmoidal e foram classificadas como isotermas do Tipo II, pode ser explicado através da afinidade do sólido com a umidade e a facilidade de adsorção e dessorção de umidade depender principalmente do modo como esta umidade está ligada ao sólido (MEDEIROS et al., 2006; DAMODARAN et al., 2010).

Alimentos ricos em componentes solúveis, como os açúcares presentes em alguns frutos, no entanto, mostram comportamento do Tipo III, devido à solubilidade dos açúcares na água (AL-MUHTASEB *et.al.*, 2002).

#### 2.8.3. Modelagem Matemática das Isotermas de Sorção

As isotermas de sorção são obtidas graficamente a partir dos dados experimentais, os modelos matemáticos são ajustados aos valores experimentais, de

forma a encontrar o mais adequado para o produto em estudo, pois não há modelo que possa ser aplicado a todos os alimentos indiscriminadamente (MARCINKOSKI, 2006).

Muitos modelos matemáticos empíricos e semi-empíricos para descrição do comportamento de sorção de alimentos estão disponíveis na literatura. Os critérios utilizados para a escolha do modelo de sorção mais adequado é o grau de ajuste aos dados experimentais e a simplicidade do modelo (CHEN e WEN, 2010; SHAFIQ e SINGH, 2011; KOUA *et al.*, 2014). Na Tabela 2.10 são apresentados alguns dos modelos mais utilizados na modelagem matemática de isotermas de sorção em alimentos.

**Tabela 2.10**: Modelos matemáticos para o ajuste de isotermas de sorção de alimentos.

Modelo	Faixa de $a_w$	Equação	
GAB (Guggenheim- Anderson-de Boer) (Van den Berg and Bruin 1981)	$a_w < 0.95$	$X_{eq} = \frac{X_m G K_{GAB} a_w}{(1 - K a_w)[1 + (G - 1)K a_w]}$	2.10
BET (Brunauer et al. 1938)	$a_w < 0.50$	$X_{eq} = \frac{X_m C a_w}{(1 - a_w)[1 + (C - 1)a_w]}$	2.11
Halsey (Hasley 1948)	$0.10 < a_w < 0.80$	$X_{eq} = \left[\frac{A}{ln(1/a_w)}\right]^{1/B}$	2.12
Oswin (Oswin 1946)	$0.10 < a_w < 0.80$	$X_{eq} = A \left[ \frac{a_w}{1 - a_w} \right]^B$	2.13
Smith (Smith 1947)	$0.50 < a_w < 0.95$	$X_{eq} = B + ln(1 - a_w)$	2.14
Henderson (Henderson 1952)		$X_{eq} = \left[\frac{-ln(1 - a_w)}{B}\right]^{1/A}$	2.15

Fonte: Koua et al., (2014); Tonon, (2010); Oliveira et al., (2014).

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

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

 $a_w$  = Atividade de água.

 $\mbox{\sc C}$  e  $\mbox{\sc G} = \mbox{\sc são}$  constantes relacionadas com a absorção de calor da camada molecular.

 $K_{GAB}$ , A, B, C, D,  $k_{H}$ ,  $n_{H}$ ,  $K_{A}$ ,  $K_{B}$ ,  $n_{A}$  e  $n_{B}$  = constantes

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 Brunauer, Emmett e Teller (BET) de sorção, formulado em 1938, baseia-se no conceito de adsorção de água na monocamada molecular, particularmente isoterma do tipo II e III, fornece uma estimativa do valor na

monocamada da umidade adsorvida na superfície (BRUNAUER et al. 1940; TONON, 2010).

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, é um modelo de adsorção semi-teórica, multimolecular, localizada, um modelo de adsorção homogênea (AL-MUHTASEB *et.al.*, 2002; TONON, 2010).

Os tratamentos de dados de sorção de acordo com os modelos BET (valores de  $a_w$  até 0.5) e GAB (valores de  $a_w$  até 0.95) permitem avaliar os valores da umidade na monocamada, Xm, de gêneros alimentícios (KOUA *et al.*, 2014).

A equação de Halsey representa um modelo semi-empírico que proporciona uma expressão para a condensação de multicamadas, a uma distância relativamente grande a partir da superfície (TONON, 2010). Esta equação foi mostrada por Halsey por ser uma boa representação dos dados de adsorção que estão de acordo com tipos de isotermas I, II ou III. Pode ser usada para descrever 220 isotermas de sorção experimentais de 69 alimentos diferentes entre a faixa de  $a_{\rm w}$  de  $0,1 < a_{\rm w} < 0,8$ . Já as equações de Oswin e Henderson representam modelos puramente empíricos (AL-MUHTASEB *et.al.*, 2002; TONON, 2010).

Oswin desenvolveu um modelo empírico que é uma expansão em série para curvas de formato sigmoide (AL-MUHTASEB *et.al.*, 2002). Foi considerada por Boquet *et al.* 1978 como a melhor equação para descrever as isotermas de alimentos ricos em amido e uma razoavelmente boa para carne e vegetais.

Smith desenvolveu um modelo empírico para descrever a porção final da curva da isoterma de sorção de água de um bio-polímero de alto peso molecular. Ele teorizou que há duas frações de água sorvida em uma superfície seca; a primeira exibe um calor de condensação mais alto que o normal e seria esperado que seguisse o modelo de Langmuir. Smith baseou seu modelo na segunda fração, que pode formar somente após a primeira fração ter sido sorvida (AL-MUHTASEB *et.al.*, 2002).

### 2.8.4. Propriedade Termodinâmica

As funções termodinâmicas da sorção de água nos alimentos secos atrai interesse, pois fornece uma melhor compreensão do fenômeno da isoterma de sorção e ajuda a compreender o mecanismo de sorção. Fornece-nos informações valiosas sobre os mecanismos de transferência de massa e as exigências de energia associados com o comportamento de sorção da água no alimento, assim como informações importantes

para a determinação de secagem, armazenamento e condições de embalagem e também para predizer a vida de prateleira do produto (LARGO-AVILA *et al.*, 2014; KOUA *et al.*, 2014).

As propriedades termodinâmicas dos alimentos geralmente relacionam a concentração de água, sendo fundamental análise de problema de transporte de calor e massa durante a secagem, o estudo dessas propriedades, como entalpia e entropia, é importante para analisar o comportamento da água na superfície do produto. Variações de entalpia fornecem uma medida da variação de energia do processo de interação entre as moléculas de água e o sorvente, pode-se determinar o ponto final do processo, onde o produto permanece estável e com um teor de água ótimo, e a energia mínima necessária para realizá-lo (SILVA *et.al.*, 2006; COSTA, 2010; AL-MUHTASEB *et.al.*, 2002).

O conhecimento do Calor Isostérico de sorção, que também é uma propriedade termodinâmica, é importante, O calor isostérico de sorção ou entalpia diferencial é a quantidade de energia necessária para alterar a massa unitária de um produto de líquido para vapor a uma determinada temperatura e atividade de água (KOUA *et al.*, 2014).

Esta propriedade termodinâmica, através dos dados fornecidos, permite estimar a quantidade mínima de energia necessária para a secagem e fornecer informações importantes sobre o estado da água nos alimentos, devido ao fato de o calor de vaporização da água sorvida ser mais alto que o calor de vaporização da água pura, quando o alimento é desidratado a baixos níveis de umidade (AL-MUHTASEB *et.al.*, 2002 SILVA *et al.*, 2006; KOUA *et al.*, 2014, VALENTE, 2017).

Muhtaseb *et al.*, (2002) classifica as propriedades da água, em relação ao sistema biológico, em três categorias.

- Aspectos estruturais: a posição e orientação de moléculas de água em relação uns aos outros e às macromoléculas;
- *Aspectos dinâmicos*: movimentos moleculares de água e a sua contribuição para as propriedades hidrodinâmicas do sistema;
- Aspectos termodinâmicos: água em equilíbrio com seu entorno, a certa temperatura e umidade relativa.

Nos alimentos a atividade de água varia pouco em função das variações usuais da temperatura, essa variação permite o cálculo do calor de sorção  $(Q_s)$  ou entalpia diferencial de sorção, que corresponde ao calor envolvido, liberado ou absorvido, na formação e estabilização da camada primária. Fornece a intensidade da força de ligação entre o sólido e a água, ou seja, o estado de adsorção entre os mesmos. O conhecimento

da entalpia diferencial de um produto auxilia no balanço energético de congelamento e secagem (BOBBIO & BOBBIO, 1992; MARCINKOSKI *et al.*, 2006).

Um calor diferencial de sorção maior do que o calor de vaporização, primeiramente indica que a energia de interação entre o sorbato e os sítios de sorção é maior do que a energia que contém as moléculas de sorbato em conjunto no estado líquido. (AL-MUHTASEB *et.al.*, 2002). De acordo com MULET *et al.* (1999), o teor de água em que o calor isostérico de sorção é quase idêntico ao calor latente de vaporização da água livre, é geralmente considerado como um indicador do conteúdo de água livre no produto.

Dois métodos estão disponíveis para a medição do calor diferencial de sorção. A primeira é a medição calorimétrica direta do calor envolvido, e a segunda é a aplicação da equação de Clausius-Clayperon nas pressões de equilíbrio isostéricos em diferentes temperaturas (AL-MUHTASEB *et.al.*, 2002).

A calorimetria de sorção é difícil por causa da técnica necessária para a medição precisa das pequenas quantidades de calor liberadas. Por este motivo, os calores de sorção medidos calorimetricamente são muito menos comuns do que aqueles calculados a partir da isoterma de sorção (VAN DEN BER, C, 1991).

O calor isostérico líquido (q<sub>st</sub>) é definido como o calor total de sorção no mínimo de aquecimento da vaporização da água, à temperatura do sistema. Convencionalmente, q<sub>st</sub> é uma quantidade positiva quando o calor é desenvolvido durante a adsorção e negativo quando o calor é absorvido durante a dessorção (AL-MUHTASEB *et.al.*, 2002). Pode ser calculado a partir de dados isotérmicos de sorção experimentais usando a equação de Clausius-Clapeyron na forma (KOUA *et al.*, 2014):

$$\left[\frac{dln(a_w)}{d(1/T)}\right]_{X_{eq}} = -\frac{Q_{st} - \lambda}{R} = -\frac{q_{st}}{R}$$
(2.16)

onde:

 $q_{st}$  - Calor líquido de sorção (kJ. mol<sup>-1</sup>)

 $Q_{st}$  – Calor isostérico integral de sorção (kJ. mol<sup>-1</sup>)

 $\lambda$  - Calor latente de vaporização da água pura (kJ. mol<sup>-1</sup>)

R - Constante universal dos gases (8,314 J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>)

a<sub>w</sub> – Atividade de água

T - Temperatura absoluta em Kelvin (K)

 $X_{eq}$  – Valores de umidade de equilíbrio experimentais

A aplicação deste método requer dados em pelo menos duas ou mais temperaturas experimentais. Por outro lado, a integração da Equação (2.16) entre os dois estados de equilíbrio ( $T_1$ , $a_{w1}$ ) e ( $T_2$ ,  $a_{w2}$ ) para qualquer teor de umidade de equilíbrio constante, X, temos a Equação (2.17) (KOUA *et al.*, 2014):

$$q_{st} = R \; \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left( \frac{a_{w2}}{a_{w1}} \right) \tag{2.17}$$

Onde  $a_{wi}$  é a medida da atividade de água na temperatura absoluta  $T_i$  para umidade de equilíbrio constante.

O calor isostérico integral de sorção ( $Q_{st}$ ), em kJ/mol, é definido como calor isostérico líquido de sorção mais o calor de vaporização da água a temperatura do sistema (Equação 2.18) (VALENTE, 2017).

$$Q_{st} = q_{st} + \lambda_{Vap} \tag{2.18}$$

#### 9 - REOLOGIA

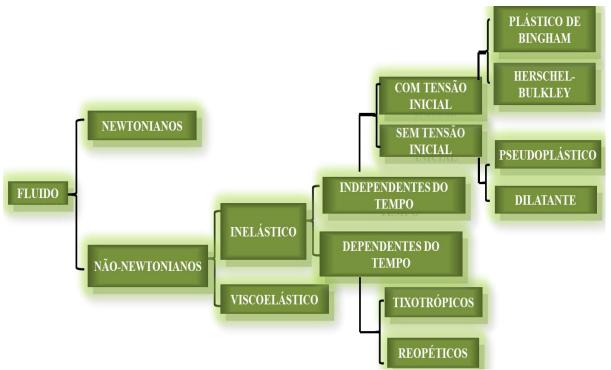
A Reologia é a ciência que estuda o escoamento e a deformação dos materiais. As determinações reológicas permitem, assim, obter informações sobre a forma como um determinado material reage quando sujeito a uma à aplicação de uma tensão ou deformação (originadas por forças externas), que é, no fundo, a expressão estrutural resultado da composição química, das diferentes interações entre os vários componentes e do processamento a que foi sujeito. Quando um material sofre uma perturbação ele se deforma, e a taxa de deformação caracterizam suas propriedades reológicas (CASTRO, 2003; FELLOWS, 2006).

Na área alimentar, a reologia desempenha um papel importante, quer do ponto de vista fundamental quer do ponto de vista prático. Do ponto de vista fundamental, é a forma de permitir uma melhor compreensão do comportamento mecânico dos produtos alimentares, isso nem sempre fácil de prever e interpretar, pois sua composição pode ser complexa, bem como os processamentos a que são submetidos.

Do ponto de vista prático, devido às suas implicações tecnológicas, a reologia é utilizada, por exemplo, no melhoramento e controle das propriedades funcionais de produtos convencionais e no desenvolvimento de novos produtos (CASTRO, 2003). Através do estudo reológico pode se determinar cálculos em processos de engenharia, tais como cálculo de vazões, seleção de bombas, determinação de perda de carga em tubulações, em operações unitárias como evaporação e esterilização entre outros (FERREIRA, 2008).

#### 2.9.1. Classificação Reológica

Os líquidos, os gases e alguns sólidos (por ex., pós e materiais particulados) são denominados "fluidos" e podem fluir sem se desintegrarem quando uma pressão é aplicada sobre eles (FELLOWS, 2006). A propriedade física que traduz a resistência ao escoamento e o que resulta do atrito interno entre as camadas do fluido é a viscosidade (η) (CASTRO, 2003). Os fluidos são classificados de acordo com seu comportamento reológico (Figura 2.25).



**Figura 2.25** – Classificação dos Fluidos. Fonte: Adaptado FERREIRA (2008).

A classificação mais geral dos fluidos pode ser feita a partir da relação entre a taxa de deformação (gradiente de deformação) e a tensão de cisalhamento  $(\tau)$ , subdivide tais materiais em newtonianos e não-newtonianos. O esquema que ilustra a classificação é exibido na Figura 2.23.

#### 2.9.1.1 Fluido Newtoniano

Muitos fluidos seguem a lei de Newton, ou seja, a viscosidade é constante, independente da velocidade de deformação ou do tempo (podendo, com tudo variar com a temperatura ou pressão). O modelo proposto por Newton leva em conta a viscosidade do fluido, nele as tensões tangenciais, num escoamento laminar, é proporcional a

velocidade de deformação, como mostra a Equação 2.13. A Tabela 2.11 mostra valores da viscosidade de algumas substâncias.

$$\tau = \eta . \dot{\gamma} \tag{2.19}$$

Onde:

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

η- viscosidade absoluta (Pa.s)

 $\dot{\gamma}$  - taxa de deformação (s<sup>-1</sup>)

**Tabela 2.11**: Viscosidade de alguns fluidos newtonianos.

Fluido	Viscosidade (Pa.s)
Ar	0,00002
Água (20°C)	0,001
Azeite (20°C)	0,084
Glicerol	1
Mel	10
Melaço	100
Leite de vaca desnatado (25°C)	0,0015
50g de sacarose em 100g de água (20°C)	0,0155
Vinhos e sumos de fruta	0,002 - 0,005
Etanol	0,0012

Fonte: Castro (2003).

#### 2.9.1.2 Fluido Não-Newtoniano

A maioria dos fluidos apresenta comportamento que não são descritos pela Lei de Newton, apresentando variações da viscosidade com a velocidade de deformação, sendo classificados fluídos não-Newtonianos ou materiais viscoelásticos. Ao contrário dos fluidos newtonianos, os fluidos não-newtonianos não apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, isto é, os valores da viscosidade mudarão com a variação dos valores da taxa de deformação (Equação 2.20).

$$\tau = \eta_{ap}.\dot{\gamma} \tag{2.20}$$

Onde:  $\eta_{ap}$  = viscosidade aparente (Pa.s);  $\tau$  = tensão de cisalhamento (Pa);  $\dot{\gamma}$  = taxa de deformação (s<sup>-1</sup>).

Esses valores de viscosidade são considerados como uma viscosidade aparente, isto é, a viscosidade que o fluido teria se fosse newtoniano, naquela condição de fluxo (BRAGA, 2007). Esta viscosidade só é válida para uma determinada taxa de deformação correspondente. A viscosidade aparente pode aumentar ou diminuir, de acordo com as características de cada fluido (FERREIRA *et al.*, 2005).

O comportamento não-Newtoniano resulta, geralmente, de suspensões coloidais de partículas com flexibilidade e formas diversas que menos complexas podem formar entre si ligações temporárias ou, estruturas internas mais ou menos complexas chegando ao estabelecimento de redes mais ou menos organizadas em forma de emulsão ou gel. Esse comportamento pode ser expresso por uma dependência da viscosidade em relação à taxa de deformação,  $\eta = f(\dot{\gamma})$  ou por uma dependência da viscosidade em relação ao tempo  $\eta = f(t)$  (CASTRO, 2003).

#### a) Dependência da viscosidade em relação à taxa de deformação $[\eta = f(\dot{\gamma})]$ .

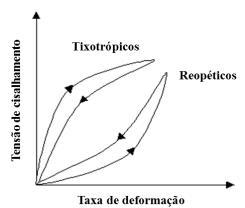
A dependência da viscosidade em relação à taxa de deformação gera dois tipos de comportamento, um de fluido reofluidificante e outro de fluido reoespessante. No fluido reofluidificante a viscosidade aparente diminui com o aumento da velocidade de deformação em corte, este é o tipo de comportamento mais encontrado. Por exemplo, as maioneses, molhos para salada, queijos de pasta mole, iogurtes, margarina, entre outros. No fluido reoespessante a viscosidade aumenta com a velocidade de deformação em corte, quase todas as suspensões concentradas de partículas sólidas não agregativas como, por exemplo, uma dispersão de amido em água, apresenta um comportamento reoespessante (CASTRO, 2003).

#### b) Dependência da viscosidade em relação ao tempo $[\eta = f(t)]$ .

A dependência da viscosidade em relação ao tempo gera uma classificação dos fluidos não-Newtoniano em dois tipos, um que depende do tempo e o outro independente.

No primeiro caso, a viscosidade aparente do fluido varia tanto com a taxa de deformação quanto com a duração de sua aplicação (tempo), podendo os fluidos serem classificados como tixotrópicos ou reopéticos. A diminuição da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento, a uma condição constante de temperatura e taxa de deformação, é a condição que caracteriza um material tixotrópico. A existência da tixotropia revela a existência de uma estrutura interna que após a uma tensão em que é sujeita pela tensão de corte, não se faz do mesmo modo como existia inicialmente, no tempo de análise considerado. Enquanto que fluidos que têm a sua viscosidade aparente aumentada com o tempo são denominados de reopéticos. Grande parte dos fluidos alimentícios como pastas de frutas e vegetais, "ketchup", mostarda e comida de bebê apresentam comportamento tixotrópico (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 1993; CASTRO, 2003; BRAGA, 2007).

A Figura 2.26 mostra as curvas características, tixotropicas e reopéticas, da tensão de cisalhamento versus a taxa de deformação dos fluidos, onde mostra a dependência viscosidade em relação ao tempo.

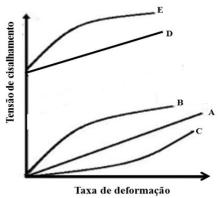


**Figura 2.26** – Curvas típicas de fluidos com comportamento reológico dependente do tempo.

Fonte: Adaptado FERREIRA (2008).

A Tensão Residual ou Tensão Inicial de Cisalhamento ( $\tau_0$ ) pode ser entendida como uma mudança súbita no comportamento de um fluido ou pasta para um estado menos resistente, sendo equivalente a tensão de cisalhamento mínima necessária para que um fluido comece a escoar. Para os alimentos, como a escala de tempo dos processos é, em geral, inferior ao tempo necessário para o escoamento,  $\tau$ o torna-se um importante parâmetro reológico (BRAGA, 2007).

Nos fluidos independentes do tempo, a viscosidade aparente é somente função da taxa de deformação, podendo apresentar ou não tensão residual para o início do escoamento. Nesta classificação estão incluídos os fluidos pseudoplásticos ou "shear thinning" (B), dilatantes ou "shear thickening" (C) e plásticos de Bingham ou viscoplásticos (D). A Figura 2.27 mostra os fluidos independentes do tempo, além da curva típica do fluido Newtoniano (A) e o de Herschel-Buklev (E).



**Figura 2.27** – Curvas de escoamentos típicas dos fluidos. Fonte: Adaptado BRAGA (2007).

#### 2.9.2. Modelos Matemáticos utilizados na Descrição do Comportamento Reológico.

O modelo a ser utilizado na descrição do comportamento reológico depende do tipo de material, que condiciona os pormenores da curva de viscosidade e da gama de velocidades de deformação que é possível abranger com o aparelho de medida/sistema sensor. No entanto, os parâmetros envolvidos nesses modelos poderão servir de base à comparação de diferentes materiais descritos pela mesma equação (CASTRO, 2003).

Fluidos Pseudoplásticos: São fluidos cujo comportamento reológico não segue a proporcionalidade expressa na Equação 2.20. Produtos líquidos de frutas e vegetais normalmente exibem esse comportamento, tais fluidos são caracterizados pelo decréscimo na viscosidade, com o aumento da taxa de deformação. Como exemplo, têm-se algumas polpas de frutas, caldos de fermentação e melaço de cana. O modelo mais frequentemente usado para descrever esse comportamento segue a *Lei da Potência* (*Ostwald-de-Waele*), e pode apresentar ou não um termo de tensão inicial. O modelo de *Ostwald-de-Waelle* não possui o termo de tensão inicial ( $\tau_0$ ) (Equação 2.21), enquanto que, o de *Herschel-Bulkley* possui uma tensão inicial ( $\tau_0$ ) (Equação 2.22):

Modelo de Ostwald-de-Waele:

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n \tag{2.21}$$

Modelo de Herschel-Bulkley:

$$\tau = \tau_0 + K_H(\dot{\gamma})^n \tag{2.22}$$

Onde: K = índice de consistência (Pa.s<sup>n</sup>);  $\tau_0$  = tensão inicial (Pa); $\tau$  = tensão de cisalhamento (Pa);  $\dot{\gamma}$  = taxa de deformação (s<sup>-1</sup>); n = índice de comportamento de fluxo (adimensional).

O índice (n) fará a distinção entre os comportamentos dos fluidos e, desta maneira, quanto mais distante o (n) do fluido estiver do valor unitário, mais distante também o fluido estará do comportamento newtoniano (VALENTE, 2017).

Para n > 1, o fluido é dilatante;

Para n = 1, o fluido é newtoniano;

Para n < 1, o fluido é pseudoplásticos.

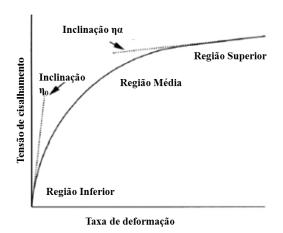
A Tensão Residual ou Tensão Inicial ( $\tau_0$ ) pode ser utilizada para estimar a espessura do revestimento de superfícies, como a de uma cobertura de sorvete; avaliar a força necessária para que um fluido saia da embalagem; impedir a sedimentação de

partículas suspensas, o que poderia ser fator determinante para o tempo de prateleira de um produto alimentício ou evitar o entupimento de tubulações durante o processamento, entre outros (FERREIRA, 2008, BRAGA et al., 2013).

O modelo Herschel-Bulkley (Equação 2.22) pode ser utilizado para descrever o comportamento de diversos tipos de fluidos. Esse modelo é uma forma modificada da Lei da Potência, ou seja, o que diferencia um do outro é a presença ou ausência do termo da tensão de cisalhamento inicial (BRAGA, 2007).

As polpas de frutas, dispersões de moléculas ou partículas assimétricas, apresentam no repouso um estado desordenado e quando submetidas a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas ou partículas tendem a orientar-se na direção da força aplicada. Quanto maior for à força aplicada, maior será a ordenação e consequentemente menor será a viscosidade aparente (SARAVACOS e KOSTAROPOULOS, 1995).

Os fluidos estruturados, dentro da classe dos pseudoplásticos, mostram uma região de viscosidade constante a baixas taxas de deformação ( $\dot{\gamma}$ ) seguida de uma região não linear à taxa de deformação intermediária. Há altas taxas de deformação existe novamente uma tendência à viscosidade constante ( $\eta_{\infty}$ ), como mostra a Figura 2.28 (FERREIRA, 2008).



**Figura 2.28** – Reograma idealizado para um fluido pseudoplástico. Fonte: Ferreira, (2008).

O modelo de *Casson* (Equação 2.23) também tem sido utilizado para descrever o comportamento reológico de alimentos líquidos. Este modelo, assim como o de Herschel-Bulkley, caracteriza-se pela existência de uma tensão inicial.

Modelo de Casson:

$$\tau^{1/2} = \tau_0 + K_C(\dot{\gamma})^{1/2} \tag{2.23}$$

Onde:  $\tau = \text{tensão}$  de cisalhamento (Pa);  $\tau_0 = \text{tensão}$  inicial (Pa); Kc = viscosidade plástica de Casson (Pa.s);  $\dot{\gamma} = \text{taxa}$  de deformação (s<sup>-1</sup>).

Neste modelo, a curva da tensão de cisalhamento versus a taxa de deformação pode ser transformada em uma linha reta pela plotagem da raiz quadrada da tensão de cisalhamento versus a raiz quadrada da taxa de deformação. O chocolate é um exemplo notável deste tipo de fluido (BRAGA, 2007).

Outro modelo também é utilizado para fluidos não-Newtonianos, foi obtido através da modificação do modelo de Casson, tendo sido proposto por Mizrahi e Berk, (1972). Tal modelo foi utilizado em seu estudo de suco de laranja concentrado e em suspensões de partículas interagindo entre si em um meio pseudoplástico (FERREIRA, 2008). Para Braga, (2007) o modelo reológico proposto por *Mizrahi-Berk* é o que melhor tem se ajustado à maioria dos reogramas das polpas, sucos e purês de frutas, já que os autores o desenvolveram baseando-se no modelo de uma suspensão de partículas interagindo em um solvente pseudoplástico, o modelo é mostrado na Equação 2.24.

#### Modelo de Mizrahi-Berk

$$\tau^{1/2} = \tau_{0M} + K_M(\dot{\gamma})^{nM} \tag{2.24}$$

Onde:  $\tau$  = tensão de cisalhamento (Pa);  $\dot{\gamma}$  = taxa de deformação (s<sup>-1</sup>);  $K_M$  = índice de consistência (Pa.s<sup>n</sup>); nM = índice de comportamento do fluido;  $\tau_{0M}$  = raiz quadrada da tensão inicial de cisalhamento.

<u>Fluidos Plásticos de Bingham</u>: São fluidos que inicialmente necessitam de uma tensão de cisalhamento, para que haja fluxo ou movimentação do material. Uma vez atingida essa tensão, o fluido passa a apresentar um comportamento newtoniano sendo chamado de plástico de Bingham ou plástico ideal. Como exemplos desse comportamento, tem-se o purê de batata, a mostarda, o chocolate fundido e o creme batido (Gonçalves, 1989). O modelo reológico para este comportamento é descrito na Equação 2.25.

#### Modelo de Bingham:

$$\tau = \tau_0 + \eta_n \dot{y} \tag{2.25}$$

onde:  $\tau$  = tensão de cisalhamento (Pa);  $\dot{\gamma}$  = taxa de deformação (s<sup>-1</sup>);  $\tau_0$  = tensão inicial (Pa);  $\eta_p$  = viscosidade plástica (Pa.s).

Fluidos Dilatantes: Apresentam comportamento inverso aos pseudoplásticos, com a viscosidade aparente aumentando com a taxa de deformação. Uma explicação para este fato, no caso de suspensões, é que à medida que se aumenta a tensão de cisalhamento, o líquido intersticial que lubrifica a fricção entre as partículas é incapaz de preencher os espaços devido ao aumento de volume que frequentemente acompanha este fenômeno. Então ocorre o contato direto com as partículas sólidas e, conseqüentemente, o aumento da viscosidade aparente. Este comportamento é encontrado em soluções de amido, suspensões de proteínas e certas soluções de polímeros (FERREIRA *et al.*, 2008; FERREIRA, 2008). O modelo é descrito pela Equação 2.26.

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n, \quad 1 < n < \alpha \tag{2.26}$$

#### 2.9.3. Utilização de Modelos Reológicos em Sucos e Polpas de Frutas

A importância do conhecimento do comportamento reológico na indústria de alimentos pode desempenhar um papel fundamental, não somente para frutos e derivados, mas também em outras áreas, como: controle de qualidade, controle de processo e concepção das linhas de produção e desenvolvimento de novos produtos (OLIVEIRA, 2006). A estabilidade e a aparência dos alimentos frequentemente dependem das características reológicas e de seus componentes (McCLEMENTS, 2010).

As polpas de frutas, dispersões de moléculas ou partículas assimétricas, apresentam no repouso um estado desordenado e quando submetidas a uma tensão de cisalhamento, moléculas ou partículas tendem a orientar-se na direção da força aplicada. Quanto maior for à força aplicada, maior será a ordenação e, consequentemente, menor será a viscosidade aparente (FERREIRA, 2008).

A viscosidade aparente de sucos e polpas de frutas é influenciada por inúmeros fatores, como a quantidade de sólidos solúveis e insolúveis, a distribuição do tamanho de partículas, o formato das partículas e as variáveis de processo (temperatura, pressão, etc.) (BRAGA, 2013). Como as viscosidades aparentes das polpas de frutas decrescem com o aumento da tensão de cisalhamento, estas são classificadas como fluidos pseudoplásticos (FERREIRA, 2008).

Gomes *et al.* (2001) em seu trabalho avaliou o comportamento de propriedades físicas, químicas e reológicas do suco de acerola armazenado a baixa temperatura,

verificou que a viscosidade, seguida da vitamina C, apresentaram as maiores variações nos genótipos e que todos os genótipos estudados apresentaram comportamento não-newtoniano e pseudoplástico.

Nindo *et al.*, (2005) no estudo sobre a viscosidade de sucos concentrados de uvas, encontraram comportamento newtoniano para estes sucos, e seus modelos matemáticos dependem somente do conteúdo de sólidos e das temperaturas utilizadas. As propriedades reológicas foram determinadas com um conteúdo de sólidos de 65 ° Brix e temperaturas de 20 e 60°C.

Montoya-Arroyo  $et\ al.$ , (2014) trabalhando com o pericarpo da pitaya vermelha ( $Hylocereus\ sp.$ ), observaram uma diminuição na viscosidade com o aumento na taxa de cisalhamento, apresentando um comportamento pseudoplástico para as condições estudadas. Trabalhando com a polpa da pitaya vermelha ( $Hylocereus\ costaricensis$ ) Souza, (2014) relatou o comportamento de um fluido não - Newtoniano, com comportamento pseudoplástico, caracterizado pela diminuição da viscosidade aparente com taxa de deformação e também relatou que o fluido apresentava uma tixotropia. Trabalhando com o extrato de açaí Valente, (2014) relatou que o fluido apresentou comportamento de um fluido pseudoplástico (n < 1), e que a viscosidade diminuía com a taxa de deformação.

Como pode se observar um estudo reológico dos sucos e polpas de frutas, assim como de outros alimentos é uma característica importante, para se determinar as condições futuras de processamento.

#### 2.10 – PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS

Em trabalhos com pesquisa, há sempre um interesse se saber quais variáveis são importantes e assim estabelecer limites superiores e inferiores dessas variáveis para que se obtenha um bom êxitoa. O planejamento experimental é uma técnica que vem sendo bastante utilizada, através dela pesquisadores podem determinar as variáveis que exercem maiores influência no desempenho de um determinado processo (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

Conforme Montgomery, (2001) os princípios básicos de um experimento consistem em: replicação, aleatoriedade (randomização) e blocagem. Estes princípios estão relacionados ao erro experimental que, segundo Box, Hunter e Hunter (1987), são as variabilidades nas respostas ocasionadas por influencias desconhecidas. Os autores afirmam ainda que estes erros são inevitáveis e ocorrem devido às condições de

trabalho, variações provenientes de matéria prima, amostragem e em menor grau podem ser atribuídos a erros de medição.

Os métodos estatísticos requerem que as observações, ou os erros, sejam variáveis aleatórias distribuídas independentemente. Os experimentos com suas réplicas devem ser realizados de forma aleatória, de modo a garantir uma distribuição equânime de todos os fatores não considerados. A blocagem é uma técnica extremamente importante, utilizada industrialmente que tem o objetivo de aumentar a precisão de um experimento (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

O planejamento experimental permite a eficiência e econômia no processo e o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos resultando em objetividade científica nas conclusões. Os métodos básicos para a realização de um eficiente planejamento experimental têm como objetivo:

- 1) A seleção do melhor modelo entre uma série de modelos plausíveis.
- 2) A estimação eficiente de parâmetros do modelo selecionado.

O planejamento de experimentos, em particular, o projeto fatorial, completo ou fracionário, em conjunto com a metodologia de superfície de resposta (MSR), a análise canônica e a função de desejabilidade, são ferramentas de auxílio na pesquisa para a obtenção de resultados a partir de um número reduzido de experimentos com consequente redução de custos, onde a redução na variabilidade e convergência dos resultados para a resposta desejada acontece mais rapidamente, aumentando, portanto, sensivelmente o grau de certeza das informações obtidas (BOX, HUNTER e HUNTER, 1987).

O planejamento fatorial é utilizado quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores), permitindo uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se assim uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais. Os planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. Usualmente utilizase planejamento com dois ou três níveis A representação de um planejamento fatorial em dois níveis é 2<sup>k</sup>, onde 2 significa o número de níveis e k o número de fatores (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

O planejamento do experimento (DOE) é uma ferramenta que tem sido frequentemente aplicada para otimizar métodos analíticos, devido às suas vantagens como, a redução no número de experimentos que precisam ser executados,

proporcionando assim um menor consumo de insumos e consideravelmente um menor trabalho laboratorial (FERREIRA *et al.*, 2007).

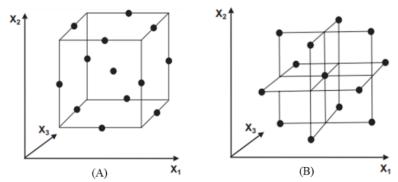
#### 2.10.1. Planejamento Box-Behnken (PBB)

O Panejamento Box-Behnken é um planejamento rotativo de segunda ordem baseado em projetos fatoriais incompletos de três níveis (3<sup>k</sup>). O arranjo especial dos níveis do planejamento Box-Behnken permite que o número de pontos aumente na mesma taxa que o número de coeficientes polinomiais. Por três fatores, por exemplo, o projeto pode ser construído como três blocos de quatro experimentos consistindo em uma combinação fatorial de dois fatores (2<sup>k</sup>) completos com o nível do terceiro fator ajustado em zero. O que resulta em um projeto que faz uso eficiente das unidades experimentais e que também é rotacional (BOX e BEHNKEN, 1960; ASLAN e CEBECI, 2007; NGUYEN e BORKOWSKI, 2008). O número de experimentos necessários para o desenvolvimento do PBB é definido através da Equação 2.27:

$$N = k^2 + k + C_P (2.27)$$

Onde N é o número de experimentos, k é o numero de variáveis, e  $C_P$  é o número de pontos centrais (SOUZA et al., 2005).

A Figura 2.29(a) e 2.29(b) mostra o PBB visto como um cubo e constituído de variáveis interligadas e um ponto central, respectivamente. A Figura 2.26(a), é constituída de um ponto central e pontos médios na sua borda, a Figura 2.26(b), é constituída por três variáveis interligadas e um ponto central (SOUZA *et al.*; 2005; ASLAN e CEBECI, 2007).



**Figura 2.29** – Planejamento Box-Behnken: (a) forma de um cubo e (b) representação da interligação do experimento fatorial 2<sup>2</sup>.

Fonte: Adaptado Souza *et al.*, 2005.

Em planejamento de experimentos se trabalha com variáveis escalonadas ou codificadas, em que seus valores são convertidos em -1 e +1, (-1) para os níveis

inferiores (baixo) e (+1) para níveis superiores (alto). A codificação é feita da seguinte forma:

$$x_i^- = \frac{(x_i^- - \overline{X}_l)}{(x_i^+ - x_i^-)/2} = -1$$
 (2.28)

$$x_i^+ = \frac{(x_i^+ - \overline{X}_i)}{(x_i^+ - x_i^-)/2} = +1$$
 (2.29)

Onde,  $x_i^-$  e  $x_i^+$  representam os valores originais do fator i, nos níveis superior e inferior;  $\overline{X}_i$  representa o valor médio original entre os níveis inferior e superior para o fator i (CALADO E MONTGOMERY, 2003).

Para o projeto Box-Behnken delimita-se as variáveis para gerar planejamentos de segunda ordem com propriedade de rotatibilidade, supondo-se que a codificação dos níveis seja feita em unidades padronizadas (ANDRADE, 2016). Um projeto de três níveis e três fatores, como o do Box-Behnken, um total de 15 execuções experimentais se faz necessário sendo codificados como: (-1) nível baixo, (0) nível médio e (+1) nível alto. A Tabela 2.12 mostra a codificação dos níveis e a Tabela 2.13 mostra os ensaios para um projeto Box-Behnken para três variáveis.

Tabela 2.12: Codificação dos níveis.

Variáveis	Niveis		
variaveis	Baixo(-1)	Médio(0)	Alto(+1)
$X_1$	-1	0	+1
$X_2$	-1	0	+1
$X_3$	-1	0	+1

**Tabela 2.13**: Níveis de fatores codificados para um projeto Box-Behnken em um sistema com três variáveis.

Experimentos	$X_1$	$X_2$	$X_3$
1	(-1)	(-1)	(0)
2	(+1)	(-1)	(0)
3	(-1)	(+1)	(0)
4	(+1)	(+1)	(0)
5	(-1)	(0)	(-1)
6	(+1)	(0)	(-1)
7	(-1)	(0)	(+1)
8	(+1)	(0)	(+1)
9	(0)	(-1)	(-1)
10	(0)	(+1)	(-1)
11	(0)	(-1)	(+1)
12	(0)	(+1)	(+1)
C	(0)	(0)	(0)
C	(0)	(0)	(0)
С	(0)	(0)	(0)

#### 2.10.2. Otimização pela Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

A Metodologia de Superfície de Respostas (MSR) é uma ferramenta eficiente para otimização de processos ou produtos, como por exemplo, os alimentos processados. Baseia-se na variação simultânea de vários fatores (variáveis independentes), previamente selecionados por sua influência nas propriedades do processo (variáveis dependentes ou respostas). Utilizando técnicas matemáticas e estatísticas para otimizar essas respostas, os resultados experimentais indicam uma combinação de níveis dos fatores dentro de uma região ótima. A MSR é uma forma de visualização que permite aos engenheiros compreender melhor as características de um processo, fornecendo suporte para rastrear pontos subótimos (CALADO e MONTGOMERY, 2003; GRIZOTTO et al., 2005; PATIL et al., 2014, WU et al., 2012).

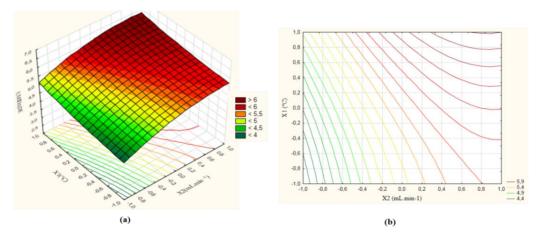
O procedimento da metodologia de superfície de resposta consiste em (ASLAN e CEBECI, 2007):

- Elaboração de uma série de experiências para uma medição adequada e confiável da resposta de interesse.
- Desenvolver um modelo matemático da superfície de resposta de segunda ordem com os melhores acessórios.
- Encontrar o conjunto ótimo de parâmetros experimentais que produzem um valor máximo ou mínimo de resposta.
- Representar os efeitos diretos e interativos dos parâmetros do processo através de parcelas bidimensionais e tridimensionais

Supondo que se queira maximizar o rendimento de um determinado processo que seja a função de dois fatores,  $x_1$  e  $x_2$  (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

$$y = f(x_1 x_2) + \varepsilon \tag{2.30}$$

Sendo o  $\varepsilon$  erro observado ou o ruído na resposta y. A superfície que representa a Equação 2.30 é chamada de superfície de resposta. A superfície de resposta é representada graficamente, para que se faça a avaliação da relação entre variáveis explicativas e respostas (WU *et al.*, 2012, MONTGOMERY, 2001), como mostra a Figura 2.30, que mostra a análise de superfície e as curvas de níveis. Cada curva corresponde a uma altura na superfície resposta.



**Figura 2.30** – Análise de Superfície (a) e Curvas de níveis (b). Ilustração: Daniela Santana.

Utiliza-se um modelo polinomial para que possa encontra uma relação próxima à realidade entre a superfície resposta (y) e o conjunto de variáveis independentes. Se a resposta for bem modelada por uma função linear das variáveis independentes, então a função de aproximação é o modelo de primeira ordem (Equação 2.31). Se há curvatura no sistema, então um polinômio de maior grau deve ser utilizado, como o modelo de segunda ordem (Equação 2.32).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_K x_K + \epsilon \tag{2.31}$$

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{K} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{K} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i \le I} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon$$
 (2.32)

A análise da superfície de resposta é então realizada usando a superfície ajustada. Se a superfície ajustada é uma aproximação adequada da função de resposta verdadeira, então a análise da superfície ajustada será aproximadamente equivalente à análise do sistema atual (MONTGOMERY, 2001).

Box e Wilson, (1951) usaram o MSR para explorar as relações entre variáveis explicativas e respostas na estatística. O objetivo é otimizar a variável de resposta y, e assume-se que as variáveis independentes são contínuas e controláveis por experimentos com erros insignificantes.

É necessário encontrar uma aproximação adequada para a relação funcional verdadeira entre variáveis independentes e a superfície de resposta. Normalmente, um modelo de segunda ordem é utilizado na metodologia da superfície de resposta (ASLAN e CEBECI, 2007).

#### 2.10.3. Otimização de Processos pela Função Desejabilidade

A função de desejabilidade é uma técnica estatística que é útil para determinar os níveis de variáveis independentes que permitem a otimização simultânea das variáveis de resposta do estudo (dependentes), transformando as variáveis de resposta em uma única medida (DERRINGER e SUICH, 1980; ISLAM *et al.*, 2009).

A abordagem geral consiste converter primeiro cada resposta  $y_i$  em uma função individual d (desejabilidade), que varia em uma faixa de  $0 \le d_i \le 1$ . Se a resposta for a desejada  $d_i = 1$  e se a resposta estiver fora da região aceitável,  $d_i = 0$ . Assim as variáveis independentes são escolhidas de modo a maximizar a *Desejabilidade Global* (D) (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

Uma vez que as funções de desejabilidade tenham sido especificadas para todas as respostas, devemos combiná-las numa desejabilidade global (Equação 2.33), normalmente dada pela média geométrica das m desejabilidades individuais (BARROS et al., 2001). Com este artifício, a otimização simultânea das várias respostas se reduz à maximização de um único valor, a desejabilidade global.

$$D = (d_1, d_2 \dots d_m)^{1/m}$$
 (2.33)

Em que: **m** denota o número de respostas. As funções individuais da desejabilidade são estruturadas conforme segue abaixo:

Se o valor alvo T, para a resposta y for um valor máximo, têm-se:

$$d = \begin{cases} 0 \\ \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^s \\ 1 \end{cases} \to \begin{cases} 1 & y < L \\ L \le y \le T \\ y > T \end{cases}$$
 (2.34)

Em que L é o menor valor aceitável para a resposta e s é o peso, que quando igual a um, a função desejailidade é linear. Escolhendo s > 1, mais ênfase será dada aos pontos próximos ao valor alvo e escolhendo s < 1, isso será menos importante

Se o valor alvo T para a resposta y for um valor mínimo, têm-se:

$$d = \begin{cases} \left(\frac{U - y}{U - T}\right)^t \to \begin{cases} T < y \\ T \le y \le U \\ y > U \end{cases}$$
 (2.35)

Onde U é o valor aceitável para a resposta e t é o peso, que quando igual a um. A função desejabilidade é linear.

A taxa de variação da desejabilidade com a resposta estimada pelo modelo é definida pelos valores dos expoentes "s "e "t". Fazendo-os variar, podemos acelerá-la ou retardá-la, e assim atribuir diferentes desejabilidades aos diversos níveis da resposta. Valores altos dos dois expoentes farão com que a desejabilidade caia rapidamente, tornando—se muito baixa a menos que y esteja muito perto do alvo.

Valores baixos, por outro lado, permitirão que a resposta tenha uma variação mais ampla sem que a desejabilidade seja muito diminuída. A escolha vai depender da prioridade ou da importância relativa que resolvermos atribuir a cada resposta. Além disso, a taxa de queda da desejabilidade não precisa ser simétrica em torno do alvo. Os valores de "s" e de "t" podem ser diferentes. Se, por exemplo, for mais aceitável que o valor da resposta fique acima do alvo do que abaixo dele, devemos escolher t << s individuais (BARROS et al., 2001).

Um valor intermediário significa uma função desejabilidade bilateral, em que i valor desejado T está localizado entre os limites inferior (L) e superior (U) é definida por:

$$d = \begin{cases} \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^s \\ \left(\frac{U-y}{U-T}\right)^t \end{cases} \to \begin{cases} y < L \\ L \le y \le T \\ T \le y \le U \\ y > U \end{cases}$$
 (2.36)

A desejabilidade, portanto, consiste em três etapas: primeiro, conduzir os experimentos e ajustar as respostas dos modelos para todas as **m** respostas; segundo, definir as funções desejabilidade individuais para cada resposta; e por último, maximizar a desejabilidade global **D**, em relação aos fatores controlados. Os valores numéricos de d e D e seus respectivos conceitos de qualidade podem ser classificados de acordo com os índices sumarizados na Tabela 2.14 (COSTA, 2003).

**Tabela 2.14**: Valores de aceitação para a função desejabilidade.

Valores d ou D	Descrição da resposta		
(desejabilidade)	(qualidade equivalente)		
0,80 a 1,00	aceitável e excelente		
0,62 a 0,80	aceitável e bom		
0,37 a 0,63	Aceitável porém pobre		
0,20 a 0,37	valor limite		
0,00 a 0,20	Inaceitável		

Fonte: (COSTA, 2003).

### 2.11 – TRABALHOS REALIZADOS EM SPRAY DRYER E COM PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.

## VALENTE, M. C. 2017: Processamento do Extrato formulado antociânico o de açaí (*Euterpe Oleracea* Mart.) em spray dryer para obtenção de corante em pó.

O presente trabalho foi à obtenção do corante de açaí em pó produzido pela técnica de secagem em spray dryer. No processo da secagem, a maltodextrina 20DE e o amido de fécula de mandioca modificado foram utilizados como agentes carreadores. Analisou-se a secagem do extrato formulado antociânico de açaí com base no planejamento estatístico considerando como variáveis de entrada: temperatura do ar de entrada e vazão mássica de alimentação sobre as variáveis de resposta: Umidade, Rendimento, Retenção de antocianinas e Atividade antioxidante do produto obtido. Constatou-se que a variável temperatura do ar de entrada e vazão mássica de alimentação, são fontes de variação estatisticamente significativas sobre as respostas através da análise. Foi estimado a condição ótima de secagem com base na análise estatística e com auxílio da técnica de otimização simultânea denominada Função Desejabilidade global. A partir das condições estabelecidas neste trabalho, alcançou-se um valor ótimo da Função de Desejabilidade considerado aceitável e excelente. Com a obtenção do corante de açaí a partir do seu ponto ótimo, foram construídas as isotermas de sorção. Os parâmetros termodinâmicos de sorção foram avaliados a partir do modelo de GAB e por meio das relações de Clausius-Clapeyron e Gibbs-Helmholtz. A teoria de compensação entalpia-entropia foi adequadamente aplicada às isotermas, indicando que o fenômeno de sorção de umidade do corante de açaí em pó é controlado pela entalpia. Avaliou-se também a estabilidade e conclui-se que a fotodegradação do corante em pó de açaí ocorreu de forma mais lenta e uniforme na ausência da luz. O corante obtido pode propiciar a utilização em diversas formas industriais (cosméticas, farmacêutica e alimentícias).

## SANTIAGO, M. S. 2015: Secagem por aspersão da polpa de pitaya (*Hylocereus polyrhizus*)

Este trabalho foi realizado com o objetivo de obter um produto em pó a partir da polpa integral da pitaya, através do método de secagem por aspersão e avaliar sua estabilidade durante 60 dias de armazenamento, sob condições controladas de umidade relativa (83%) e temperatura (30 e 40°C). Foram elaboradas três formulações com a polpa de pitaya integral com a adição de maltodextrina em três concentrações (25, 30 e

35%) e desidratadas nas temperaturas do ar de secagem de 150, 170 e 190°C. Foi selecionado o melhor produto em pó mediante os resultados das análises dos parâmetros de betacianinas e intensidade de vermelho (+a\*). Os melhores resultados foram obtidos na temperatura de 150 °C e 25% de maltodextrina. Determinaram-se as isotermas de adsorção de água da amostra selecionada em diferentes temperaturas (20, 30 e 40°C) e ajustaram-se os modelos de GAB, Oswin e Peleg aos dados experimentais. A partir dos resultados verificados, a polpa de pitaya integral foi considerada ácida e com conteúdo de betacianinas considerável. As amostras em pó apresentaram teor de água de 2,02 a 2,60% e verificou-se que durante o armazenamento da amostra em pó selecionada o teor de água, a atividade de água e a solubilidade das amostras aumentaram. As isotermas de adsorção do pó selecionado foram classificadas como Tipo III e os modelos de Oswin e GAB foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais. Com o aumento da temperatura houve um maior aumento na degradação das betacianinas e da intensidade de vermelho da polpa de pitaya em pó selecionada com comportamento inverso para a luminosidade.

### PATIL *et al.*, (2014): Otimização do processo de secagem por atomização para o desenvolvimento de pó de goiaba utilizando metodologia de superfície de resposta.

A metodologia de superfície de resposta (MSR) foi utilizada para otimizar o processo de secagem por spray para o desenvolvimento de goiabada em pó. As variáveis independentes foram diferentes níveis de temperatura do ar de entrada e concentração de maltodextrina. As respostas foram umidade, solubilidade, dispersibilidade e valor de vitamina C. A análise estatística revelou que as variáveis independentes afetaram significativamente todas as respostas. A temperatura do ar de entrada apresentou influência máxima na umidade e no conteúdo de vitamina C, enquanto a concentração de maltodextrina mostrou influência similar na solubilidade e dispersibilidade. Gráficos foram usados para cada resposta para gerar uma área ótima por sobreposição. O pó de goiaba foi desenvolvido utilizando as melhores condições de processamento derivadas para verificar a validade do modelo quadrático. Os valores experimentais foram encontrados para estar em estreita concordância com os valores previstos e estavam dentro dos limites aceitáveis, indicando a adequação do modelo na previsão de atributos de qualidade de goiabada em pó. As condições recomendadas de secagem por atomização para a secagem da polpa de goiaba foram à temperatura do ar de entrada e a concentração de maltodextrina de 185°C e 7%, respectivamente. O pó de goiaba seco por pulverização contém quantidades mais elevadas de vitamina C, quando comparado com os pós de sumos de fruta comerciais e também se verificou fluidez sem quaisquer alterações físicas, como endurecimento, viscosidade, colapso e cristalização.

## IGUAL *et al.*, (2014) - Optimization of spray drying conditions for lulo (Solanum quitoense L.) pulp.

A secagem por atomização do lulo foi otimizada usando o design composto central da metodologia da superfície de resposta, para estudar o efeito da temperatura do ar de entrada (120-180°C), concentração de goma arábica (0-10% w/w) e maltodextrina Concentração DE 16.5-19.5 (0-10% p/p) em alguns aspectos do produto e processo. A goma arábica e a maltodextrina, mais que a temperatura do ar de entrada, melhoraram o rendimento do produto, reduziram a higroscopicidade e o teor de água do pó obtido e contribuíram para a retenção de suas propriedades nutritivas e funcionais através do aumento do ácido ascórbico, vitamina C fenol e teor de flavonóides totais e capacidade antioxidante. Modelos de superfície de resposta significativos (pb 0,05) foram obtidos em todos os casos, sendo os termos lineares de concentração de soluto os fatores que mais afetaram as variáveis de resposta. As condições de secagem por pulverização ótimas globais para obter pó de lulo foram a temperatura do ar de entrada de 125°C, 3% (p/p) de goma arábica e 13,4% (p/p) de maltodextrina DE 16.5-19.5.

#### SILVA *et al.*, (2014) — Influência dos Efeitos das Condições do Processo na Secagem por Atomização da Pasta Umbu

O presente estudo avaliou a influência de variáveis envolvidas no processo de secagem por atomização nas propriedades físico-químicas do umbu em pó. O processo foi realizado utilizando um atomizador de escala laboratorial com maltodextrina DE 15 como agente transportador. Dezessete ensaios foram realizados de acordo com um desenho rotacional composto central. As variáveis independentes foram temperatura do ar de secagem, fluxo de alimentação em massa e concentração do agente carreador. As respostas analisadas foram: atividade de água, umidade, higroscopicidade, rendimento de processo e retenção de compostos fenólicos (RCF) no produto final. A temperatura do ar de secagem afetou negativamente a atividade da água e o teor de umidade, isto é, temperaturas aplicadas mais elevadas conduziram a menor atividade de água e teor de umidade no umbu atomizado. No entanto, os efeitos dos fatores linear, quadrático e de interação não foram estatisticamente significativos em relação à higroscopicidade e à

produtividade do processo ao nível de significância estatística de 95%; portanto, não foi possível gerar um modelo. O RCF foi influenciado pelo fluxo de alimentação em massa e concentração do agente carreador; o uso de fluxos mais rápidos e maiores concentrações de maltodextrina apresentaram um produto final com maior RCF. Com base na análise dos gráficos de superfície de resposta, um ensaio foi selecionado e caracterizado fisicamente: densidade aparente de 0,61 g/mL e porcentagem de solubilidade de 80,28%. As partículas de umbu atomizadas mostraram tamanho uniforme e formaram numerosas pelotas pequenas com forma esférica e superfície predominantemente áspera.

# LEE et al., (2013) - Secagem por pulverização de sucos de fruta vermelha (Hylocereus polyrhizus) e branca (Hylocereus undatus): propriedades físico-químicas e antioxidantes do pó

O objetivo foi investigar a estabilidade física e as propriedades antioxidantes do pó de fruta vermelha de dragão (Hylocereus polyrhizus) e branco (Hylocereus undatus) seco por atomização em diferentes condições de umidade relativa (UR). As temperaturas do ar de admissão de 120°C (fruta do dragão vermelho) e 110°C (fruta do dragão branco) bem como concentração de maltodextrina de 30% (p / v) foram seleccionadas como condições de secagem por pulverização como pó foi obtido nestas condições mínimas. O pó estava variando de 3 a 7 lm em tamanho de partícula com morfologia esférica. O pó apresentou menor teor antioxidante e atividade antioxidante comparado ao controle antes da secagem por atomização. O armazenamento de pó a 43%, 54% ou 75% de HR a 25°C durante 25 dias resultou em alterações estruturais que se correlacionaram com a depressão das temperaturas de transição vítrea (Tg) abaixo da temperatura de armazenamento. A 33% de umidade relativa, nenhuma alteração estrutural visível foi observada. As propriedades antioxidantes do pó permaneceram inalteradas após 25 dias de armazenamento nos RHs estudados.

## KHA, et al (2010) - Efeitos das condições de secagem por pulverização nas propriedades físico-químicas e antioxidantes do pó de arilo da fruta Gac (Momordica cochinchinensis).

Gac arilo é uma fruta de cor vermelha alaranjada atraente com alto nível de carotenoides, dando-lhe excelentes propriedades antioxidantes. No entanto, a secagem por pulverização deste material não tem sido bem sucedida e maltodextrina é

considerado como um auxiliar de secagem adequado para preservar a sua cor e as propriedades antioxidantes. Este artigo relata os efeitos da temperatura de entrada de ar de secagem (120, 140, 160, 180 e 200°C) e a adição de maltodextrina (10, 20 e 30%) sobre as propriedades físico-químicas e antioxidantes do produto em pó: conteúdo de umidade, densidade, características de cor, teor de carotenoides totais, eficiência de encapsulação e atividade antioxidante total. Foram significativamente afetados pela concentração de maltodextrina e a temperatura do ar de a entrada. No entanto, o pH, atividade de água e solubilidade em água não foram significativamente influenciada pelas condições de secagem por pulverização. No geral, um Gac em pó de boa qualidade em termos de cor, teor de carotenoides totais e atividade antioxidante total, pode ser produzido por secagem por pulverização a uma temperatura de admissão de 120°C e a adição de maltodextrina na concentração10% m/v.

#### **CAPÍTULO 3**

#### MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capitulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados na realização dos experimentos desenvolvidos neste trabalho. A extração da polpa e as análises físicas da pitaya foram realizadas no Laboratório de Corantes (LABCOR) e no Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais (LEPRON), na Universidade Federal do Pará (UFPA), na Faculdade de Engenharia Química (FEQ). As análises físico-químicas do fruto foram realizadas no Laboratório de Agroindústria da Embrapa Amazônia Oriental, Belém/PA. O estudo de secagem foi desenvolvido em Spray Drayer instalado no Laboratório de Secagem da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA), da Universidade Federal do Pará (UFPA). As caracterizações físicas e a higroscopicidade do pó foram realizadas nos laboratórios LABCOR e LEPRON. O estudo do comportamento reológico das suspensões de entrada na secagem foi efetuado no Laboratório de Análises Reológicas (LABREO) da Faculdade de Engenharia Química.

#### 3.1 - MATERIAIS

#### 3.1.1. Matéria-prima

Foram utilizadas, como matéria-prima, pitayas com casca e polpa vermelhas (*Hylocereus costaricensis*) cultivadas no município de Santa Izabel do Pará e comercializadas na Central de Abastecimento do Pará (CEASA), Belém/PA, onde foram adquiridas. Os frutos apresentavam em média 350g, foram levados para o Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais (LEPRON), onde foram lavados e sanitizados com solução de cloro ativo 150 mg/L, conforme recomendado por Andrade e Macêdo (1996), em seguida foram caracterizados quanto ao peso, medições dos diâmetros longitudinal (mm) e transversal (mm) dos frutos.

Na sequência os frutos foram armazenados em freezer a -18°C sendo descongelados, para a extração do suco, de acordo com as quantidades necessárias para cada ensaio experimental. A Figura 3.1 ilustra fruto inteiro e partido no eixo transversal da espécie (*Hylocereus costaricensis*) e o suco obtido para utilização no processo de secagem.



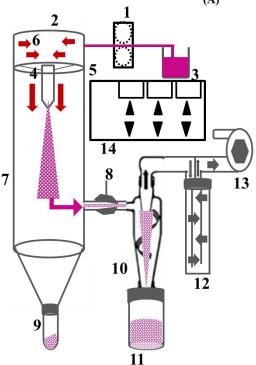
**Figura 3.1** – Matéria-prima: (a) Fruto inteiro e partido no eixo transversal; (b) suco. Foto: Daniela Santana

O Agente Carreador utilizado foi a maltodextrina MALTOGILL DE 20, da Cargill Agrícola S.A., Uberlândia (Minas Gerais, Brasil), sendo adicionada ao suco de pitaya. Ressalta-se que este material foi escolhido por ser largamente utilizado em indústrias para secagem de sucos de fruta por *spray drying* e apresentar um baixo custo no processo. Além disso, o uso deste agente carreador pode aumentar o teor de sólidos na amostra. A maltodextrina pode também alterar a capacidade de a aderência das moléculas, como açúcar de baixo peso molecular e ácidos orgânicos, facilitando a secagem no spray dryer (QUEK *et al.*, 2007).

#### 3.1.2 Equipamento Experimental: secador tipo spray dryer.

A secagem por atomização foi realizada em um secador de laboratório, localizado no laboratório de secagem da Faculdade de Engenharia de Alimentos, Buchi Mini Spray Dryer (Figurta 3.2 A), B-290 (dimensão: 65 cm Largura x 110 cm Altura x 70 cm Diâmetro), com um diâmetro de bocal de 0,7 mm. A Figura 3.3 B ilustra o esquema da unidade experimental do secador por atomização. A alimentação do secador foi realizada por meio de uma bomba peristáltica, com velocidade de rotação ajustada em função de uma velocidade pré-determinada, 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.

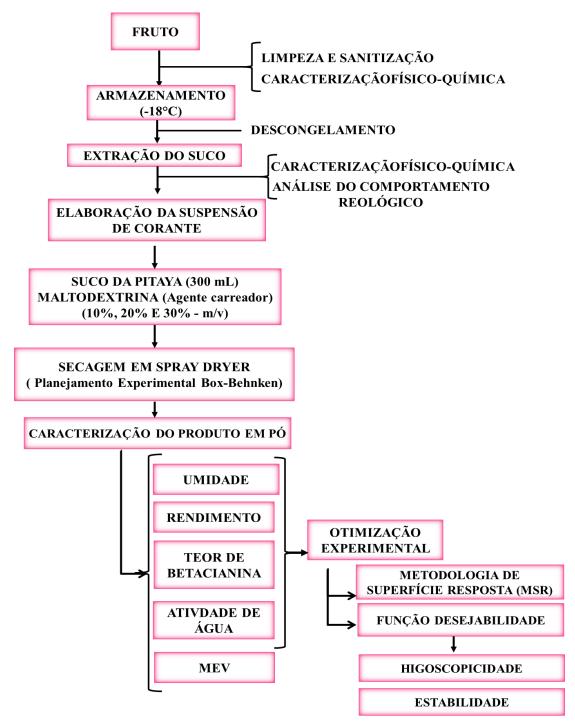




- (1) Bomba peristáltica
- (2) Ar pressurizado
- (3) Solução (pitaya-maltodextrina)
- (4) Bico atomizador
- (5) Sensor de temperatura de entrada
- (6) Entrada do gás
- (7) Câmara de secagem
- (8) Sensor de temperatura de saída
- (9) Coletor de resíduos
- (10) Ciclone para separar partículas do fluxo de gás;
- (11) Coletor do produto
- (12) Filtro de saída;
- (13) Aspirador
- (14) Controle do sistema das variáveis de entrada (fluxo e temperatura);

Figura 3.2 - Spray Dryer Büchi B-290 (A) Esquema do secador (B).

O processo de obtenção de corante de pitaya em pó: análise do fruto, obtenção do suco, produção do corante em pó, além dos procedimentos de caracterização fisico-química, caracterização reológica, higroscopicidade e estabilidade estão descritos no fluxograma da Figura 3.3, englobando todas as etapas experimentais.



**Figura 3.3 -** Fluxograma geral do processo experimental e das análise do corante de pitaya.

#### 3.2 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.2.1 Caracterização físico-química do fruto da pitaya

A caracterização físico-química do fruto foi realizada no Laboratório de Agroindústria da Embrapa Amazônia Oriental, Belém/PA.

#### 3.2.1.1 Sólidos solúveis

Sólidos solúveis totais: realizado de acordo com o método refratométrico pela leitura direta dos graus Brix da amostra a 20°C em refratômetro digital de bancada da marca INSTRUTHERM, modelo RTD-45, segundo método n° 932.12 da AOAC (1997).

#### 3.2.1.2 Sólidos Totais

Determinado por secagem direta em estufa a vácuo da marca QUIMIS®, modelo Q819V2, a 70°C até peso constante, segundo método n° 920.151 da AOAC (1997).

#### 3.2.1.3 Umidade

O método utilizado foi o da secagem em estufa com circulação de ar a 105°C, que se baseia na remoção da água por aquecimento. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio, com massas previamente determinadas. Após o tempo necessário, os cadinhos contendo as amostras foram, então, resfriados à temperatura ambiente, em dessecador, tendo sua massa novamente determinada. Os cadinhos retornaram à estufa e este procedimento foi repetido até a obtenção de massa constante. Foi calculada, então, a porcentagem de umidade nas amostras, segundo o método nº 972.20 da AOAC (1997).

#### 3.2.1.4 pH

O pH foi determinado utilizando leitura direta segundo método nº 981.12 da AOAC (1997), com auxílio de medidor de pH modelo 201 e eletrodo PE - 11, marca LT Lutron.

#### 3.2.1.5 Proteína

Determinadas pela técnica micro-Kjeldahl, utilizando um bloco digestor da marca TECNAL, modelo TE 040/25, um controlador de temperatura da TECNAL, modelo TE007A e destilador de nitrogênio da TECNAL, modelo TE-036/1, com liberação de amônia, fixada em solução de ácido bórico e titulada com ácido clorídrico padronizado. Utilizou-se o fator de 6,25 na conversão da porcentagem de nitrogênio em proteínas, segundo o método n° 920.152 da AOAC (1997).

#### 3.2.1.6 Lipídios Totais

A determinação de lipídeos foi realizada por extração com mistura de solventes a frio, seguindo o método de BLIGH e DYER (1959).

#### 3.2.1.7 Cinzas

A determinação de cinzas foi realizada por incineração em mufla da marca FORNITEC – Ind e Com. LTDA modelo 2017, a 550°C, de acordo com método n° 940.26 da AOAC (1997).

#### 3.2.1.8 Fibras Totais

Foi determinado pelo método 985.29 enzimático-gravimétrico, oficialmente adotado pela AOAC (1997).

#### 3.2.1.9 Carboidratos

A determinação de carboidratos totais foi realizada com o auxilio da Equação 3.1 de acordo com a metodologia da AOAC (1997).

Carboidratos = 
$$100 - (\%Umidade + \%Proteina + \%Lípidios + \%Cinzas)$$
 (3.1)

#### 3.2.1.10 Valor Energético

O valor energético (VE) foi determinado com auxilio da Equação 3.2, de acordo com o método da AOAC (1997).

$$VE\left(\frac{Kcal}{100g}\right) = (4 \times Carboidrato) + (4 \times Proteina) + (9 \times Lípidios)$$
(3.2)

#### 3.2.1.11 Acidez Total Titulável

Foi determinada de acordo com método nº 942.15B da AOAC (1997).

#### 3.2.1.12 Açúcares Redutores e Totais

Foram determinados por titulometria, segundo LANE e EYNON (titulação de oxi-redução), segundo o método nº 31.034-6 da AOAC (1984).

#### 3.2.1.13 Vitamina C

Foi determinada pelo método nº 43.065 da AOAC (1997), utilizando-se o solvente extrator ácido oxálico e reagente DCFI.

#### 3.2.1.14 Compostos Fenólicos Totais

Foram determinados pelo método proposto por SINGLETON e ROSSI (1965) e modificado por GEORGÉ *et al.*, (2005), utilizando como solução extratora acetona/água 70:30, carbonato de sódio 7,5% e o reagente de Folin-Ciocalteu.

#### 3.2.1.15 Atividade de Água

Atividade de água: medida diretamente em medidor AQUALAB, modelo Séries 3-TE, após equilíbrio da amostra como ambiente e na temperatura média de 25 °C.

#### 3.2.2 Caracterização Física do Fruto

As características físicas do fruto determinadas foram: Diâmetro longitudinal e transversal do fruto (cm) e a espessura da casca, medição com um paquímetro manual, os resultados expressos em centímetros (cm). Massa do fruto, da casca e da polpa (g) medidas em balança eletrônica marca Bioprecisa, modelo BS3000A.

#### 3.2.3 Extração de Suco da Pitaya

Os frutos foram descongelados de acordo com as quantidades necessárias para cada ensaio experimenta. A polpa foi retirada e pesada em balança eletrônica (marca Bioprecisa, modelo BS3000A, com precisão de 0,1g). Em seguida foi macerada manualmente e filtrada para extração do suco. O suco obtido foi armazenado em um recipiente de vidro (frascos na cor âmbar) envolvido com papel alumínio e acondicionado em geladeira (-18°C), à extração do suco foi realizada de acordo com os ensaios de secagem. A extração do suco e o preparo da solução de alimentação foram realizados no Laboratório de Corantes (LABCOR).

#### 3.2.4 Caracterização Suco

#### 3.2.4.1 Índice de refração e sólidos solúveis (°Brix)

O índice de refração de uma substância pura é uma constante, mantidas as condições de temperatura e pressão e, como tal, pode ser usado como meio de identificação da mesma (ANDRADE, 2016). A análise foi realizada em um refratômetro de bancada tipo Abbe, marca, brand Analytik jena . Ocorreu um ajuste prévio do refratômetro com água destilada (IR a 20°C = 1,333), as leituras foram

realizadas em triplicata. O refratômetro possui compensação automática de temperatura e precisão em IR:  $\pm$  0,0003 nD.

#### 3.2.4.2 Cor

Para a análise colorimértica, foi realizada a leitura em colorímetro triestímulo Color Reader (Konica Minolta brand, model CR 10, Japão). Os resultados foram expressos no sistema CIE L\*a\*b\* de cor, onde L\* representa a luminosidade da amostra variando de 0 (preto) a 100 (branco), a\* representa a intensidade do vermelho variando de -a\* (verde) para +a\* (vermelho), e b \* representa a intensidade do amarelo variando de -b\* (azul) a +b\* (amarelo). O Croma (C), que indica a intensidade da cor e o ângulo de tonalidade (H°), foi calculado de acordo com as Equações 3.4 e 3, respectivamente (Lee *et al.*, 2013). H° valores variam de 0°/360 ° (vermelho puro), 90 ° (amarelo puro), 180° (verde puro) a 270° (azul puro).

$$C = (a^{*2} + b^*)^{1/2} (3.3)$$

$$H^{\circ} = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \tag{3.4}$$

#### 3.2.4.3 Teor de Betacianina

O teor de betacianina para o suco foi determinado de acordo com Herbach *et al.*, 2007, a absorbância para as amostras foi medida a 538 nm, utilizando espectrofotômetro modelo (Beckman, EUA) equipado com um software de UV WinLab para determinar a concentração total de betacianina calculada pela Equação 3.3.

$$BC(\text{mg. L}^{-1}) = \frac{A(MM)1000(FD)}{\varepsilon l}$$
(3.5)

onde: A – Absorvância; FD - Fator de diluição; MM - Massa molecular de 550 gmol<sup>-1</sup>; E - Coeficiente de extinção molar 60000 L mol<sup>-1</sup> cm de H<sub>2</sub>O; *l* - Comprimento do percurso ótico da cubeta: 1cm.

#### 3.2.4.4 pH

Determinado segundo método nº 981.12 da AOAC (1997), com auxílio de medidor de pH modelo 201 e eletrodo PE - 11, marca LT Lutron.

#### 3.2.4.5 Determinação do Teor de Sólidos totais

Determinado de acordo metodologia descrita na AOAC (1998). Fundamenta-se na evaporação da água e substâncias voláteis, a uma determinada temperatura e pesagem do extrato não volatilizado (BRASIL, 1986). Consiste em pipetar 10 mL ou

pesar analiticamente cerca de 10 g de amostra homogeneizada (placa petri). Levar o material para evaporar lentamente para a estufa a  $105 \pm 1^{\circ}$ C até o peso constante, o material deve ser pesado novamente para o cálculo da concentração de sólidos. Para o cálculo do teor de sólidos totais (%), aplicou-se a Equação 3.6:

$$Ts = \frac{M_{RS}}{M_i} \times 100 \tag{3.6}$$

Onde  $M_{RS}$  é a massa de resíduo seco (g) e  $M_i$  é a massa (g) ou volume inicial (mL) do material.

#### 3.2.4.6 Fenólicos Totais

Os Fenólicos Totais foram determinados de acordo com o método de Folin-Ciocalteu, descrito por SINGLETON e ROSSI (1965) e adaptado por GEORGÉ *et al.*, (2005), este método baseia- se na redução dos ácidos fosfomolíbdico e fosfotúngstico em solução alcalina. O aparecimento de coloração azulada produzida e diretamente proporcional ao teor de fenólicos presentes no material analisado. Foi feito uma diluição de 250 µL da amostra/750µL de água destilada resultando em um extrato com concentração 20mg/mL. Desta diluição foi retirada uma alíquota de 250 µL que foram colocadas em cubetas acrescentando 250 µL de água destilada, 250 µL da solução de Folin-Ciocalteu e 1250 µL da solução de Carbonato de Sódio, deixando agir por 30 min ao abrigo de luz, a temperatura ambiente (25 ± 1°C). A solução em branco foi preparada usando 500 µL de água destilada, 250 µL solução de Folin-Ciocalteu e 1250 µL da solução de Carbonato de cálcio.

Após esses procedimentos amostra foi analisada em espectrofotômetro da marca Biosytens, modelo T704 (UV/VIS SPECTROMETER) a 760 nm de comprimento de onda. O equipamento foi calibrado com água destilada A partir da equação da reta obtida na curva do gráfico do padrão ácido gálico, realizou-se o cálculo do teor de fenólicos totais, expresso em mg de ácido gálico/100 g de amostra seca.

#### 3.2.4.7 Atividade Antioxidante

A análise da atividade antioxidante do suco de pitaya foi determinada pelo método do sequestro do DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila), A determinação da atividade antioxidante total (AAT) pelo método DPPH foi realizada de acordo com os procedimentos propostos por Rufino et al. (2011) com algumas modificações. O DPPH foi dissolvido em Metanol, preparou uma solução mãe de DPPH, onde foi adicionado 0,022 mg de DPPH em 50 mL de metanol, a partir dela foram retiradas alíquotas, para

obter uma solução metanólica de DPPH com absorvância entre 0,625-0,650, sua leitura foi realizada no comprimento de onda de 517 nm.

As determinações foram realizadas adicionando-se em cada cubeta 100 μL de suco acrescido de 3900 μL da solução de DPPH, tendo como branco, 100 μL de metanol e 3900 μL da solução de DPPH. O equipamento foi calibrado com o metanol. As leituras foram realizadas após 30 min de reação em espectrofotômetro da marca Biosytens modelo T704 (UV/VIS SPECTROMETER). Os resultados foram expressos em mg equivalente de Trolox por grama de amostra (mgET/g amostra).

#### 3.2.4.8 Análise Reológica

O comportamento reológico do suco de pitaya foi realizado em um viscosímetro (marca HAAKE, modelo visco tester 6L) na temperatura de 25°C. O volume da amostra utilizada em cada ensaio experimental foi cerca de 30 mL. No controle de temperatura (25°C) foi empregado um banho termostático (marca HAAKE, modelo F3 Fissons). As amostras permaneceram no viscosímetro até atingir o equilíbrio térmico com o banho, antes que as medidas fossem efetuadas.

O equipamento é acoplado a um computador no qual se utilizou o *software RheoWin* para a realização das análises reológicas, que foram obtidas com variações de taxa de deformação de 0 a 600 s<sup>-1</sup> (curva do primeiro fluxo crescente), de 600 a 0 s<sup>-1</sup> (curva do primeiro fluxo decrescente) e por fim de 0 a 600 s<sup>-1</sup> novamente (curva do segundo fluxo crescente). Os valores de tensão de cisalhamento, taxa de deformação e viscosidade aparente foram ajustados aos modelos reológicos sumarizados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Modelos aplicados para a avaliação reológica.

Modelos	Equações	
Ostwald-de-Waele	$\tau = K(\dot{\gamma})^n$	(3.7)
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K(\dot{\gamma})^n$	(3.8)
Plástico de Bingham	$ au =  au_0 + \eta_p \dot{y}$	(3.9)

Os dados experimentais foram analisados com o auxílio do programa Statistica® 10.0. Os critérios utilizados para avaliar o ajuste dos modelos matemáticos foram: coeficiente de determinação (R²), análise de resíduos (distribuição) e o desvio médio relativo (DMR) (Equação 3.10), um valor de DMR < 5% corresponde a um bom ajuste da equação aos dados experimentais.

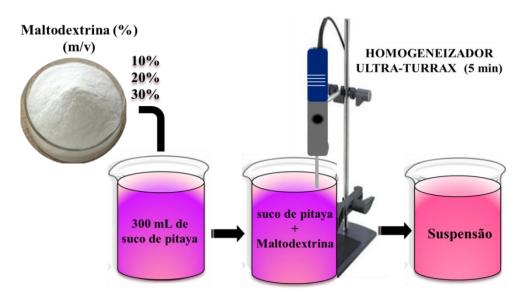
$$DMR = \frac{100}{N} \sum_{i} \frac{|Y - Y'|}{Y}$$
 (3.10)

Em que, N representa o número de experimentos; Y e Y' são os valores experimentais e preditos, respectivamente.

#### 3.2.5 Preparo da suspenção de alimentação do spray dryer

Testes preliminares para a escolha das formulações (suco de pitaya + maltodextrina) de alimentação da secagem por atomização foram realizados com base em trabalhos realizados por Lee et. tal. (2013) com a secagem por atomização da pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) e Oliveira et al. (2013) com a secagem por atomização do morango. A partir dos resultados desses testes, foram estabelecidos para os níveis superiores (+1) e inferiores (-1) no planejamento experimental: para maltodextrina 30 e 10 (%), para vazão de alimentação 12,5 e 4,17 (mL.min)<sup>-1</sup> e para temperatura de secagem 130 e 110 (°C).

Foi utilizado 300 mL do suco de pitaya e maltodextrina de acordo com as concentrações determinadas, A suspensão foi homogeneizada usando um agitador suspenso (Ultra-Turrax brand IKA ®, T25 model with rotation 24.500 rpm, Guangzhou, China) a uma velocidade de 9500 rpm durante 5 min. Nesta etapa o teor de sólidos solúveis da solução também foi verificado conforme descrito no item 3.2.4.1, e o teor sólidos totais conforme descrito no item 3.2.4.4, para posterior cálculo do rendimento do pó. Na Figura 3.4 consta o esquema da preparação da suspenção utilizada para a obtenção do corante de pitaya em pó.



**Figura 3.4** – Esquema da obtenção da suspenção utilizada no secador spray dryer. Ilustração: Daniela Santana

#### 3.3 – SECAGEM DO SUCO DE PITAYA EM SPRAY DRYER

#### 3.3.1. Planejamento experimental para o processo de secagem

A secagem do suco de pitaya por atomização foi realizada utilizando uma matriz de planejamento Box-Behnken (1960), com o objetivo de avaliar a influência estatística das variáveis de entrada no processo de produção de pó de pitaya. Para os três níveis de delineamento experimentais um total de 15 ensaios, as corridas foram realizadas de forma randomizada, visando minimizar os erros experimentais (Aslan et al., 2007).

A partir nos resultados dos testes com a temperatura, vazão e concentração do agente carreador, mencionado no item 3.2.5, foram estabelecidas as condições para a secagem. Tendo os níveis superior (+1) e inferior (-1) sendo delimitados conforme as Equações (3,28) e (3.29) descritas no item 2.10.1. Para encontrar o ponto médio utilizou a média amostral (Equação 3.11) (BARROS et al., 2001).

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} x_i \tag{3.11}$$

 $x_i = i - \text{ésimo valor}$ 

N = Numero total de valores na amostra

Na Tabela 3.2 estão representadas as variáveis originais e codificadas e os respectivos níveis utilizados no planejamento experimental para o processo de secagem em spray dryer do suco de pitaya.

**Tabela 3.2**: Níveis das variáveis do processo.

Variáveis originais	Variáveis Codificadas	Unidades	Niveis		
(notação)			Baixo (-1)	Médio (0)	Alto (+1)
Temperatura do ar de secagem (T)	$X_1$	°C	110	120	130
Vazão de Alimentação (V)	$X_2$	mL.min <sup>-1</sup>	4,17	8.34	12,5
Concentração do Agente Carreador (AC)	$X_3$	%	10	20	30

As variáveis respostas foram: rendimento do processo (R), umidade (U), teor de betacianina (BC) e atividade de água (a<sub>w</sub>). A matriz do planejamento Box-Behnken para o experimento de secagem por atomização do suco da pitaya é apresentada na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3**: Os valores codificados e reais do planejamento Box-Behnken para o experimento de secagem por atomização.

Ensaios	Variáveis codificadas e valores reais.			
Liisaios -	X <sub>1</sub> (°C)	X <sub>2</sub> (mL.min)	X <sub>3</sub> (%)	
1	(-1)110	(-1)4,17	(0)20	
2	(+1)130	(-1)4,17	(0)20	
3	(-1)110	(+1)12,5	(0)20	
4	(+1)130	(+1)125	(0)20	
5	(-1)110	(0)8,34	(-1)10	
6	(+1)130	(0)8,34	(-1)10	
7	(-1)110	(0)8,34	(+1)30	
8	(+1)130	(0)8,34	(+1)30	
9	(0)120	(-1)4,17	(-1)10	
10	(0)120	(+1)12,5	(-1)10	
11	(0)120	(-1)4,17	(+1)30	
12	(0)120	(+1)12,5	(+1)30	
13	(0)120	(0)8,34	(0)20	
14	(0)120	(0)8,34	(0)20	
15	(0)120	(0)8,34	(0)20	

A interpretação dos resultados é baseada na análise de Variânca (ANOVA), no teste de falta de ajuste (teste F), na determinação dos coeficientes de regressão e na obtenção das superfícies de resposta, objetivando encontrar a melhor condição para o Rendimento; Teor de betacianina, Atividade de água e umidade para o pó. Para isso, os dados foram analisados com o auxílio do software Statistica 7.0 (StatSoft, Tulsa, EUA), considerando o nível de significância  $\alpha = 0.05$  (confiança, 95%) e em alguns casos  $\alpha = 0.10$  (confiança, 90%).

#### 3.3.2. Determinação da Condição Ótima no Processo de Secagem

A estimativa das condições ótimas para a obtenção de corante de pitaya em pó será realizada a partir dos modelos estatísticos propostos e com o auxílio da técnica de otimização simultânea, denominada função "Função Desejabilidade Global" proposta por Derringer e Suich, descrita no item 2.10.3.

Os valores para as variáveis respostas foram descritos entre 0 e 1, onde 0 representa um valor completamente indesejado e a 1 o valor desejável (valor ótimo). Sendo valores desejáveis (1) para um alto rendimento e teor de betacianina e indesejados (0) para o teor de umidade e atividade de água.

# 3.4 – CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE EM PÓ DE PITAYA OBTIDO NO PLANEJAMENTO BOX-BEHNKEN.

A caracterização do produto em pó obtido através do planejamento estatístico experimental consistiu nas seguintes análises: Rendimento, Umidade; Atividade de água; Teor de betacianina, os métodos estão descritos a seguir. Avaliou-se também a morfologia das amostras produzidas nas diferentes condições do processo, para todos os ensaios realizados.

#### 3.4.1. Rendimento

O rendimento do processo foi calculado com base em o teor de sólidos solúveis (Brix) do suco da pitaya e das suspensões de alimentação para a secagem por spray dryer. Estimando-se a massa de pó esperado, como mostrado na Eq. 3.12, método descrito po Fontes *et al.*, (2014).

$$M_{\rm ep}(g) = \frac{{}^{\circ}Brix_{\rm SA}. \ M_{\rm SA}}{100}$$
 (3.12)

Onde  $M_{ep}(g)$  é a massa do pó esperado (produto atomizado), °Brix<sub>SA</sub> é o conteúdo de sólidos solúveis da suspensão de alimentação.  $M_{SA}$  é a massa da suspensão de alimentação do spray dryer.

O rendimento (%) foi calculado a partir da razão entre a massa do pó obtido  $M_{po}$  e a massa do pó esperado (produto atomizado)  $M_{ep}$  como mostra a Equação 3.13.

Rendimento (%) = 
$$\frac{M_{po}}{M_{ep}} x 100$$
 (3.13)

#### 3.4.2. Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado gravimetricamente pelo método da estufa a  $105 \pm 2$ °C por 24 h (AOAC, 1997). Pesou-se seca de 5 g do produto em pó numa placa de Petri, onde foi levada à estufa por 24 horas, após esse período a placa de petri com o produto foi pesada novamente. O teor de umidade (base seca) do pó foi calculado de acordo com a Equação (3.14).

$$U(\%) = \frac{M_I - M_2}{M_2} \times 100 \tag{3.14}$$

Onde M<sub>I</sub> e M<sub>2</sub> são as massas de pó inicial da e massa após secagem convectiva em estufa a 105°C por 24 h (massa de sólido seco), respectivamente.

#### 3.4.3. Atividade de água

A atividade de água (a<sub>w</sub>) dos pós foi verificada utilizando medidor AQUALAB (Aqualab Series 4TE, Decagon Devices, Inc., Pullman, Washington, USA).

#### 3.4.4. Teor de Betacianina

Para a determinação do teor de betacianina nos pós obtidos por spray dryer utilizou-se um espectrofotômetro da marca Biosystems, modelo T 704 (UV/VIS SPECTROMETER). As leituras foram realizadas com o suco reconstituído, dissolvendo-se o pó em água, método adaptado de Lee et tal.; (2013). Onde 1 g de pó foi diluído em 5mL de água destilada. Cem microlitros da amostra (suco reconstituído) foram adicionados em uma cubeta e acrescentou-se 3,9 mL de água destilada, à absorbância para as amostras foi verificada a 537 nm para a identificação da betacianina presente no pó, também foi feita a leitura das amostras 600 nm para correção de possíveis impurezas. O teor de betacianina foi calculado utilizando Equação (3.15) de acordo com Castellanos-Santiago and Yahia (2008).

$$BC(mg.g^{1}) = \frac{A \cdot (BC) \cdot (MM) \cdot V_{d}}{\varepsilon \cdot L \cdot W_{d}}$$
(3.15)

Onde A é o valor de absorção correspondente ao máximo de absorção de 537 nm para betacianinas; DF é o fator de diluição; V<sub>d</sub> é o volume da solução a ser seca (mL), W<sub>d</sub> é o peso da solução seca (g), L é o comprimento do percurso ótico da cubeta (1 cm); MM é a massa molecular para betacianinas (550 g.mol<sup>-1</sup>); E Coeficiente de extinção molar 60000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>O para betacianina.

### 3.4.5. Morfologia da partícula

O estudo da morfologia das partículas foi realizado através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará (UFPA). As amostras foram fixadas em porta espécimens metálicos (stubs), com uma fita adesiva de dupla face condutora convencional. Em seguida, foram metalizadas com uma fina camada de ouro usando um

metalizador Emitech K550X, 1,5 minutos (aproximadamente 15 nm). As amostras foram então observadas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss modelo LEO-1430. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = 90 μA, voltagem de aceleração constante = 10 kV, distância de trabalho = 15 mm. A aquisição das imagens foi realizada pelo LEO software, versão 3.01.

# 3.5 – CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE EM PÓ DA PITAYA OBTIDO NA CONDIÇÃO OTIMIZADA PELA FUNÇÃO DESEJABILIDADE

### 3.5.1 Densidade da Partícula ( $\rho_P$ )

A densidade da partícula foi medida utilizando o método de acordo com Santhalasksmy *et al.*, 2015. Onde 1g do pó de pitaya foi transferido para um cilindro de 10 ml de volume. 5 ml de éter de petróleo foi então adicionado a esta amostra e agitouse durante algum tempo para que todas as partículas em suspensão desaparecessem. Finalmente, a parede do cilindro foi enxaguado com 1ml de éter de petróleo, e lido o volume total de éter de petróleo e das partículas. A densidade do pó foi calculada de acordo com a Equação (3.16):

$$\rho_P = \frac{peso\ do\ p\acute{o}}{volume\ total\ de\ eter\ de\ petr\'oleo + particulas\ (ml) - 6} \tag{3.16}$$

# 3.5.2 Densidade Aparente ( $\rho_{\rm B}$ ) e Densidade Compactada ( $\rho_{\rm T}$ )

Utilizando o método da proveta graduada descrito por Santhalasksmy et al., 2015, onde 1 g da amostra em pó é colocada em uma proveta graduada de 10 mL, sendo o seu volume inicial utilizando no calculo de densidade aparente. Sendo calculada como relação entre a massa do pó e o volume ocupado. Para a densidade compactada utilizou o método da proveta graduada descrita por Jangan e Thorat, (2010), onde 1 g da amostra em pó é colocada em uma proveta graduada de 10 mL, e submetida a 30 batidas de uma altura de 30 cm. O volume final é usado no calculo da densidade compactação.

# 3.5.3 Porosidade (ε) e Fluidez do pó

A porosidade ( $\epsilon$ ) da amostra em pó foi calculada utilizando-se a densidade da partícula ( $\rho P$ ) e a densidade compactada ( $\rho T$ ), de acordo com a Equação 3.17:

$$\varepsilon \,(\%) = \frac{\rho_P - \rho_T}{\rho_P} \times 100 \tag{3.17}$$

A fluidez do pó é expressa através do Índice de Carr (IC) Tabela 3.4 em termos de densidade compactada ( $\rho_T$ ) e densidade aparente ( $\rho_B$ ), segunda a Equação 3.18:

$$IC (\%) = \frac{\rho_T - \rho_B}{\rho_T} \times 100$$
 (3.18)

Tabela 3.4 - Classificação da fluidez baseada no índice de Carr.

IC	FLUIDEZ
<15	Muito bom
15-20	Bom
20-35	Razoável
35-45	Ruim
>45	Muito Ruim

Fonte: Santhalakshmy et al., 2015

# 3.5.4 Poder Coesivo (Razão de Hauser)

A coesão do pó foi avaliada em termos da Razão de Hauser (RH), mostrada na Tabela 3.5, calculada através da densidade aparente ( $\rho_B$ ) e pela densidade compactada ( $\rho_T$ ), através da Equação 3.19 abaixo:

$$RH = \frac{\rho_T}{\rho_B} \tag{3.19}$$

Tabela 3.5 - Classificação do poder coesivo baseado na Razão de Hauser (RH)

RH	COESIVIDADE		
<1,2	Baixo		
1,2-1,4	Médio		
>1,4	Alto		

Fonte: Santhalakshmy et al., 2015.

#### 3.5.5 Molhabilidade

A molhabilidade do pó de pitaya foi determinada de acordo com Vissoto *et al.*, 2009, com algumas modificações. O método consistia na queda de 1 g de amostra sobre 400 mL de água destilada a 25°C, em béquer de 600 mL, e a medição do tempo necessário para que todas as partículas do pó ficassem completamente submersas após ser colocada sobre superfície do líquido, sendo determinado visualmente. 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. As determinações foram realizadas em triplicata.

#### 3.5.6 Solubilidade em pó

Foi determinada de acordo com o método descrito por Eastman & Moore (1984), modificado por Cano-Chauca *et al.*, (2005). 0,5 g do pó de pitaya foram pesados em um béquer, onde foram adicionados 50 ml de água destilada, deixando-se o sistema em agitação a 1000 rpm por 5 minuto. Transferiu-se a solução para o tubo de ensaio e centrifugou-se a 1600 rpm por 5 minutos. Transferiu-se uma alíquota de 12,5 ml do sobrenadante para placa de petri e pesou-se a placa com o sobrenadante, que foi levada para a estufa a 105°C, até o peso constante, e a solubilidade foi calculada pela diferença de peso, de acordo com a Equação (3.20):

$$solubilidade (\%) = \frac{(peso\ do\ p\'o\ no\ sobrenadante*4)}{peso\ do\ p\'o\ total} \times 100$$
 (3.20)

# 3.5.7 Higroscopicidade

A hidroscopicidade do corante em pó de pitaya, foi avaliada com base no método descrito por Cai e Corke (2000), utilizando-se solução saturada de cloreto de sódio (NaCl), obtendo umidade relativa de 75,29%, a temperatura ambiente (25±1°C). 1g do pó foi pesado em placas de petri mantidas em um dessecador, que permaneceu nesse ambiente até atingir o equilíbrio higroscópico, ou seja, até o peso constante da amostra. A hidroscopicidade foi calculada por diferença de peso de acordo com a Equação 3.21. E sua classificação verificada de acordo com a Tabela 3.6.

$$Higroscopicidade (\%) = \frac{pf - pi}{pi}.100$$
 (3.21)

Onde: pi = peso inicial da placa com o pó (g) e pf = peso da placa com o pó em equilíbrio (g).

 Tabela
 3.6 - Classificação do pó baseado em sua higroscopicidade

Higroscopicidade			
<10 Não higroscópico			
10,1 – 15% Ligeiramente higroscópi			
15,1-20%	Higroscópico		
20,1-25%	Mutio higroscópico		
>25%	Extremamente higroscópico		

Fonte: GEA Niro Research Laboratory (2003).

#### 3.5.8 Isotermas de Sorção

Para o estudo de higroscopicidade do pó da pitaya obtido após sua otimização, os dados de adsorção e dessorção foram obtidos utilizando o equipamento AQUAlab 3TE da Decagon, onde pode-se coletar os dados de umidade de equilíbrio (X<sub>eq</sub>) em intervalos de tempo curtos. Para a obtenção da umidade de equilíbrio, foi necessário inicialmente determinar à massa de sólido seco (m<sub>ss</sub>) do pó de corante de pitaya, em estufa de circulação de ar a 105°C por 24 h (AOAC, 1997), baseado na remoção da água por aquecimento. A umidade de equilíbrio Xeq, foi calculada pela diferença entre a massa obtida no equilíbrio e a massa de sólido seco (Equação 3.22).

$$X_{eq} = \frac{m_{eq} - m_{ss}}{m_{ss}} .100 \tag{3.22}$$

onde:

X<sub>eq</sub> - umidade de equilíbrio (% b.s)

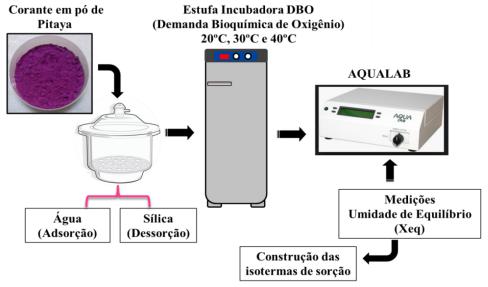
 $m_{eq}$ - massa da amostra no equilíbrio (g)

 $m_{ss}$  - massa de sólidos seco da amostra (g)

As amostras do corante em pó foram devidamente pesadas (1 g) em frascos de polietileno apropriados ao equipamento, foram então submetidas à desidratação em um dessecador contendo sílica-gel na base sobre o vácuo à temperatura ambiente, por um período de 24 h de modo a alcançar valores de atividade de água em torno de 0,2. Após a estabilização, as amostras foram colocadas em dessecador contendo água em sua base, para o teste de adsorção, e levadas para uma estufa incubadora DBO (demanda bioquímica de oxigênio) da marca Quimis, modelo 315 D16, com precisão de ± 0,3°C e faixa de trabalho de 0 a 50°C, mantida para as temperaturas de trabalho (20, 30 e 40°C).

A leitura da a<sub>w</sub> foi realizada no equipamento (AQUAlab 3TE), uma amostra por vez (leitura ocorreu na faixa de 0,2 a 0,9), após a leitura da a<sub>w</sub> sua massa (m<sub>eq</sub>) era verificada, pesando em balança analítica. Durante o tempo de contato retiraram-se amostras, em tempos crescentes (equilíbrio dinâmico). Os experimentos foram conduzidos em duplicatas. Após as amostras alcançarem os valores de a<sub>w</sub> de 0,9, foi realizado o processo inverso, ou seja, a dessorção, onde os frascos com amostras foram transferidos para o dessecador, contendo sílica gel, e novamente lidos valores de a<sub>w</sub> até próximos de 0,2, também sendo verificado suas massas.

A utilização deste método para a construção das isotermas de sorção permite a obtenção dos dados em um curto intervalo de tempo. Os sensores do equipamento captam os dados após ocorrer à transferência de calor e massa entre o ar ambiente do equipamento e a amostra. Esta metodologia também foi utilizada por Costa (2010) trabalhando com (*Sphilantes oleracea L.*), Chisté *et. al.*, (2012) com amêndoas de castanha-do-Brasil e Sousa (2015) em seu trabalho com pitaya vermelha (*Hylocereus costaricensis*), todos para avaliação do comportamento higroscópico de seus materiais. Na Figura 3.5 consta o esquema de construção das isotermas de sorção.



**Figura 3.5** – Esquema de obtenção das isotermas de sorção. Ilustração: Daniela Santana

A predição dos dados de sorção de umidade do corante em pó da pitaya foi testada através da utilização de 4 modelos matemáticos descritos na Tabela 3.6.

**Tabela 3.7** - Modelos matemáticos para o ajuste de isotermas de sorção de alimentos.

Modelo	Equação	
GAB(Guggenheim-		
Anderson-de Boer)	$X_m C K_{GAB} a_w$	(3.23)
(Van den Berg and	$X_{eq} = \frac{m^{2} GAB^{2}W}{[(1 - K_{GAB}a_{w})[(1 - K_{GAB}a_{w} + C_{GAB}K_{GAB}a_{w})]}$	(3.23)
Bruin 1981)	v. a	
BET (Brunauer et al.	$X_{eq} = \frac{X_m C a_w}{(1 - a_w)[1 + (C - 1)a_w]}$	(3.24)
1938)	$(1-a_w)[1+(C-1)a_w]$	(3.2.)
Oswin (Oswin 1946)	$X_{eq} = A \left[ \frac{a_w}{1 - a_w} \right]^B$	(3.25)
Halsey	$X_{eq} = \left[\frac{-A}{\ln(a_w)}\right]^{1/B}$	(3.26)

Os dados foram ajustados e suas constantes determinadas mediante análise estatística, por análise de regressão não linear, utilizando-se o aplicativo software Statistica 10.0 (StatSoft, Tulsa, EUA). Os critérios usados para a escolha do melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais foram o coeficiente de determinação ( $\mathbb{R}^2$ ), módulo do desvio médio relativo (D) (Equação 3.27), o erro médio estimado (e) (Equação 3.28) e a distribuição de resíduos (dr).

$$D = \frac{100}{N} \sum_{i} \frac{|Y - Y'|}{Y}$$
 (3.27)

$$e = \sqrt{\frac{\sum (Y - Y')^2}{df}}$$
 (3.28)

onde:

N – Número de experimentos.

Y - Y'- são os valores experimentais e preditos pelo modelo, respectivamente.

df - graus de liberdade (número de pontos experimentais obtidos menos o número de constantes no modelo).

Valores de *D* menores que 10% foram considerados por PENG *et al.*, (2007) como indicadores de bons ajustes para isotermas de sorção, para propósitos práticos, e serão tomados como referencia no presente trabalho. Nessa concepção, para um bom ajuste matemático dos modelos, *D* deve ser menor que 10 %, R² próximo à unidade, e (*e*) próximo à zero, de acordo com (BARROS *et al.*, 1995; SOUZA, 1998; FERREIRA *et al.*, 2011).

#### 3.5.9 Calor Isostérico de sorção

Como mencionado no capitulo 2.8, a determinação do calor isostérico um dado importante para projetos relacionados à secagem, armazenamento e conservação de materiais alimentícios. O calor isostérico de sorção foi determinado a partir de dados de umidade de sorção, utilizando a Equação 3.29, que é derivada a partir da equação de Clausius-Clapeyron (FIGEN, 2004; MUHTASEB *et.al.*, 2004).

$$\left[\frac{dln(a_w)}{d(1/T)}\right]_X = -\frac{q_{st}}{R} \tag{3.29}$$

onde:

 $q_{st}$  - Calor isostérico (Calor líquido de sorção) (kJ. mol<sup>-1</sup>).

R - Constante universal dos gases (8,314 J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>).

a<sub>w</sub> – Atividade de água

T - Temperatura absoluta em Kelvin (K)

X - é conteúdo de umidade de equilíbrio em percentagem base seca (% bs)

Para a determinação do calor isostérico líquido de sorção, utiliza-se dados das isotermas de sorção de umidade em diferentes temperaturas, através da linearização da Equação 3.25, graficando-se os valores de  $ln(a_w)$  contra (1/T), para teores de umidade constantes, obtendo-se retas de coeficientes angulares,  $-\frac{q_{st}}{R}$ . O calor isostérico integral de sorção (Qst), em kJ mol<sup>-1</sup>, foi determinado pela Equação 3.30.

$$Q_{st} = q_{st} + \lambda_{Vap} \tag{2.30}$$

Onde  $\lambda_{Vap}$  é o calor latente de vaporização da água livre, na temperatura de trabalho (43,73 kJ/mol). O valor para o calor latente de vaporização foi obtido através da Equação 3.31, para a temperatura T em graus Celsius (COSTA, 2010).

$$\lambda_{Vap} = 44,72 - 0.03T - 9.2.10^{-5}T^2$$
 (3.31)

#### 3.5.10 Análise colorimétrica

A análise colorimétrica para o pó ocorreu de maneira direta, colocando o corante em pó no porta amostra do calorímetro digital da marca Konica Minolta, modelo: Color Reader CR-10, com leitura direta dos valores de L\* (luminosidade), a\* (vermelho - verde) e b\* (amarelo - azul).

# 3.5.11. Morfologia da partícula por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva)

O estudo da morfologia da partícula do pó na condição ótima de secagem também foi realizado através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará (UFPA). nas mesmas condições descritas no item 3.4.5. Sendo acrescentada a análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

O equipamento utilizado foi um MEV Zeiss modelo LEO-1430 com EDS IXRF modelo Sirius-SD acoplado. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons =  $90~\mu A$ , voltagem de aceleração constante = 20~kV, distância de trabalho = 15~mm, tempo de contagem para análise dos elementos = 30~s.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de caracterização microestrutural capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. Ela permite

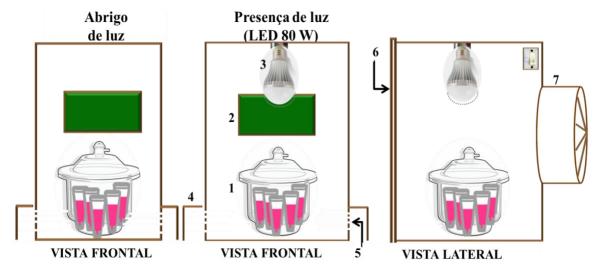
realizar uma análise multielementar com a adaptação de um Sistema de Espectroscopia de Energia Dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy - EDS) na câmara da amostra, com ele pode-se obter rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Suas aplicações são, comumente, nas áreas de: biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina, geologia, etc. (LUIZ et al, 2015).

#### 3.6 – ESTABILIDADE DO CORANTE NATURAL EM PÓ DE PITAYA.

Nesta etapa foi efetuado o teste de estabilidade do pó microencapsulado, sendo armazenado na ausência e na presença de luz e a aplicação do corante em pó em alimento (iogurte). Para o teste com o pó microencapsulado foi avaliado o teor de betacianina e a degradação das coordenadas colorimétricas. Para o teste de aplicação do corante em pó em alimento (iogurte), foi avaliado o comportamento das coordenadas colorimétricas.

# 3.6.1. Estabilidade do corante na presença e ao abrigo de luz

As câmaras para os testes de estabilidades foram projetadas e desenvolvidas no Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais – LEPRON/ UFPA, possuem dimensões 38×28×46 (cm); construídas em material vegetal aglomerado, revestida internamente com papel alumínio, providas de termômetro interno e sistema de exaustão, o esquema deste sistema é ilustrado na Figura 3.6.



1 – Amostra, 2 – Tela de plástico, 3 – Iluminação, 4 – Calhas para proteção de luminosidade externa, 5 – Saída de umidade, 6 – Abertura da câmara, 7 - Exaustor

**Figura 3.6** – Esquema das câmaras utilizadas no teste de estabilidade. Ilustração: Daniela Santana

#### Procedimentos:

a) Utilizou-se 0,5g do pó microencapsulado, que foram armazenados em cápsulas de polietileno, sendo preenchidas 15 cápsulas.

#### b) Estabilidade ao abrigo de luz

As capsulas foram fechadas de modo a não permitir a entrada de ar, sendo acondicionada em dessecador com sílica gel, de acordo metodologia descrita por Obon et al., (2009), colocadas ao abrigo de luz em uma câmara com exaustão ligado a temperatura ambiente média de 28°C.

c) O teste ocorreu durante 30 dias, às analises eram feitas em dias alternados totalizando 15 análises.

#### d) Análise do teor de betacianina:

As análises do teor de betacianina, foram realizadas a partir de solução reconstituída do pó microenpasulado, método adaptado de Lee et al, (2013), com uma relação de 0,5g de pó para 10mL da solução. As soluções de leitura eram: solução-tampão de McIlvaine (fosfato dissódico – Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e ácido cítrico – C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) de pH 6,5 e a outra solução foi a de água, para que fosse realizada a melhor identificação do pigmento bataciânico. Os valores utilizados para a avaliação da estabilidade foram os obtidos nas leituras com a água, pois apresentaram uma maior identificação do teor de betacianina. Para as leituras utilizou-se um espectrofotômetro da marca Biosystems, modelo T 704 (UV/VIS SPECTROMETER).

#### d) Análise da cor:

As análises das coordenadas colorimétricas, foram realizadas em calorímetro digital da marca Konica Minolta, modelo: Color Reader CR-10, com leitura direta dos valores de L\* (luminosidade), a\* (vermelho - verde) e b\* (amarelo - azul). As leituras foram feitas nas soluções reconstituídas do pó microencaosulado, método descrito no tópico c do item 3.61.

### e) Estabilidade em presença de luz

Para o teste de estabilidade na presença de luz, seguiram-se os mesmos passos da metodologia citada anteriormente (ao abrigo de luz), porém depois de fechados e acondicionados no dissecador, as amostras foram colocadas em uma câmara com lâmpada de LED 80W, luminosidade 1268 lux (dentro do dessecador) a uma temperatura média de 31°C. Para as análises do teor de betacianina e cor, foram realizados os mesmo procedimentos utilizados nas amostras acondicionadas ao abrigo de luz.

Na Tabela 3.8 são apresentados os modelos para a ordem da reação utilizados na predição dos dados de degradação dos teores de betacianina do corante em pó de piatya durante o estudo da estabilidade.

**Tabela 3.8**- Modelos utilizados na predição dos dados de degradação dos teores de betacianina do corante em pó de piatya

	The second secon	
Modelos	Equações	
Ordem zero	$C = C_0 - kt$	(3.32)
Primeira ordem	$C = C_0 \exp^{-kt}$	(3.33)
Segunda ordem	$C = \frac{1}{kt + \frac{1}{C_0}}$	(3.34)

A estimativa dos tempos de meia-vida para as diferentes ordens de reação da cinética de degradação do corante em pó de piatya foram utilizadas de acordo com as equações descritas na Tabela 3.9.

Tabela 3.9- Tempos de meia-vida para as diferentes ordens de reação

Ordem aparente da reação	Tempo de meia vida (t	1/2)
Ordem zero	$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$	(3.35)
Primeira ordem	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	(3.36)
Segunda ordem	$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$	(3.37)

Para análise colorimétrica, os parâmetros de tonalidade (h°) e saturação (c\*) foram calculados a partir dos valores de a\* e b\*, conforme as Equações 3.38 e 3.39.

$$h^{\circ} = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \tag{3.38}$$

$$c^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \tag{3.39}$$

A diferença de cor global ( $\Delta E$ ) durante a armazenagem foi calculado pela Equação 3.40.

$$\Delta E = \sqrt{(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2}$$
(3.40)

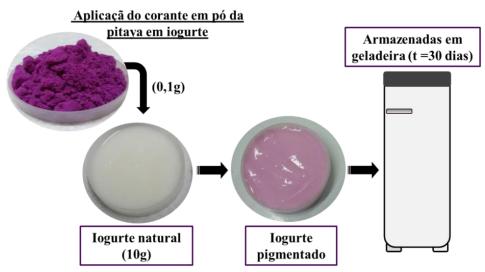
Onde  $L_0^*$ ,  $a_0^*$  e  $b_0^*$  indicam variação da cor no ponto zero, já  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , variação da cor ao longo do processo de armazenagem (DUANGMAL *et al.*; 2008).

#### 3.6.2. Estabilidade do Corante de Pitaya em alimentos.

#### Procedimentos:

- a) Foi adicionado corante em pó de pitaya na razão de, 0,1g de pó do corante/10g de iogurte natural. Essa concentração do pigmento foi determinada de acordo com Delgado-Vargas et al., (2000), onde descreveram, que a concentração de pigmento puro utilizados em preparações comerciais como corantes alimentares é relativamente pequena, que tais preparações contêm de 0,3 a 1% de pigmento.
- b) As amostras foram armazenadas em frasco fechado de polietileno opaco (25 mm de diâmetro por 10 mm de altura), sendo armazenadas em um recipiente também de polietileno, em seguida coberto com papel alumínio para que ficasse ao abrigo de luz e em seguida, colocado em refrigerador a uma temperatura de 20°C.

As medições foram feitas diretamente sobre a superfície do frasco que continha à amostra, sendo os experimentos e as leituras realizados em duplicata. Na Figura 3.7 é representado um esquema do teste de estabilidade no iogurte.



**Figura 3.7** – Teste de estabilidade em iogurte. Ilustração: Daniela Santana

As análises colorimétricas ocorreram através do mesmo procedimento utilizado na análise colorimétrica aplicada no teste do corante em pó de pitaya descrito anteriormente. Sendo acrescentada a avaliação de retenção da cor.

A retenção da cor para o corante do pó da pitaya em iogurte natural foi calculado de acordo com Obon et al., (2009), através da Equação 3.41:

$$RC = \left(\frac{Valor\ do\ Croma\ no\ tempo\ de\ armazenamento}{Valor\ do\ Croma\ do\ tempo\ zero}\right) x\ 100 \tag{3.41}$$

# **CAPÍTULO 4**

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

# 4.1 – CARACTERIZAÇÃO DO FRUTO E DO SUCO OBTIDO

# 4.1.1 Caracterização físico-química da polpa da pitaya vermelha

Conforme foi detalhado no item 3.2.1, foram avaliadas as características físicas e químicas do fruto. A Tabela 4.1 apresenta os resultados destas análises realizadas na polpa fruto da pitaya.

**Tabela 4.1** - Resultados das análises de composição química realizadas na polpa da pitava

pitaja	
Item analisado	Valores
pH (25°C)	4,45 ±0,01
Umidade (%, base umida)	$86,87 \pm 0,02$
Atividade de água (a <sub>w</sub> , 25 °C)	$0.935 \pm 0.01$
Sólidos solúveis Totais (°Brix)	$10,75 \pm 0,07$
Sólidos Totais (%)	$13,13 \pm 0,02$
Cinzas (%)	$0,59 \pm 0,02$
Proteinas (%)	$1,18 \pm 0,01$
Fibras (%)	$7,58 \pm 0,09$
Lípideos totais (%)	$0.81 \pm 0.12$
Carboidratos (%)	$10,55 \pm 0,10$
Valor energético	$54,21 \pm 1,29$
Açucares Totais (%)	$6,64 \pm 0,24$
Açucares redutores (%)	$6,44 \pm 0,12$
Vitamina C(mg/kg)	$48,6 \pm 0,01$
Acidez Total Titulável (% ác.cítrico)	$3,08 \pm 0,03$

\*média (triplicata) ± desvio padrão

Na caracterização físico-química o valor do pH encontrado para a polpa foi de (4,45), valor que está de acordo com a literatura, dados semelhantes foram encontrados por Esquivel *et al.*, (2007a) que trabalhou com diferentes genótipos da espécie *Hylocereus* obtendo pH variando de 4,3 - 4,7, Sato *et al.*, (2014) avaliou a espécie *Hylocereus costaricensis* de três regiões diferentes obtendo valores de pH entre 4,02 - 4,75 e Abreu et al., (2012) que em polpa de pitaya vermelha encontrou o valor de pH de 4,88. De acordo com AZEREDO, (2009) as betalainas são relativamente estáveis ao longo da um ampla faixa de pH entre 3 - 7 e para SINTZING e CARLE *et.al.*, (2007).

Segundo SATO *et al.*, (2014) essa característica requer cuidados pós-colheita, as pitayas são frutos com tendência à baixa acidez, pois nos alimentos com acidez de pH entre 4,0 e 4,5 há predominância de crescimento de leveduras, bolores, e de algumas poucas espécies de bactérias. Porém quando se compara a pitaya com outras frutas, ela pode ser considerada pouco ácida, como no caso da laranja (pH 3,66) (COUTO e CANNIATTI-BRAZACA, 2010) e Kiwi (pH 3,3) (BLUM e AYUB, 2009).

A atividade de água é um fator chave que determina à susceptibilidade do pigmento à clivagem das ligações. O efeito da a<sub>w</sub> sobre a estabilidade da betalaina pode ser atribuído a uma mobilidade reduzida de reagentes ou solubilidade limitada em oxigênio. Neste trabalho o valor da a<sub>w</sub> para a polpa foi de 0,935, considerado um valor elevado podendo acarretar uma degradação da betalaina. Yusof *et al.*, (2010) trabalhando com a pitaya vermelha (*H. polyrhizus*) encontrou o valor de 0,958 para a a<sub>w</sub>. Cohen e Saguy, (1983) observaram um aumento de cerca de uma ordem de grandeza nas taxas de degradação de betalaina quando a a<sub>w</sub> aumentou de 0,320 para 0,750.

O teor de umidade para a polpa de pitaya utilizada mostrou um valor de 86,8%, valor que está de acordo com a literatura, pois a água pode apresentar até cerca de 96% do peso total da amostra das frutas e legumes (SIKORSKI, 2007). Valor similar ao obtido por Vaillant *et al.*, (2005) 82-88%, García-Cruz *et. al.*, (2013) 87,1% e Abreu *et al.*, (2012) 85,52%. O teor de sólidos totais apresentasse um valor baixo e foi o observado para a polpa que foi de 13,13%.

O valor encontrado neste trabalho para teor de sólidos solúveis totais foi de 10,75° Brix, valor que se encontra na faixa descrita por outros estudos com a pitaya, como afirmado por Bellec et al. (2006) que os teores de sólidos solúveis variam de 7 a 11 °Brix. Duarte, *et al.*, (2017) trabalhando com a pitaia-vermelha (*Hylocereus undatus* (Haw.) Britton & Rose) relatou que os sólidos solúveis da pitaya podem variar de 10 °Brix a 24 °Brix, atribuindo o resultado que está diretamente relacionado ao estágio de maturação do fruto e às condições edafoclimáticas de cultivo.

De acordo com *Lima et al.* (2014), o teor de sólidos solúveis e a massa da matéria fresca apresentam alta correlação positiva com o teor de açúcares, o qual é aceito como uma importante característica de qualidade. O teor de sólidos solúveis (SS) dos frutos é constituído não só de açúcares solúveis, como também em menores proporções de ácidos orgânicos, vitaminas, aminoácidos, pectinas e proteínas solúveis.. SATO *et al.*, (2014) em seu estudo com a pitaya de três diferentes regiões obteve valores entre 10,13 - 12,17°Brix.

Os teores de açúcares totais (6,64%) foram menores do que os teores de sólidos solúveis totais, característica que segundo GOMES *et al.*, (2002) pode ser explicado devido os sólidos solúveis apresentarem não somente açúcares, mas também vitaminas, aminoácidos e algumas pectinas. Os principais açúcares presentes nas pitayas são a glicose e frutose (ABREU *et al.*, 2012).

O valor encontrado para os açúcares redutores (6,44%) da polpa foi maior ao reportados por Santiago, (2015) de 3,09 para a polpa da pitaya vermelha (Hylocereus polyrhizus) e menor o que reportado por OLIVEIRA et al. (2011) de 7,28% com a palma (*Opuntia fícus indica L. Mill*).

O teor de fibra encontrado na polpa foi de 7,58 % um valor que pode ser considerado alto, este fator é considerado positivo, já que a ingestão de fibras atua com vários benefícios no aparelho digestivo, como na redução da absorção da glicose. Mello (2014) obteve 11, 35% para o teor de fibra.

O teor de cinza obtido foi de 0,59, valor inferior ao encontrado por GARCIA-CRUZ et. al., (2013) e superior ao encontrado por OLIVEIRA *et al.*, (2010) com a espécie *Hylocereus polyrhizus* e está na faixa dos valores encontrados por SATO *et al.*, (2014) que variaram entre 0,54 a 0,69%.

Valores para carboidratos na polpa da pitaya estavam em torno de 10,55%, o valor encontrado por SATO *et al.*, (2014) com a *Hylocereus costaricensis* variou de 10,93% a 11,75%. OLIVEIRA *et al.*, (2010) trabalhando com a espécie *Hylocereus polyrhizus* obteve 12,34. Estando o valor deste estudo em coerência com outros relatos.

O conteúdo de vitamina C foi de 48,6 mg/kg. Fernandes et al 2017 obteve de 3,64± 0,11 mg/100g para Pitaia (*Hylocereus undatus*), Outros pesquisadores descobriram que o conteúdo de vitamina C de *Hylocereus spp.* varia de 3 a 170 mg / 100 g de frutas frescas, devido a diferenças regionais e sazonais, período de colheita e tempo de armazenamento, (LIAOTRAKOON et al 2013; LIM et al. 2007; Vaillant et al. 2005; Wu et al. 2006).

O valor do teor de acidez encontrado neste trabalho foi de 3,08 (% ác.cítrico). Este valor foi maior do que o obtido por Abreu *et al.*, (2012) com a pitaya vermelha (*Hylocereus polyrhizus*) 0,24 mg.100 g<sup>-1</sup> na polpa e por Sato *et al.*, (2014), seus resultados variaram de 0,14 e 0,20 % ácido cítrico. A diferença entre os valores obtidos neste trabalho e os relatados na literatura pode ocorrer, pois de acordo com Ventura *et al.*, (1992), a diminuição da acidez estar relacionada ao metabolismo contínuo, posterior

à colheita das frutas e durante o armazenamento, em consequência do avanço da maturação.

#### 4.1.2 Caracterização Biométricas do Fruto

As características físicas do fruto da pitaya utilizada são mostradas na Tabela 4.2. A obtenção desses resultados é importante para as projeções de equipamentos utilizados na hora do processamento, sendo utilizados em fabricação de polpas congeladas, doces e compotas. Segundo Augusta (2011), a massa fresca do fruto e os rendimentos de suas partes interferem na eficiência do processamento, exigindo uma adequada classificação ou separação prévia dos frutos por tamanho ou massa.

Nos resultados mostrados na Tabela 4.2, a pitaya vermelha da espécie *Hylocereus costaricense* utilizada neste estudo, apresentou um valor médio de 410,64g para a massa do fruto. O valor encontra-se de acordo quando se comparando com outros estudos com o fruto, como Esquivel et al. (2007b) que avaliou cinco tipos de genótipos *Hylocereus* e a massa dos frutos estudados variaram entre 117,5 g e 393 g, com desvios variando de 12,26 a 53,97.

**Tabela 4.2**. Característica biométrica do fruto da pitaya *in natura*.

Análise Física	Valores		
Diâmetro longitudinal (mm)	$88,10 \pm 4,28$		
Diâmetro transversal (mm)	$81,20 \pm 3,43$		
Espessura da casca (mm)	$2,75 \pm 0,42$		
Massa do fruto (g)	$410,64 \pm 25,76$		
Massa da casca (g)	$106,47 \pm 13,13$		
Massa da polpa + sementes (g)	$311,46 \pm 8,96$		
Rendimento em polpa (%)	$74,52 \pm 2,25$		

Os dados representam média de cinco medições ± desvio-padrão

Sato *et al.*, (2014) encontraram para a massa do fruto peso variando de 351,25 a 430,00g com desvio de 50,85 a 84,25. A característica em relação ao peso da pitaya do tipo *Hylocereus* também foram estudada por Moreira *et al.*, (2011) que verificou no seu trabalho os diferentes tipos de adubos não apresentam variações significativas em seu peso, apresentando uma média de 240,67 g.

As sementes presentes em na polpa interferem no peso e varia de acordo com o genótipo do fruto, a porcentagem do mesocarpo varia em torno de 60 a 80% do peso do fruto maduro (ESQUIVEL *et al.*, 2007b). O rendimento para a polpa foi de 74,5%. A análise do rendimento é importante para o processo industrial, ao constatar que o valor

obtido para a polpa ficou acima de 70% pode se dizer que o fruto além de apresentar um rendimento bom para o seu consumo fresco apresenta um bom rendimento para a agroindústria (SATO *et al.*, 2014). Santiago, (2015) trabalhando com a Pitaya vermelha (*Hylocereus polyrhizu*) obteve um rendimento para a polpa menor, foi de 57%.

Com relação aos diâmetros transversal e longitudinal estão próximos aos encontrado por Pinto *et al.*, (2010), Esquivel *et al.*, (2007a) e Sato *et al.*, (2014) para a espécie *Hylocereus*, onde encontraram valores em torno de 56,00 a 93,00 mm para diâmetro longitudinal e transversal 45,00 a 89 mm, e o valor obtido neste estudo apresentou 88,10 mm para diâmetro longitudinal e para diâmetro transversal 81,20 mm, o que está condizente com os relatos por outros autores.

As variações encontradas para as amostras de pitayas podem se justificar por serem influenciadas por diversos fatores, como genéticos, fisiológicos, e principalmente localização, que implica em condições climáticas e nutricionais diferentes.

# 4.1.3 Caracterização colorimétrica da polpa, do suco e do corante em pó de pitaya obtido na condição ótima de secagem.

Na Tabela 4.3 estão dispostos os parâmetros da cor (croma C, ângulo de tonalidade H, L\* luminosidade, a\* e b\*) da polpa, do suco e do pó na condição ótima.

**Tabela 4.3** - Resultados da análise colorimétrica realizada na polpa, suco e pó da pitaya

Davômetuca do con	Valores				
Parâmetros da cor	polpa	Suco	Pó		
L*	30,9	28,24	29,4		
a*	11,73	12,67	32,15		
b*	0,85	-0,48	-10,95		
C*	11,76	12,68	33,90		
H°	4,14	-2,17(357,8)	-18,8(341,2)		

O índice (L\*) que mede a luminosidade e/ou brancura variando entre "0" (preto) e o 100 (branco), expressou uma pequena diferença entre os valores, mostrando um maior valor obtido para o fruto, indicando que a polpa apresenta uma coloração levemente mais clara em relação ao suco e ao pó na condição ótima de secagem. Este fato que pode ser explicado pelo processo de obtenção do suco de pitaya, onde ocorre a separação de material que contém pectina, que proporciona uma característica mais clara a polpa, deixando o suco com uma cor mais escura. Herbach et tal., (2007), que avaliando as mudanças cromáticas nas etapas de processamento de suco de pitaya roxa

(Hylocereus polyrhizus) observaram uma diminuição no parâmetro L\* na etapa de obtenção do suco. Quando comparamos somente o suco da pitaya e o corante pó, observa-se um leve aumento em relação ao índice L\* para o corante pó, sendo possível considerar que ocorreu uma leve degradação da betacianina devido ao processo de secagem e também houve a influencia do adicionamento do agente carreador (maltodextrina 20 DE). Kha et al. (2010) no estudo do pó de frutos de GAC (Momordica cochinchinensis) verificou o aumento da luminosidade quando aumentava a dição de maltodextrina, devido à cor branca da maltodextrina acarretar um aumento a luminosidade do pó, representada por um maior valor de L\*.

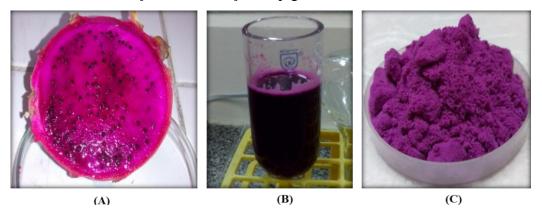
O croma (C\*) e o ângulo de tonalidade (H°) estão diretamente ligados aos valores de a\* e b\*. O parâmetro (C\*) que expressa a intensidade ou a pureza de uma cor, apresentou para o fruto (11,76), para o suco o valor de (12,68) e para o corante em pó (33,90). Em relação ao ângulo de tonalidade (H°) os valores obtidos foram, para a polpa (4,14), para o suco -2,17 (357,8) e para o corante em pó -18,8 (341,2). O decréscimo da luminosidade e no ângulo de matiz (H°) e o aumento de croma para o corante em pó, obtido a uma temperatura de secagem de 110°C, mostra que o aquecimento altera suas características colorimétricas. O suco e o corante em pó se mostraram mais escuro, mais vermelhos e um valor para croma também mais elevado.

A ocorrência desse comportamento pode ser explicada por uma concentração de pigmentos betaciânicos durante a extração do suco e durante o processo de secagem por atomização do corante em pó (HERBACH et al., 2004; LIM et al. 2011, HARIVAINDARAM et al., 2008; UGGLA et al. 2005; WANG e CAMP, 1999).

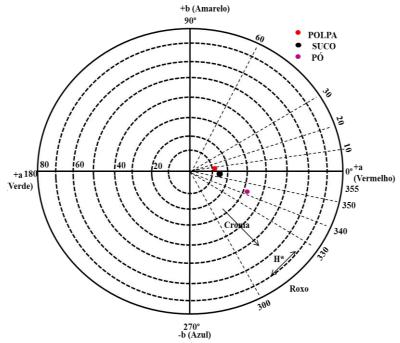
LIM et al. 2011 em seu trabalho avaliando o efeito da temperatura na extração do suco de pitaya (*Hylocereus polyrhizus*), relataram o mesmo comportamento para as amostra aquecidas até um determinado ponto ótimo de aquecimento, apresentando cores mais escuras, mais avermelhadas e a um aumento na intensidade do pigmento e também em relação ao croma.

Em relação ao ângulo de tonalidade (H°) seus valores se encontram próximo ao 0° (vermelho puro) para a polpa, para o suco e o pó obtido na condição otimizada apresentandam um valor entre o vermelho e o roxo, uma cor rosa-púrpura, como podemos observar na Figura 4.1 e no diagrama de cromaticidade (Figura 4.2). A cor rosa-púrpura, obtida no pó mostra que pigmentação não sofreu uma elevada degradação durante as etapas do processo, obtenção do suco e secagem por atomização.

Demostrando que o processo de secagem por atomização aplicado neste trabalho, teve bons resultados em relação à conservação do pigmento betaciânico.



**Figura 4.1** – Pitaya : Fruto (A), Suco (B) e Pó na condição ótima de secagem(C). Foto: Daniela Santana



**Figura 4.2** – Diagrama polar para localização colorimétrica: polpa, suco e corante em pó da pitaya.

O resultado obtido para o ângulo de tonalidade (H°) foi comparado ao pó de *Amaranthus*, que também é rico em betacianina, seco por spray dryer e que apresentou um valor para o H° 355,7 (-4,3) indicando uma cor levemente vermelho púrpura, seu valores para as outras coordenadas colorimétricas do pó de *Amaranthus* foram: L\* (49,35), a\* (32,60), b\* (-2,47) (Cai & Corke, 2000).

Lee *et al.*, (2013) no estudo de obtenção do pó por spray dryer da espécie de pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) também utilizando maltodextrina como agente carreador obteve o pó de cor púrpura com os seguintes valores das coordenada cromáticas para o

pó: L\*(63,6), a\* (40,6), b\* (-24,4), C\* (47) e para H° (329). Obón *et al.*, (2009) no trabalho com a obtenção de corante de cor vermelho púrpura obtido do fruto *Opuntia stricta* por secagem em spray dryer, fruto este que é rico em betacianina assim como o fruto utilizado neste trabalho pitaya (*Hylocereus costaricense*), os parâmetros mostraram uma cor vermelho púrpura para o suco obtido do fruto da *Opuntia stricta* e um rosa púrpura bem vivo após o processo de diluição, apresentando os seguintes valores para o suco L\*(13,99), a\*(7,98), b\*(0,57), C\* (8,00) e para H° (0,07).

Conforme as análises em relação aos parâmetros colorimétricos obtidos neste trabalho e comparando-os com outros resultados da literatura, que também estudaram frutos com esta pigmentação, os resultados obtidos mostram que estão em coerência com os já obtidos.

Fazendo uma avaliação em relação à degradação da cor do pigmento betaciânico, considera-se que foi positiva e que o processo de secagem por spray dryer mostrou ser eficaz no processo de microenpasulamento, quando se leva em conta o parâmetro colorimétrico, pois ao analisar o pó obtido através da corrida na condição ótima de secagem, os índices cor mostraram que houve uma leve degradação quando comparado com o suco utilizado no processo como mostrado nas Figuras 4.1 e 4.2.

#### 4.1.4 Caracterização do suco da pitaya

O conhecimento do teor de betacianina no suco é um fator importante economicamente em relação à avaliação de sua aplicação como corantes naturais, assim como seu rendimento, Para o suco o rendimento foi de 52,90 mL de suco / 100g de polpa. A Tabela 4.4 mostra os resultados das análises realizados no suco de pitaya.

**Tabela 4.4** – Análises do suco da pitaya (*Hylocereus costaricense*)

Item analisado	Valores
Teor de Betacianina (mg.l <sup>-1</sup> )	86,31±5,16
Massa especifica (g.ml <sup>-1</sup> )	$1,865\pm0,02$
Teor de sólidos totais (%)	$10,39 \pm 0,09$
Sólidos solúveis Totais (°Brix)	$11,5 \pm 0,07$
Atividade antioxidante (mg ET/g)	$5,18\pm1,91$
Composto fenólicos totais (mgEAg/g)	$136,91 \pm 0,09$
pH (25°C)	$4,09 \pm 0,02$

<sup>\*</sup>média (triplicata) ± desvio-padrão

O conteúdo de betacianina obtido no suco da pitaya foi de 81,04 mg.l<sup>-1</sup>, resultado semelhante o encontrado por Sintzing *et al.* (2003) quando avaliou o suco das espécies *H. polyrhizus* que obteve 47,2 mg.l<sup>-1</sup> e 78,4 mg.l<sup>-1</sup> para *Opuntia ficus-indica* cv.

'Rossa'. A quantificação de betalainas (betacianinas e betaxantinas) pelo método espectrofotométrico continua sendo a alternativa mais conveniente e mais rápida para aproximar ao valor real (SINTZING *et al.*, 2003).

O teor de sólidos solúveis encontrado no suco foi de 11,5 (°Brix), está na faixa relatada para o teor sólidos solúveis obtidos em suco em outros estudos com a espécie *Hylocereus*, como o obtido por Sintzing *et al.* (2003) com as espécies *H. polyrhizus* e *H. undatus* o teor de sólidos solíveis nos sucos que variou entre 9 a 11 (°Brix), e no mesmo estudo avaliaram-se outras espécies de fruta cato a *Opuntia ficus-indica* cv. 'Rossa' e *O. ficus-indica* cv. 'Gialla' e nessa espécie variou de 12 a 14 (°Brix) nos sucos.

O conteúdo de pigmentos de betacianinas encontrado na pitaya, também contribui para os fenólicos totais, devido a uma estrutura fenólica em sua molécula. Os fenólicos também influenciam a medida da atividade antioxidante. Eles interferem no o processo de oxidação reagindo com radicais livres, metais catalíticos quelantes e oxigênio de eliminação (WU *et al.*, 2006).

Um aumento no número de grupos hidroxilo (OH) ou de outras doações de hidrogênio grupos (=NH, -SH) na estrutura molecular levam a uma maior atividade antioxidante (Cai et al., 2003), como o grupo das betaninas possui o grupo amina e o grupo hidroxila, e o teor encontrado de betacianina pode ser considerado alto no suco contribuindo assim para um valor de composto fenólico elevado, para o suco foi encontrado 136,91 (mgEAg/g) para o composto fenólico e 5,18 (mg ET/g) para atividade antioxidante. WU et al., 2006 no estudo com pitaya (H. polyrhizus) verificou que conforme os valores do conteúdo fenólico aumentava as taxas de antioxidante também aumentavam. Os componentes fenólicos são a principal classe dos antioxidantes naturais presentes nas plantas (LI-CHEN et al., 2006). Além de suas propriedades antioxidantes que auxiliam na proteção das doenças cardiovasculares e certos cânceres esses compostos contribuem também para a qualidade sensorial das frutas (cor, adstringência e amargor) (Mello, 2014). No estudo de Abreu et al., (2012) trabalhando com a polpa da pitaia vermelha obteve 124,55 mgEAg. 100g<sup>-1</sup>. De acordo com Abreu et al., (2012) as diferenças no teor de fenólicos totais observadas em vários estudos provavelmente ocorrem devido à utilização de frutos com diferentes origens e grau de maturação.

Os fenólicos são comumente encontrados em frutas e foram relatados para exibir antioxidantes e para eliminar os radicais livres através de hidrogênio ou doação de elétrons (KIM *et al.*, 2011). Estudos anteriores identificaram uma relação positiva entre

os grupos funcionais fenólicos e a atividade de eliminação de radicais livres DPPH (ASMAH *et al.*, 2008). Estudos indicam que diferentes tipos de adubação podem influenciar a produtividade, a qualidade nutricional e a atividade antioxidante de frutos (CARDOSO *et al.*, 2011;. Duarte, M. H. *et al.*, 2017). As frutas cactas (Cactaceae) assim como a beterraba são as únicas fontes comestíveis contendo betalainas (SINTZING *et al.*, 2003).

### 4.1.5 Análise Reológica

Para a determinação dos parâmetros reológicos ajustou-se os dados experimentais de tensão versus taxa de ciaqccccccccccalhamento (Apêndice A), aos modelos de Lei da potência, Herschel-Bulkley e Plástico de Bingham. A Tabela 4.5 sumariza os valores dos parâmetros reológicos para cada modelo bem como os valores dos coeficientes de determinação, do desvio médio relativo e a avaliação dos resíduos.

**Tabela 4.5** Parâmetros reológicos, coeficiente de determinação e desvio médio relativo para os modelos analisados.

Ostwald-de-Waele (Lei da		Herschel-Bulkley		Plástico de Bingham	
potência) $\tau = k\gamma^n$		$\tau = \tau_0 + k_H \gamma^n$		au = 1	$\tau_0 + \mu_p \gamma$
k	0,0855	$\tau_0$	0,3570	$\tau_0$	0,5305
n	0,5943	$k_{H}$	0,0233	$\mu_p$	0,0057
-	-	n	0,7847	-	
$R^2$	0,9946	$R^2$	0,9975	$R^2$	0,9958
DMR(%)	3,6969	DMR(%)	2,0339	DMR(%)	2,4009
DR	T	DR	A	DR	T

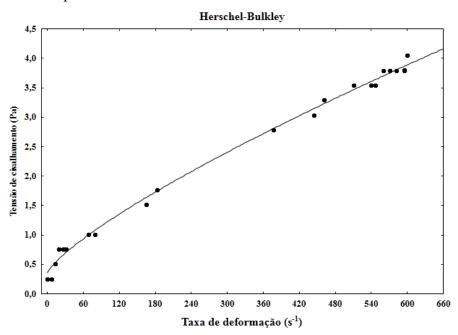
το: tensão inicial; μ<sub>p</sub>: viscosidade dinâmica plástica; k: índice de consistência; k<sub>H</sub>: índice de consistência de Herschel-Bulkley; n: índice de comportamento; R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação; DMR: desvio relativo médio; DR: distribuição de resíduos (A-aleatória, T-tendenciosa)

Os três modelos avaliados apresentaram coeficiente de determinação (R²) maior que 95%, sendo que o R² para o modelo de Herschel-Bulkley foi o que apresentou o maior valor. Para a avaliação dos modelos também foi utilizado o DMR e os resíduos, em relação ao DMR podemos observar através da Tabela 4.6 que os valores, exceto para o modelo da Lei da potência, encontraram-se abaixo de 5%. De acordo Lomauro *et al.*, (1985) um valor de D < 5% corresponde a um bom ajuste da equação aos dados experimentais, logo o ajuste obtido para o modelo de Herschel-Bulkley corresponde a um bom ajuste aos dados experimentais.

Com todos esses dados analisados, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Herschel-Bulkley. O parâmetro n (índice de

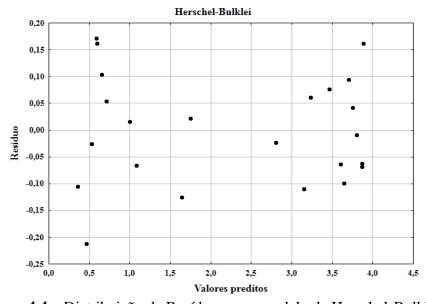
comportamento do escoamento do fluido) no modelo de Herschel-Bulkley apresentou (*n* < 1) indicando que o suco de pitaya comporta-se como um fluido pseudo-plástico.

A curva do ajuste dos valores experimentais ao modelo de Herschel-Bulkley é ilustrada na Figura 4.3 seu resíduo na Figura 4.4, as demais curvas dos ajustes dos outros modelos estão apresentadas do Apêndice B, assim como os resíduos estão apresentados no Apêndice C.



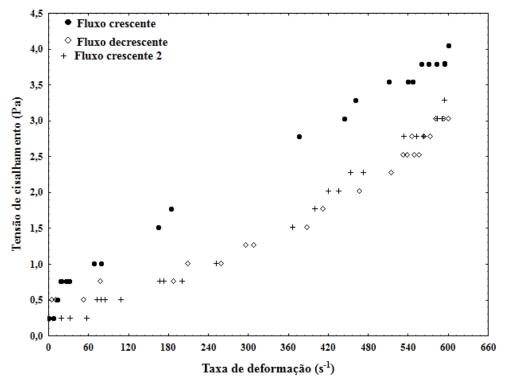
**Figura 4.3** – Curva de escoamento do suco de pitaya, tensão *versus* taxa de deformação ajustado no modelo de Herschel-Bulkley.

Analisando os resíduos (Figura 4.4), que corresponde à quantificação de sua faixa ou amplitude e de sua distribuição em torno dos valores preditos e/ou observados, o modelo de Herschel-Bulkley apresentou aleatoriedade.



**Figura 4.4** – Distribuição de Resíduos para modelo de Herschel-Bulkley.

Verifica-se na Figura 4.4 que os resíduos são baixos e situam-se na no intervalo de -0,22 a 0,20. Sua distribuição em torno do zero não apresenta comportamento tendencioso ou sistemático, indicando que os resíduos são independentes, condição a ser cumprida segundo os pressupostos da estatística paramétrica. A Figura 4.5 mostra comportamento reológico do suco de pitaya, foram feitas curvas de fluxo crescente, fluxo decrescente e uma segunda curva de fluxo crescente.



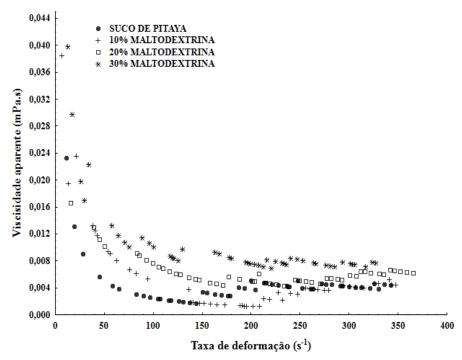
**Figura 4.5** – Gráfico da tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação.

Analisando o gráfico observa-se que não há sobreposição das curvas, ilustrando assim um comportamento tixotrópico, onde a viscosidade aparente diminui com o tempo de aplicação de um gradiente de tensão de cisalhamento.

A Figura 4.6 ilustra o comportamento das curvas de viscosidade aparente versus a taxa de deformação para o suco e para a suspensões utilizadas na secagem em função da concentração de agente carreador (10%, 20% e 30% (massa/volume)). Os dados experimentais estão apresentados no Apêndice E.

Conforme pode ser observado na Figura 4.6, a viscosidade aparente e a taxa de deformação estão em tendências opostas, ou seja, a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. A diminuição da viscosidade com um aumento na taxa de deformação pode ser atribuída ao alinhamento de cadeias de alto peso molecular

posicionadas aleatoriamente na estrutura do material. Essas cadeias interagem umas com as outras e com o meio aquoso.



**Figura 4.6** – Gráfico da viscosidade aparente *versus* taxa de deformação para as diferentes concentrações.

A destruição da estrutura é reversível, estabelecendo uma dinâmica estrutural de formação-destruição devido ao fluxo. As forças eletrostáticas e de Van Der Waals são enfraquecidas e os agregados em uma solução se desassociam quando uma deformação é aplicada; as correntes se alinham na direção do fluxo resultante (GARCÍA-CRUZ et al. 2013). Este comportamento confirma a característica pseudoplástica do suco de pitaya.

# 4.2 – ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE SECAGEM POR SPRAY DRYER DO SUCO DA PITAYA VERMELHA

Conforme descrito no item 3.3.1, a secagem do suco de pitaya foi realizada de acordo com um com a matriz de planejamento Box-Behnken, este planejamento teve como objetivo avaliar a influência das variáveis: temperatura do ar de secagem (T - °C), vazão de alimentação da mistura (V - mL.min<sup>-1</sup>) e concentração de agente carreador (AC - %), sobre as variáveis respostas: rendimento do processo (R - %), umidade (U - g 100 g<sup>-1</sup>), teor de betacianinas (BC - mg.g<sup>-1</sup>) e atividade de água (a<sub>w</sub>). Os resultados estão apresentados na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6.** Valores das respostas obtidas na secagem do suco de pitaya em *spray dryer*.

Ensaios	Variáveis codificadas e reais		Variáveis de respostas				
	$X_1(T)$	$X_2(mL.min)$	$X_3(\%)$	R	U	BC	$a_{\rm w}$
1	(-1)110	(-1)4,17	(0)20	61,15	3,78	0,1722	0,1621
2	(+1)130	(-1)4,17	(0)20	68,20	4,08	0,1640	0,1178
3	(-1)110	(+1)12,5	(0)20	22,82	3,58	0,4126	0,3069
4	(+1)130	(+1)12,5	(0)20	31,22	3,65	02565	0,2053
5	(-1)110	(0)8,34	(-1)10	32,63	5,26	0,4487	0,2165
6	(+1)130	(0)8,34	(-1)10	39,94	5,93	0,3299	0,1678
7	(-1)110	(0)8,34	(+1)30	35,78	3,65	0,1668	0,1913
8	(+1)130	(0)8,34	(+1)30	49,31	3,23	0,1420	0,1558
9	(0)120	(-1)4,17	(-1)10	59,85	4,23	0,3320	0,1600
10	(0)120	(+1)12,5	(-1)10	16,47	6,51	1,2886	0,3099
11	(0)120	(-1)4,17	(+1)30	73,53	2,25	0,0973	0,0964
12	(0)120	(+1)12,5	(+1)30	23,79	3,29	0,2872	0,3407
13	(0)120	(0)8,34	(0)20	48,68	4,11	0,1400	0,2085
14	(0)120	(0)8,34	(0)20	47,13	4,16	0,1650	0,1628
15	(0)120	(0)8,34	(0)20	40,80	3,79	0,2525	0,1735

Para as análises das variáveis respostas, foram considerados os níveis de confiança  $\alpha$ =0,05 (confiança de 95%) e  $\alpha$ =0,10 (confiança de 90%). Com os resultados obtidos, foram avaliados os efeitos estimados, que são os efeitos das variáveis independentes sobre as respostas estudadas, bem como o erro 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, positiva ou negativamente, 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 do coeficiente p está relacionado ao nível de significância da variável independente sobre a resposta em estudo.

Avaliou-se também a análise de variância (ANOVA) para identificar quais as variáveis independentes, isoladas ou combinadas, apresentavam significância ao processo e desta forma, propor modelos estatísticos descritivos para as respostas avaliadas e o gráfico de Pareto. O rendimento dos pós atomizados do suco da pitaya variou entre 16,47-73,53%, sendo esses valores de rendimento consideravelmente elevados obtidos nos processos de secagem por pulverização.

#### 4.2.1 Análise para a variável resposta rendimento do processo

Os resultados da análise estatística, aplicados aos dados experimentais do rendimento, efeitos estimados, coeficiente de regressão associados com seus erros, são apresentados na Tabela 4.7.

**Tabela 4.7** - Efeito estimado e coeficientes de regressão para variável rendimento (R).

Fatores	Efeitos±Erro	Coeficientes de regressão±Erro		
$\mathbf{X}_{1}$	9,0731±2,9526	4,5365±1,4763		
$X_1^{\ 2}$	1,8407±2,1731	-1,8407±2,1730		
$\mathbf{X}_2$	-42,1060±2,9526	-21,0530±1,4763		
${f X_2}^2$	-2,1567±2,1731	2,1567±2,1730		
$X_3$	8,3767±2,9526	4,1883±1,4763		
$X3^2$	4,2792±2,1731	-4,2792±2,1730		
$X_1X_2$	0,6758±4,1756	0,3379±2,0878		
$X_1X_3$	3,1166±4,1756	1,5583±2,0878		
$X_3X_2$	-3,1789±4,1756	-1,5894±2,0878		

Analisando os dados, verifica-se que as variáveis individuais, Temperatura do ar de entrada  $-X_1$  e Vazão de alimentação  $-X_2$ , apresentaram efeitos estatisticamente significativos sobre o rendimento do processo, em um nível de 95% de confiança ( $p \le 0.05$ ) para a Vazão de alimentação e um nível de 90% de confiança ( $p \le 0.10$ ) para a Temperatura do ar. A variável  $X_2$  apresentou um efeito negativo sobre o rendimento, ou seja, maiores vazões utilizadas na secagem gerou a obtenção de um menor rendimento do pó obtido. A variável  $X_1$  apresentou um efeito positivo sobre o rendimento.

A análise de variância (ANOVA) é apresentada na Tabela 4.8, que mostra a significância estatística (p), que indica a probabilidade que cada variável tem de não ser considerada estatisticamente significativa para a variável de resposta, ou seja, de estar dentro da região de aceitação de hipótese nula, considerando os níveis de significância estabelecidos ( $\alpha$ =0,10 e  $\alpha$ =0,05).

O teste F de Fisher-Snedecor, também foi utilizado para as análises dos dados, para que a hipótese nula (sem significância estatística para a resposta) seja rejeitada é necessário que o  $F_{CALC}$  seja maior que o  $F_{TAB}$  (valor tabelado). Os valores tabelados F, são mostrados no Apêndice F. Nesse aspecto a análise da Tabela 4.8, confirma que a vazão de alimentação linear e a temperatura, foram estatisticamente significativas. Isto é confirmado pela ordem de grandeza do valor numérico estimado para este fator pela magnitude do valor de p, que é inferior ao limite estabelecido para os níveis de

confiança ( $\alpha$ ) e pela análise do teste F onde se rejeita a hipótese nula para os efeitos da variável isolada  $X_1$  e  $X_2$ , pois nestes casos  $F_{CALC} > F_{TAB}$ .

Tabela 4.8 – Análise de variância para a resposta rendimento

Efeito	SQ	GL	QM	F <sub>CALC</sub>	F <sub>TAB</sub>	p
$X_1$	164,64	1	164,64	9,44	8,53	0,0915
$X_1^2$	12,51	1	12,51	0,72	18,51	0,4862
$\mathbf{X}_2$	3545,83	1	3545,83	203,36	18,51	0,0049
${\rm X_2}^2$	17,17	1	17,17	0,98	18,51	0,4256
$X_3$	140,34	1	140,34	8,05	18,51	0,1050
$X_3^2$	67,61	1	67,61	3,88	18,51	0,1878
$X_1X_2$	0,46	1	0,46	0,03	18,51	0,8863
$X_1X_3$	9,71	1	9,71	0,56	18,51	0,5332
$X_3X_2$	10,10	1	10,10	0,58	18,51	0,5260
Falta de ajuste	52,27	3	17,42	1,00	19,16	0,5354
Erro puro	34,87	2	17,43			
Total SS	4059,44	14				

 $R^2 = 0.9785$ 

SQ = soma dos quadrados, GL = grau de liberdade, QM = média quadrática.

Estas afirmações são ilustradas no Gráfico de Barras, ou Diagrama de Pareto (Figura 4.7). O gráfico de barras confirma a maior significância do efeito da variável vazão de alimentação  $-X_2(mL.min^{-1})$  e temperatura do ar de entrada  $-X_1(^{\circ}C)$ , indicadas anteriormente, onde os efeitos estatisticamente significativos para a variável resposta rendimento estão à direita da reta vertical indicativa do limite de rejeição de hipótese nula, essa análise mostra os efeitos estimados divididos pelos erros padrão correspondentes.

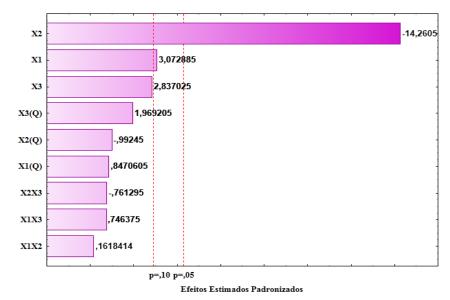
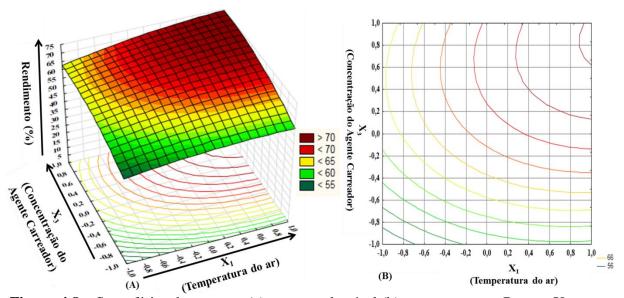
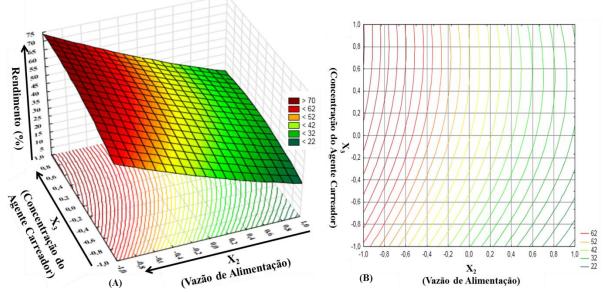


Figura 4.7 Gráfico de Barras ou de Pareto para a variável de resposta rendimento.

Os efeitos das variáveis de entrada na variável resposta rendimento (R) podem ser claramente observados nos gráficos de superfície resposta e nas curvas de níveis ilustrados nas Figuras 4.8 e 4.9, onde observa-se que no ponto central já são obtidos rendimentos maiores que 50%.



**Figura 4.8** – Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para a resposta R, para X<sub>2</sub> = -1, ou seja, vazão de alimentação de 4,17 mL.min<sup>-1</sup>.



**Figura 4.9** – Superfícies de resposta (a) e curvas de nível (b) para a resposta R, para  $X_1 = +1$ , ou seja, temperatura do ar de entrada 130°C.

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram que o comportamento do rendimento quando utilizadas vazões no seu menor nível  $(X_2=-1)$  e quando utilizadas temperaturas mais altas  $(X_1=+1)$ , que foram as variáveis que apresentaram influência sobre o rendimento.

Quando se utiliza maiores vazões de alimentação, o contato do material com o ar quente acontece de maneira rápida, logo o tempo de contato não é suficiente para que

haja uma eficiente transferência de massa e calor, diminuindo assim a transformação do material a ser seco em pó, consequentemente o rendimento do processo também diminui. De acordo com a Tabela 4.8 a vazão de alimentação influenciou negativamente a resposta rendimento em pó ( $p \le 0.05$ ), maior vazão (nível +1) menor rendimento, logo o interessante para o processo seria obter rendimentos maiores, por isso a Figura 4.8 mostra a influencia da variável vazão em seu nível (-1), correspondente a vazão de 4,17 mL.min<sup>-1</sup> onde se obterá maior rendimento na secagem.

A Figura 4.9 mostra a influencia positiva da temperatura do ar de entrada sobre o rendimento ( $p \le 0,10$ ) quando utilizado seu nível (+1) (130°C). O fato de ter apresentado efeito positivo deve-se a uma troca de calor e massa ocorrer com maior eficiência, já que a temperaturas mais elevadas favorece o processo de secagem.

Efeito similar foi obtido por Muzaffar and Kumar. (2015); Tonon *et al.*, (2008) e Santhalakshny *et at.*, 2015 trabalhando com secagem por spray drying das polpa de tamarindo, polpa de açaí e suco de jamun, respectivamente.

Durante a secagem foi observado, que ao se utilizar a vazão máxima ocorreu um gotejamento da amostra, ou seja, parte produto passou pela câmara de atomização e não foi atomizada, contribuindo para um menor rendimento no final do processo, o mesmo observado com TONNON (2009).

Os maiores rendimentos foram para os ensaios realizados em maiores concentrações de agente carreador apesar de não ter apresentado efeito significativo estatisticamente para esta variável resposta. No estudo com o suco de laranja Chegini e Ghobadian (2005) relatou que valores mais elevados de rendimento quando utilizado maltodextrinas como agente carreador. FAZAELI *et al.*, (2012) também mostrou similar resultado ao deste trabalho, quando estudou secagem por atomização do suco de amora preta.

Em seu trabalho FONTES *et al.*, (2014), utilizando maltodextrinas 20DE e 10DE, para a secagem de bebidas probióticas de abacaxi e melão, mostrou que o maior rendimento foi obtido quando utilizou maltodextrina 20DE. No entanto, para se ter produtos com propriedades sem serem alteradas, faz-se necessário a utilização de uma quantidade mínima de aditivos de secagem e além de tudo diminuir os custos de produção.

MARQUES *et al.*, (2014) em seu trabalho com (green corn extract powder production) considerou também relevante para a construção do modelo a influência de variáveis com probabilidade de 90% assim como foi utilizado neste estudo.

#### 4.2.2 Análise para a variável resposta teor de umidade

De acordo com Phisut, (2012) teor de umidade é uma propriedade essencial para determinar a estabilidade e armazenamento de pós. O conteúdo de umidade dos pós variou de 2,25 g.100g<sup>-</sup>1 a 6,51 g.100g<sup>-</sup>1 (base seca), mostrado na Tabela 4.6, sendo considerados microbiologicamente seguros. Os resultados da análise estatística, aplicados aos dados experimentais de umidade obtidos na secagem do suco de pitaya, são apresentados na Tabela 4.9, efeitos estimados e coeficientes de regressão, e na Tabela 4.10 a ANOVA.

**Tabela 4.9** - Efeito estimado e coeficientes de regressão para variável resposta umidade.

.Fatores	Efeitos±Erro	Coeficientes de regressão±Erro
$X_1$	0,1558±0,1425	0,0779±0,0712
$X_1^2$	$-0,1027\pm0,1049$	0,1027±0,1049
$\mathbf{X}_2$	0,6716±0,1425	0,3358±0,0712
$\mathbf{X_2}^2$	0,3493±0,1049	-0,3493±0,1049
$\mathbf{X}_3$	-2,3775±0,1425	-1,1887±0,0712
$X_3^2$	-0,3968±0,1049	0,3968±0,1049
$X_1X_2$	-0,1136±0,2016	$-0.0568\pm0.1008$
$X_1X_3$	$-0,5451\pm0,2016$	$-0,2725\pm0,1008$
$X_3X_2$	-0,6227±0,2016	-0,3113±0,1008

De acordo com as análises as variáveis que influenciaram o teor de umidade final do pó, foram à vazão de entrada e concentração de agente carreador. Verifica-se na Tabela 4.9, verifica-se que a vazão de entrada  $(X_2)$  apresentou um efeito estatístico positivo sobre a umidade para  $(p \le 0.05)$ , indicando um aumento dos valores da variável resposta umidade quando a variável de entrada  $X_2$  passa de um menor para um maior nível, já a concentração do agente carreador  $(X_3)$  que também foi estatisticamente significativa sobre a umidade do processo para  $(p \le 0.10)$ , teve um efeito negativo, ou seja, maiores concentrações do agente carreador levaram à produção de pós com menores umidades.

A análise da estimativa dos efeitos estimados (Tabela 4.9) também mostra que as variáveis quadráticas  $X_2^2$ ,  $X_3^2$  e a variável combinada  $X_2X_3$  para ( $p \le 0,10$ ) afetam de formas distintas a variável de resposta umidade. Enquanto a variável  $X_2^2$  tem efeito positivo sobre o teor de umidade, as variáveis  $X_3^2$  e  $X_2X_3$  afetam negativamente o teor de umidade.

A análise de variância é apresentada na Tabela 4.10, através dos valores observados pode ser confirmar que as variáveis independentes lineares, vazão (X<sub>2</sub>) e

concentração do agente carreador  $(X_3)$ , foram estatisticamente significativas. Os valores numéricos estimados para estas variáveis para o fator p são inferiores aos níveis de significância estabelecidos.

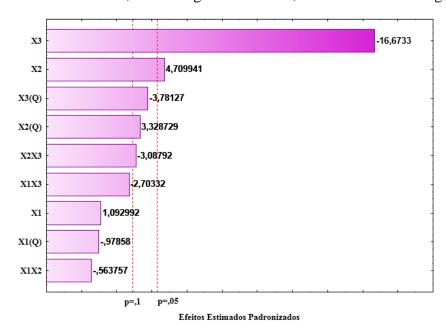
Tabela 4.10-Análise de variância para a resposta umidade

Efeito	SQ	GL	QM	$\mathbf{F}_{\mathbf{CALC}}$	F <sub>TAB</sub>	p
$X_1$	0,0485	1	0,0485	1,1946	18,51	0,388486
$X_1^{\ 2}$	0,0389	1	0,0389	0,9576	18,51	0,430983
$\mathbf{X}_2$	0,9021	1	0,9021	22,1835	18,51	0,042243
${ m X_2}^2$	0,4506	1	0,4506	11,0804	8,53	0,079620
$X_3$	11,3053	1	11,3053	277,9973	18,51	0,003575
$X_3^3$	0,5814	1	0,5814	14,2980	8,53	0,063365
$X_1X_2$	0,0129	1	0,0129	0,3178	18,51	0,629701
$X_1X_3$	0,2971	1	0,2971	7,3079	8,53	0,113925
$X_3 X_2$	0,3877	1	0,3877	9,5353	18,51	0,090814
Falta de ajuste	2,0559	3	0,6853	16,8517	19,16	0,056536
Erro puro	0,0813	2	0,0406			
Total SS	16,2455	14				

 $R^2 = 0.86844$ 

SQ = soma dos quadrados, GL = grau de liberdade, Q.M = média quadrática.

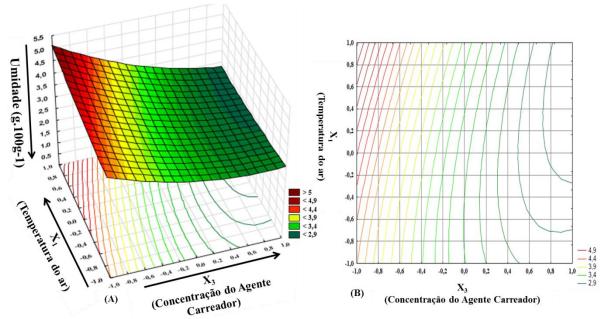
Pela análise do teste F, onde se rejeita a hipótese nula para os efeitos das variáveis isoladas, os valores para as variáreis  $X_2$  e  $X_3$  apresentam  $F_{CALC} > F_{TAB}$  para 95 % de confiança e valores para as variáreis  $X_2^2$ ,  $X_3^2$  e  $X_2X_3$   $F_{CALC} > F_{TAB}$  para 90 % de confiança. O gráfico de barras (diagrama de Pareto) confirma a maior significância dos efeitos das variáveis lineares, vazão e agente carreador, conforme ilustra a Figura 4.10.



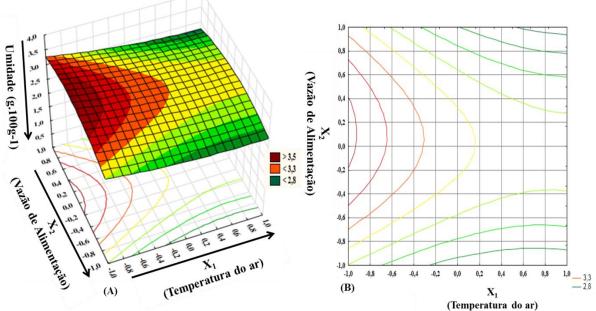
**Figura 4.10** – Diagrama de Pareto para o parâmetro umidade

Os efeitos estatisticamente significativos, para os níveis de significância estabelecidos, da variável resposta umidade estão à direita da reta vertical indicativa do limite da hipótese, essa análise mostra os efeitos estimados divididos pelos erros padrão correspondentes.

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram as superfície de resposta gerada através do modelo proposto e a superfície de contorno para as variáveis que apresentaram efeitos significativos estatisticamente.



**Figura 4.11** – Superfície de resposta (A) e curva de contorno (B) para resposta umidade,  $X_1$  vs  $X_3$ , para  $X_2$  =-1, vazão de alimentação 4,17 mL.min<sup>-1</sup>.



**Figura 4.12** – Superfície de resposta (A) e curva de contorno (B) para resposta umidade,  $X_1$  vs  $X_2$ , para  $X_3 = +1$ , Agente carreador 30%.

A Figura 4.11 mostra a influência da vazão de alimentação. A vazão de alimentação da mistura apresentou um efeito positivo sobre a umidade, ou seja, a utilização de vazões mais elevadas no processo de secagem do suco de pitaya por spray dryer resulta em partículas mais úmidas.

O fato de vazões de alimentação mais elevadas gerar produtos mais úmidos, pode ser explicado través do tempo de contato entre a alimentação a ser atomizada e o ar quente, pois com vazões mais altas o tempo de contato diminui tornando a transferência de calor menos eficaz e em consequência uma menor evaporação da água no produto (MUZAFFAR e KUMAR, 2015). Muzaffar e Kumar, (2015) relataram resultados semelhantes em secagem por atomização da polpa de tamarindo.

A Figura 4.12 mostra, com o aumento da concentração do agente carreador obteve-se um efeito negativo sobre a umidade, indicando que quanto maior for à presença de agente carreador menor vai ser a umidade dos pós de suco de pitaya produzidos por spray dryer. Estes resultados podem ser atribuídos ao fato de que conforme se aumenta as concentrações de agente carreador de secagem resulta em um aumento em sólidos de alimentação e uma redução na umidade total por evaporação (BHUSARI *et al.*, 2014). Resultado semelhante foi relatado por, Bhusari et al, (2014) com a obtenção do pó de polpa de tamarindo obtido por por spray dryer e Fazaeli *et al.*, (2012) na obtenção do pó de amora preta seco por spray dryer.

#### 4.2.3 Análise para a variável resposta teor de Betacianina

O teor de betacianina encontrado nos pós obtidos por atomização do suco da pitaya variou de 0,0973 a 1,2886 mg.g<sup>-1</sup> (Tabela 4.6). A variação observada nos valores pode ser atribuída ao fato da betacianina ser sensível ao calor utilizado na secagem, o que era de se esperar, já que os pigmentos naturais são mais sensíveis às alterações decorrentes do calor empregado na secagem e também das variações das variáveis de entradas utilizadas. O ensaio no qual o pigmento atingiu seu maior valor foi quando utilizado menor concentração de carreador, temperatura mediana e maior velocidade.

Os resultados das análises estatísticas para teor de betacianina, efeitos, coeficiente de regressão associados com seus erros respectivamente, aplicados aos dados experimentais, são apresentados na Tabela 4.11.

Através da Tabela 4.11, verifica-se que a vazão  $(X_2)$  e concentração do agente carreador  $(X_3)$  foram as que apresentaram efeito significativo sobre o teor de

betacianina, a p $\leq$ 0,05.  $X_2$  apresentou um efeito positivo sobre o teor de betacianina, significa que utilizando vazões mais elevadas no processo pó apresenta um maior teor do pigmento, já a  $X_2^2$ ,  $X_3$  linear e quadrática juntamente com a interação  $X_2X_3$  apresentaram um efeito negativo, ou seja, maiores concentrações do agente carreador levam à produção de pós com menores teores de betacianina.

**Tabela 4.11** - Efeito estimado e coeficientes de regressão para retenção de betacianina.

Fatores	Efeitos±Erro	Coeficientes de regressão±Erro		
$X_1$	$-0.0769\pm0.0417$	$-0.0384\pm0.0208$		
$X_1^{\ 2}$	0,0821±0,0307	$-0.0821 \pm 0.0307$		
$\mathbf{X}_2$	0,3701±0,0417	$0,1850\pm0,0208$		
$\mathbf{X_2}^2$	$-0,1476\pm0,0307$	$0,1476\pm0,0307$		
$\mathbf{X}_3$	$-0,4267\pm0,0417$	-0,2133±0,0208		
$X_3^2$	$-0,1681\pm0,0307$	$0,1681\pm0,0307$		
$X_1X_2$	$-0.0739\pm0.0590$	$-0.0369\pm0.0295$		
$X_1X_3$	$0,0469\pm0,0590$	$0,0234\pm0,02953$		
$X_3X_2$	-0,3840±0,0590	-0,1920±0,0295		

<sup>\*</sup>Valores para probabilidade de valor de  $p \le 0.05$ .

A análise de variância (ANOVA) é apresentada na Tabela 4.12, mostra significância estatística (*p*), a falta de ajuste em relação a 95% de confiança, teste F, valores calculados e tabelados.

**Tabela 4.12**—Análise de variância para a resposta teor de betacianina.

	<u> </u>					
Efeito	SQ	GL	QM	$\mathbf{F}_{\mathbf{CALC}}$	$\mathbf{F}_{\mathbf{TAB}}$	P
$X_1$	0,0118	1	0,0118	3,3962	18,51	0,2066
$X_1^2$	0,0249	1	0,0249	7,1372	18,51	0,1161
$\mathbf{X}_{2}$	0,2740	1	0,2740	78,5220	18,51	0,0124
$\mathbf{X_2}^2$	0,0804	1	0,0804	23,0514	18,51	0,0407
$\mathbf{X}_3$	03642	1	0,3642	104,3628	18,51	0,0094
$X_3^2$	0,1043	1	0,1043	29,9111	18,51	0,0318
$X_1X_2$	0,0054	1	0,0054	1,5671	18,51	0,3371
$X_1X_3$	O,0022	1	0,0022	0,6315	18,51	0,5101
$X_3X_2$	0,1474	1	0,1474	42,2476	18,51	0,0229
Falta de ajuste	0,1567	3	0,0522	14,9686	19,16	0,0632
Erro puro	0,0069	2	0,0034			
Total SQ	1,1817	14				

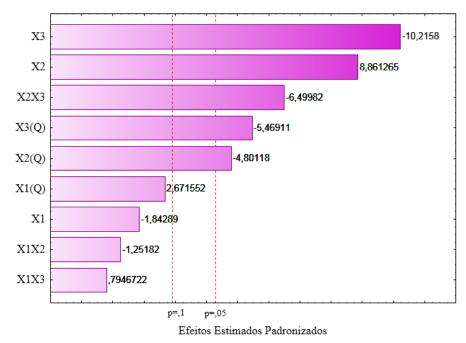
 $R^2 = 86,162$ 

SQ = soma dos quadrados, GL = grau de liberdade, Q.M = média quadrática.

Os valores numéricos estimados para p são inferiores ao limite de 0,05 (5%) estabelecido para  $\alpha$  e pela análise do teste F, onde se rejeita a hipótese nula para os

efeitos, as variáveis isoladas  $X_2$ ,  $X_2^2$ ,  $X_3$ ,  $X_3^2$  e a interação entre elas  $X_2X_3$  apresentam nestes casos  $F_{CALC} > F_{TAB}$ .

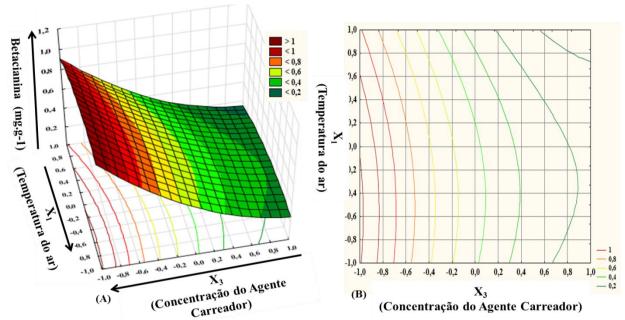
O gráfico de barras (diagrama de pareto) confirma a maior significância dos efeitos das variáveis lineares e quadráticas para vazão e concentração do agente carreador, bem como para a interação entre elas, indicada anteriormente conforme ilustra a Figura 4.13.



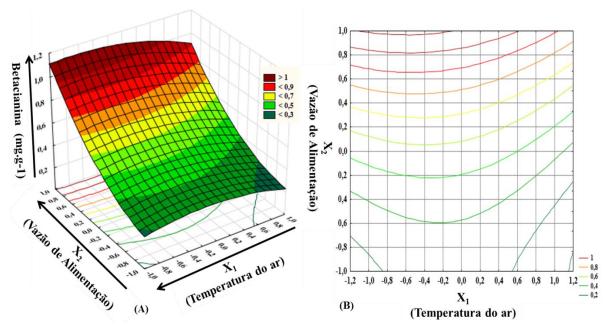
**Figura 4.13** – Diagrama de Pareto para a resposta teor de betacianina

Os efeitos estatisticamente significativos para a variável resposta teor de betacianina estão à direita da reta vertical indicativa do limite da hipótese, essa análise mostra os efeitos estimados divididos pelos erros padrão correspondentes.

As Figuras 4.14 e 4.15 mostram a superfície de resposta gerada através do modelo proposto. Da análise de variância mostrado na Tabela 4.12, têm-se que as variáveis significativas que influenciaram o teor de betacianina foram vazão de alimentação  $(X_2)$  e a concentração do agente carreador  $(X_3)$ . A partir dessa análise os gráficos de superfície de resposta e de curva de contorno foram geradas em função dessas variáveis.



**Figura 4.14** – Curvas Superfície de resposta (A) e curva de contorno (B) para resposta Teor de betacianina,  $X_1$  vs  $X_3$ , para  $X_2 = +1$ , vazão de alimentação 12,5 mL.min<sup>-1</sup>.



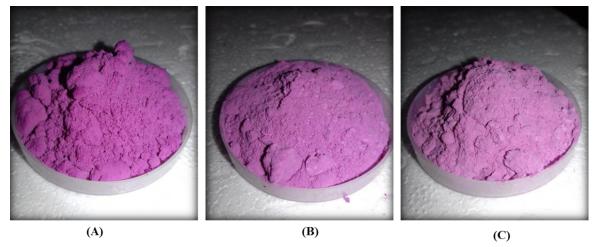
**Figura 4.15** – Curvas Superfície de resposta (A) e curva de contorno (B) para resposta Teor de betacianina,  $X_1$  vs  $X_2$  para  $X_3$  (-1).

A Figura 4.14 mostra a influência da vazão de alimentação. A vazão de alimentação da suspensão apresentou um efeito positivo sobre o teor de betacianina, ou seja, a utilização de vazões mais elevadas no processo de secagem do suco de pitaya por spray dryer resulta em maior teor de betacianina.

O aumento da vazão de alimentação levou a um aumento no conteúdo de betacianina, isso pode ser atribuído pelo contato rápido do material ser seco com a temperatura de aquecimento, este fato gera pós com elevado teor de umidade, com teor de umidade mais elevado o pó tem tendência a aglomerar (Quek *et al.*, 2007). A união das partículas diminui a exposição ao oxigênio, protegendo os pigmentos contra oxidação e degradação.

A Figura 4.15 mostra a influência da concentração do agente carreador, seu efeito como mostrado na Tabela 4.12 foi negativo, o que significa menores concentrações de maltodextrina maior é o teor de betacianina no pó seco por spray dryer. Este resultado é semelhante aos dos Tze *et al.*, (2012), que relatou em seu trabalho com secagem por atomização da pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) um maior teor betacianinas com menor nível de agente carreador.

As betacianina nos pós foram encontradas em maior quantidade em concentrações menores de agente carreador, resultado esperado, já que com o adicionamento da maltodextrina ocorre uma diminuição dos pigmentos do suco. Esse decréscimo de pigmentação também afeta a cor dos pós, este fator pode ser observado na Figura 4.16, que mostra o corante em pó da pitaya obtido nas concentrações utilizadas nos ensaios experimentais.



**Figura 4.16** — Corante em pó da pitaya nas diferentes concentrações de agente carreador: (A) 10%, (B) 20% e (C) 30%.

Foto: Daniela Santana

Nota-se um clareamento de acordo com o aumento na concentração do agente carreador, fato que pode ser confirmado através dos resultados das coordenadas colorimétricas, os resultados são apresentados na Tabela 4.13, onde mostra uma média dos valores obtidos para a análise da cor.

**Tabela 4.13** – Resultado colorimétrico para os pós de pitaya em diferentes concentrações de agente carreador (AC).

Davômetres de ser	Valores para o AC			
Parâmetros da cor	10%	20%	30%	
L*	22,47	25,21	30,75	
a*	25,82	31,97	34,32	
b*	-1,78	-0,23	0,83	
C*	25,88	31,97	34,32	
$\mathrm{H}^\circ$	-3,94(356,06)	-0,41(359,59)	0,38	

## 4.2.4 Análise para a variável resposta atividade de água

A atividade de água é diferente do teor de umidade que mede a disponibilidade de água livre em um sistema alimentar que é responsável por quaisquer reações bioquímicas, enquanto que o teor de umidade representa a composição da água em um sistema alimentar (FAZAELI *et al.*, 2012).

A atividade de água de pós de corante de pitaya variaram de 0,11 a 0,34 (Tabela 4.6), o que indica que este produto pode ser considerado bioquimicamente ou microbiologicamente estáveis, resultados semelhantes foram obtidos por Fazaeli *et al.*, (2012) com suco de amora preta e mostrou valores de atividade de água abaixo, por Lee *et al.*, (2013) também em seu trabalho com pitaya (*Hylocereus polyrhizus*).

Em geral, alimentos com aw <0,6 são considerados microbiologicamente estáveis e sem que ocorra deterioração, que é induzida através de reações químicas ocasionada por microorganismo (Quek *et al.*, 2007). Uma elevada atividade de água indica mais água livre disponível para reações bioquímicas ou microbiológicos e, portanto, é um índice importante para o produto em pó, uma vez que determina o prazo de validade do produto (SANTHALAKSHIMI *et al.*, 2015).

Os resultados das análises estatísticas para a atividade de água, efeitos, coeficiente de regressão associados com seus erros respectivamente, aplicados aos dados experimentais dos pós obtidos na secagem do suco de pitaya, são apresentados na Tabela 4.14.

Analisando os dados, verifica-se que as variáveis individuais, Temperatura do ar de entrada  $-X_1$  e Vazão de alimentação  $-X_2$ , apresentaram efeitos estatisticamente significativos sobre o rendimento do processo, em um nível de 95% de confiança ( $p \le 0.05$ ) para a Vazão de alimentação e um nível de 90% de confiança ( $p \le 0.10$ ) para a Temperatura do ar.

Tabela 4.14 - Efeito estimado e coeficientes de regressão para atividade de água.

Fatores	Efeitos±Erro	Coeficientes de regressão±Erro
$X_1$	-0,0575±0,0169	-0,0287±0,0084
$X_1^2$	$0,0137\pm0,0124$	$-0.0137\pm0.0124$
$\mathbf{X}_2$	$0,1566\pm0,0169$	$0,0783\pm0,0084$
${ m X_2}^2$	$-0.0301\pm0.0124$	$0,0301\pm0,0124$
$X_3$	-0,0175±0,0169	$-0.0087\pm0.0084$
$X_3^2$	$-0,0149\pm0,0124$	$-0.0149\pm0.0124$
$X_1X_2$	$-0,0286\pm0,0239$	-0,0143±0,0119
$X_1X_3$	$0,0066\pm0,0239$	0,0033±0,0119
$X_3X_2$	$0,0472\pm0,0239$	0,0236±0,0119

A temperatura apresentou um efeito negativo sobre a resposta atividade de água, já a vazão de entrada apresentou um efeito positivo sobre a atividade de água, significa que com vazões mais elevadas o pó apresenta uma atividade alta.

A análise de variância é apresentada na Tabela 4.15, através dos valores observados pode se confirmar que a variável independente linear, vazão de alimentação -  $X_2(L)$  e a Temperatura -  $X_1$  foram estatisticamente significativos.

Tabela 4.15 – Análise de variância para a resposta atividade de água

Efeito	SQ	GL	QM	F <sub>CALC</sub>	F <sub>TAB</sub>	p
$\overline{\mathbf{X}_1}$	0,0066	1	0,0066	11,5839	8,53	0,0765
$X_1^2$	0,0006	1	0,0006	1,2196	18,51	0,3845
$\mathbf{X_2}$	0,0490	1	0,0490	85,8746	18,51	0,0114
$X_2^2$	0,0033	1	0,0033	5,8795	18,51	0,1361
$X_3$	0,0006	1	0,0006	1,0720	18,51	0,4092
$X_3^2$	0,0008	1	0,0008	1,4516	18,51	0,3514
$X_1X_2$	0,0008	1	0,0008	1,4366	18,51	0,3534
$X_1X_3$	0,0000	1	0,0000	0,0762	18,51	0,8083
$X_3X_2$	0,0022	1	0,0022	3,8993	18,51	0,1869
Falta de ajuste	0,0037	3	0,0012	2,1906	19,16	0,3286
Erro puro	0,0011	2	0,0005			
Total SS	0,0693	14				

 $R^2 = 0.92934$ 

SQ = soma dos quadrados, GL = grau de liberdade, Q.M = média quadrática.

O valor numérico estimado para o fator p são inferiores aos limites de 0,05 (5%) e 0,10 (10%) estabelecidos para  $\alpha$  e pela análise do teste F, onde se rejeita a hipótese

nula para os efeitos das variáveis isoladas, onde a Vazão -  $X_2$  e  $X_1$  apresentam nestes casos  $F_{CALC} > F_{TAB}$ .

O Diagrama de Pareto (Figura 4.17) confirma a significância do efeito da variável  $X_1$  e  $X_2$ , Temperatura e vazão como indicadas anteriormente.

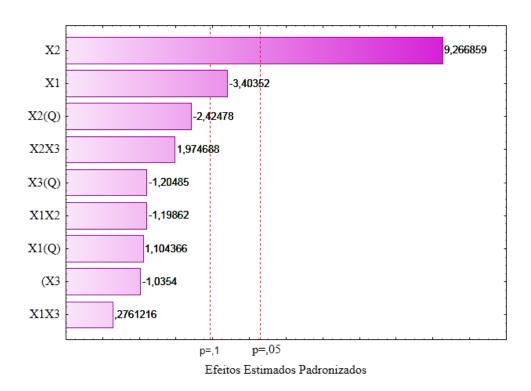
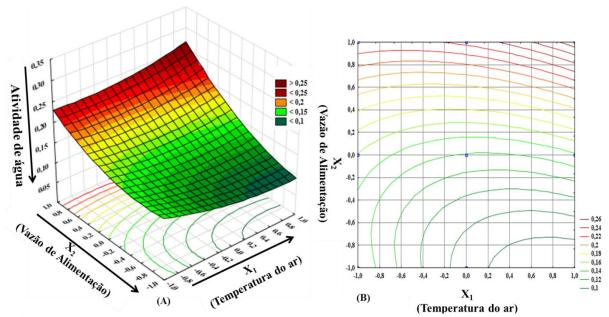
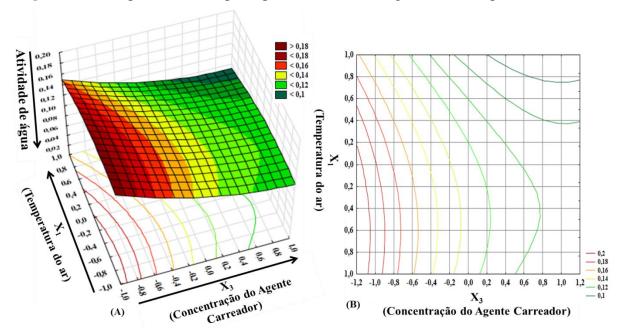


Figura 4.17 – Diagrama de Pareto para o parâmetro atividade de água.

As Figuras 4.18 e 4.19 mostram a superfície de resposta gerada através do modelo proposto. Na análise de variância mostrado na Tabela 4.15, têm-se que as variáveis significativas que influenciaram a atividade de água dos pós foram, temperatura do ar  $(X_1)$  e a vazão de alimentação  $(X_2)$ . Os gráficos foram gerados em função dessas variáveis estatisticamente significativas.



**Figura 4.18** – Superfícies de resposta para a atividade de água:  $X_2$  vs  $X_3$ , para  $X_1$  (+1).



**Figura 4.19** – Superfícies de resposta para a atividade de água:  $X_1$  vs  $X_3$ , para  $X_2$  (-1).

A Figura 4.18 mostra a influência da temperatura, como esta variável de entrada influenciou negativamente na resposta atividade de água, o interessante é mostrá-la considerando o nível de temperatura no seu nível mais alto (+1) que mostrará que quanto maior a temperatura menor será a atividade de água presente no material. Com relação à Figura 4.19, mostra a interferência da velocidade da vazão, sendo que esta influenciou positivamente, como o objetivo é possuir menor atividade de água, a Figura 4.19 relaciona a atividade com o menor nível (-1) de vazão, desse jeito podemos observar um menor valor para os valores de atividade de água.

SILVA *et al.*, (2014) estudando a influencia das condições de processo por spray drying de polpa de Umbum e FAZAELI *et al.*, (1012) com o estudo o efeito das condições de secagem por spray drying do suco de amora preta, observaram também assim como nesse estudo que a temperatura do ar de secagem afeta negativamente a atividade de água, seu aumento a uma redução de atividade de água

### 4.2.5 Proposta para os Modelos Matemáticos

Os modelos matemáticos propostos para as respostas rendimento do pó (R), Teor de umidade final do pó (U), Teor de Betacianina (BC) e atividade de água (a<sub>w</sub>) podem ser observados na Tabela 4.16.

Os modelos foram criados de forma codificada, onde as variáveis codificadas estão relacionadas com as variáveis originais (T – Temperatura, V- Vazão e AC – Agente Carreador) de acordo as Equações (4.1), (4.2) e (4.3).

$$X_1 = \frac{T - 120}{10} \tag{4.1}$$

$$X_2 = \frac{V - 8,34}{4,165} \tag{4.2}$$

$$X_3 = \frac{AC - 20}{10} \tag{4.3}$$

**Tabela 4.16.** Modelos matemáticos para cada variável de resposta em função das variáveis de entrada codificadas

Variáveis	$\mathbb{R}^2$	Modelo	
R	0,9785	$\mathbf{R} = 42,8929 + 9,0731X_1 - 42,1060 X_2 + 8,3767 X_3 + 1,8407 X_1^2 - 2,1567 X_2^2 + 4,2792X_3^2 + 0,6758 X_1 X_2 + 3,1166 X_1 X_3 - 3,1789 X_2 X_3$	(4.4)
U	0,8684	$\mathbf{U} = 4,1212 + 0,1558X_1 + 0,6716X_2 - 2,3775X_3 - 0,1027X_1^2 + 0,3493X_2^2 - 0,3968X_3^2 - 0,1136X_1X_2 - 0,5451X_1X_3 - 0,6227X_2X_3$	(4.5)
ВС	0,8614	$\mathbf{BC} = 0.3415 - 0.0769X_1 + 0.3701X_2 - 0.4267X_3 - 0.0821X_1^2 - 0.1476X_2^2 - 0.1681X_3^2 - 0.0739X_1X_2 + 0.0469X_1X_3 - 0.3840X_2X_3$	(4.6)
$\mathbf{a}_{\mathrm{w}}$	0,9293	$\mathbf{a} = 0,2025 - 0,0575X_1 + 0,1516 X_2 - 0,0175 X_3 + 0,0137X_1^2$ $-0,0301X_2^2 - 0,0149X_3^2 - 0,0286X_1X_2 + 0,0066X_1X_3 + 0,0472X_2X_3$	(4.7)

**R**: rendimento de coleta do corante em pó (%); **U**: teor de umidade do corante em pó (gH<sub>2</sub>O/100 g sólidos secos); **BC**: teor de betacianina no corante em pó;  $\mathbf{a}_{\mathbf{w}}$ : atividade de água,  $\mathbf{R}^2$ : coeficiente de determinação.

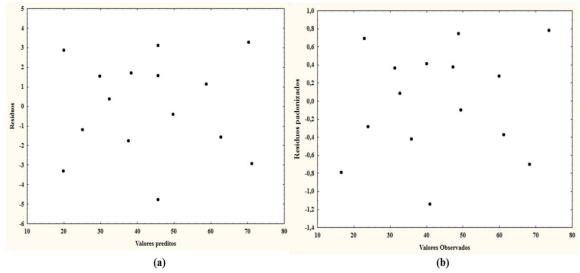
Os modelos propostos para as variáveis de resposta rendimento, umidade, teor de betacianina do pó e atividade de água apresentaram coeficientes de determinação (R²) de 0,9785, 0,8684, 0,8614 e 0,9293 indicando que estes modelos são capazes de reproduzir aproximadamente 97,85%, 86,84%, 86,16 e 92,93% das variabilidades experimentais, respectivamente.

### 4.2.6 Avaliação dos Modelos Matemáticos

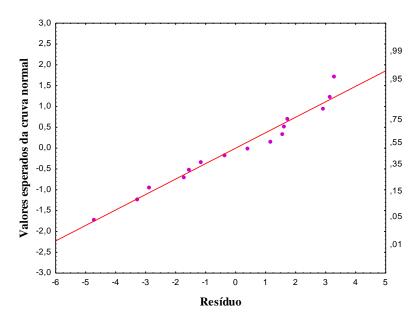
A avaliação dos modelos propostos precisa satisfazer as condições dos erros de ajustamento, para que eles sejam independentes e normalmente distribuídos garantindo assim que o modelo seja confiável ou preditivo. Essa verificação pode ser feita através da análise dos resíduos, que é um conjunto de técnicas utilizadas para investigar a adequação de um modelo de regressão com base nos resíduos, sendo o resíduo a diferença entre a variável resposta observada e a variável resposta estimada pelo Software Statistica, para a mesma condição experimental. Para os modelos gerados foram construídos os gráficos de resíduos versos os valores preditos e os gráficos dos resíduos padronizados versos os valores observados experimentalmente, podendo ser observados nas Figuras 20, 22, 24 e 26, também são mostradas as distribuições dos resíduos sobre a reta que indica a normalidade (Figuras 21, 23, 25 e 27). Os resíduos padronizados foram obtidos de acordo com a seguinte Equação 4.8:

$$residuo_{Padronizado} = \frac{residuo}{\sqrt{QMR}}$$
 (4.8)

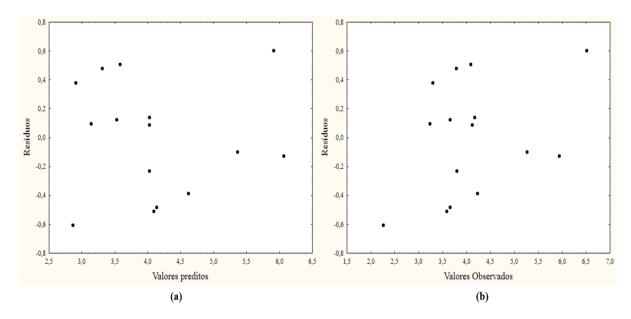
Sendo QMR uma estimativa da variância obtido na ANOVA (Tabelas 09, 11, 13 e 15).



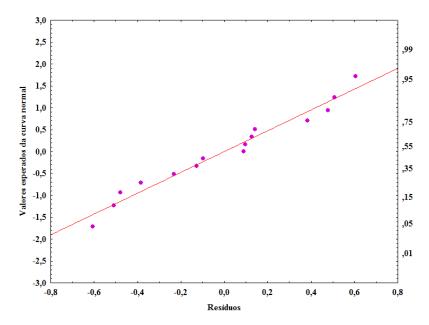
**Figura 4.20** – Distribuição dos resíduos (a) e resíduos padronizados em função dos valores observados experimentalmente (b) para a variável rendimento.



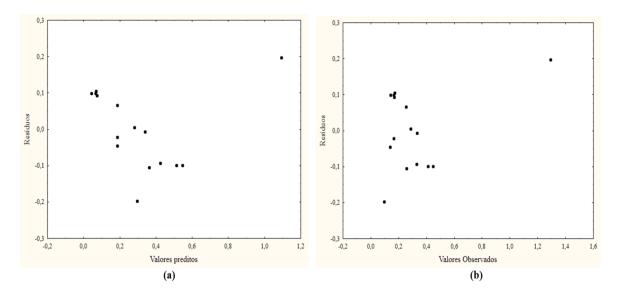
**Figura 4.21** – Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade da resposta rendimento do pó obtido.



**Figura 4.22** – Distribuição dos resíduos (a) e resíduos padronizados em função dos valores experimentais (b) para a variável resposta umidade.



**Figura 4.23** – Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade para a resposta teor de umidade.



**Figura 4.24** – Distribuição dos resíduos (a) e resíduos padronizados em função dos valores observados experimentalmente (b) para a variável resposta Betacianina.

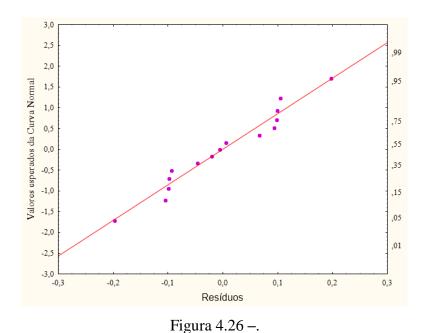
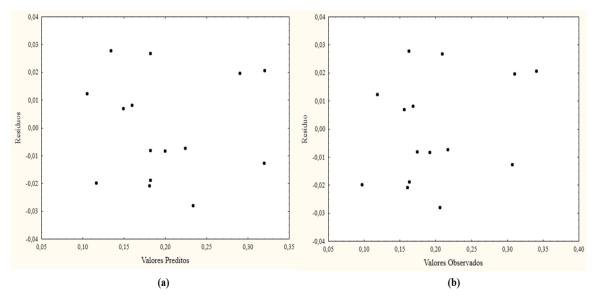
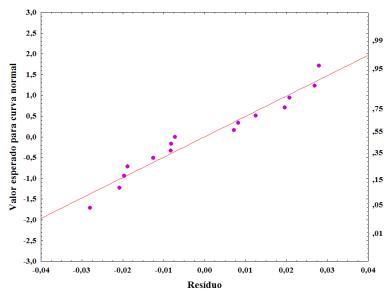


Figura 4.25 – Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade.



**Figura 4.26** – Distribuição dos resíduos (a) e resíduos padronizados em função dos valores observados experimentalmente (b) para a variável resposta Atividade de Água.



**Figura 4.27** – Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade da Atividade de Água.

Conforme (MONTGOMERY, 2002) para um bom resultado os resíduos devem se apresentar independentes, ou seja, não há formação tendenciosa na formação dos mesmos e devem ser aleatórios. De acordo com os gráficos ilustrados nas Figuras 20, 22, 24 e 26, demonstraram que os resíduos são independentes e apresentam uma distribuição aleatória, podendo então se considerar que os modelos propostos apresentam uma boa qualidade aos valores experimentais.

Os gráficos da normalidade em relação aos resíduos apresentados mostram que os resíduos apresentam uma distribuição de probabilidade normal, não havendo pontos muitos distantes da reta, assim não há de ausência de normalidade dos resíduos, podendo então considerar que as pressuposições dos modelos para as variáveis respostas estudadas estão satisfeitas, indicando um bom ajuste dos dados experimentais.

### 4.2.7 Otimização das variáveis respostas pela Função Desejabilidade.

A função de desejabilidade foi utilizada para a otimização simultânea do processo de secagem por spray dryer, otimizando as variáveis: rendimento do processo (R), umidade (U), teor de betacianina (BC) e atividade da água (aw). Esta função realizada a parir dos modelos estatísticos propostos por Derringer e Suich, (1980).

Para atender aos requisitos determinados, as respostas rendimento e o teor de betacianina foram maximizadas e a umidade assim como a atividade de água foram minimizadas conforme descrito na Seção 3.3.2 A Tabela 4.17 mostra os valores estabelecidos no software Statistica TM 10.0 para à otimização do processo de secagem

em spray dryer. Nela são especificados os valores numéricos para o limite mínimo (Baixo), o valor mediano (Médio) e o limite superior (Alto) como também os valores dos expoentes s e t (item 2.10.3) que determinam a importância da função para encontrar o valor médio desejado.

**Tabela 4.17**. Parâmetros utilizados na otimização das respostas do processo da secagem em spray dryer.

Valorees utilizados durante	Variáveis respostas			
a otimização	R(%)	$U(g 100 g^{-1}, b.s)$	$BC(mg.g^{-1})$	a <sub>w</sub> (-)
Baixo	16,47(0)	2.24(1)	0,0973(0)	0.09(1)
Médio	45,00(1)	4.38(1)	0,6930(1)	0.21(1)
Alto	73.52(1)	6.51(0)	1,289(1)	0.34(0)
S	1	10	1	10
t	10	1	10	1

(0): Valores considerado não aceitáveis; (1): Valores considerados desejados.

A Figura 4.28 representa o digrama da Função Desejabilidade para a descrição das condições otimizadas na secagem em spray dryer para o suco da pitaya, dentro das faixas de valores estabelecidas nos ensaios experimentais.

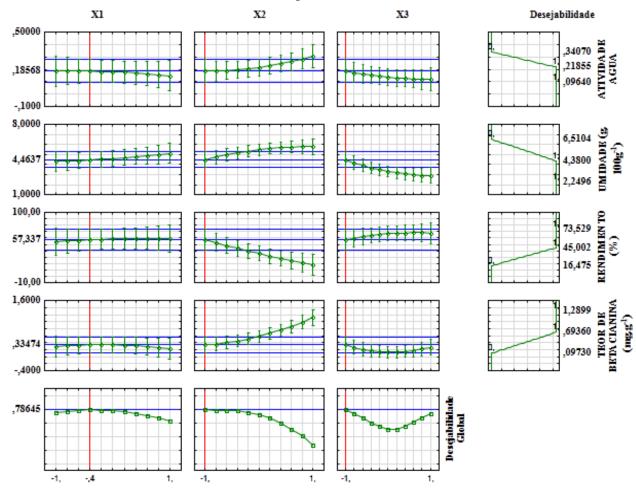


Figura 4.28 – Perfis para os valores preditos e a função desejabilidade

Na Figura 4.28 podemos observar curvas em cada um dos perfis estudados (Teor de betacianina, Rendimento, Umidade e Atividade de água). As curvas mostram como as respostas variam com cada fator, mantido fixos os níveis dos outros fatores. As inclinações fornecem uma ideia da margem de manobra que existe em torno das condições de contorno (BARROS et al., 2001).

Analisando o fator  $X_1$  (variável de entrada temperatura do ar de secagem) no gráfico de desejabilidade, observa-se que mostrou leve ou quase nenhuma inclinação entre as respostas avaliadas, o que significa que este fator pode variar numa faixa razoável sem afetar a desejabilidade global.

O fator  $X_2$  (variável de entrada, vazão de alimentação) foi o fator que apresentou as inclinações mais pronunciadas, o que mostra que qualquer alteração nesta variável provocará uma queda na desejabilidade global, com isso as mudanças neste fator deve ser mantidas sob controle. O fator  $X_3$  (variável de entrada, concentração do agente carreador) foi o segundo fator que mostrou interferir nas respostas, apresentando alterações nas curvas em quase todas as respostas.

Na ultima linha da função desejabilidade, temos as condições máximas de desejabilidade global, tendo seus valores sinalizados através das linhas tracejadas verticais (em vermelho), é obtida para os três fatores  $(X_1, X_2 \ e \ X_3)$ .

Por meio da análise das curvas da função desejabilidade (Figura 4.28) pode se verificar que as variáveis, vazão de alimentação e concentração de agente carreador, foram determinantes para as respostas estudadas.

A Função Desejabilidade Global (D), para a secagem em spray dryer do suco da pitaya, possui um valor otimizado em 0,78645; observado na última linha da função (Figura 4.28), que de acordo com a classificação de Akhanazarova e Kafarov (1982) (Tabela 2.14), considera-se essa resposta aceitável e boa.

Para as condições estabelecidas como ótimas (patamar de desejabilidade 1) à obtenção do pó de suco da pitaya para a razão rendimento dentro do domínio experimental avaliado, observa-se que, ficou acima de 45% para a o rendimento, abaixo de 0,69 (mg.g<sup>-1</sup>) para betacianina, acima de 2 (g 100 g<sup>-1</sup>, db) para umidade e acima de 0,09 para atividade de água.

Portanto, de acordo com o gráfico de desejabilidade global, a condição ótima de secagem do suco de pitaya em spray dryer foi obtida com  $X_1 = -0.4$ ;  $X_2 = -1$  e  $X_3 = -1$ , ou seja, o valor ótimo da Função Desejabilidade ocorre quando T (°C) (temperatura do ar de secagem) é deslocada para próximo do nível médio (116 °C), V (vazão de

alimentação) para o mínimo (4,17 mL.min<sup>-1</sup>) e agente carreador para o mínimo (10%), obtendo-se assim: 57,337 % para o Rendimento.; 4,4637 (g 100 g<sup>-1</sup>, db) para a umidade, 0,3347 (mg.g<sup>-1</sup>) para betacianina e 0,1856 para a atividade de água.

### 4.2.7.1 Validação dos Modelos Obtidos.

Para validação dos modelos obtidos no planejamento experimental, foi realizado o ensaio nas condições ótimas escolhidas para: temperatura do ar de entrada de 116°C, vazão de alimentação de 4,17 mL.min-1 e 10% agente carreador. Os resultados experimentais, bem como os valores preditos pelo gráfico da Figura 4.28 estão apresentados na Tabela 4.18. Os resultados foram muitos próximos aos indicados pela função desejabilidade.

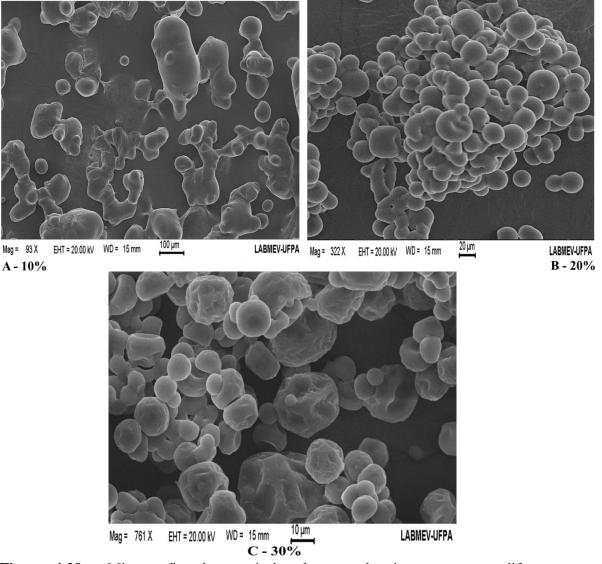
**Tabela 4.18**. Valores experimentais e preditos para as análises realizadas no pó produzido na condição selecionada pelo planejamento experimental.

Análise	Valor experimental	Valor predito
Rendimento (%)	57,99	57,34
Umidade (g 100 g <sup>-1</sup> , b.s)	4,76	4,46
Teor de betacianina(mg.g <sup>-1</sup> )	0,3402	0,3347
Atividade de água	0,19	0,185

### 4.2.8 Morfologia das partículas nas diferentes condições de secagem.

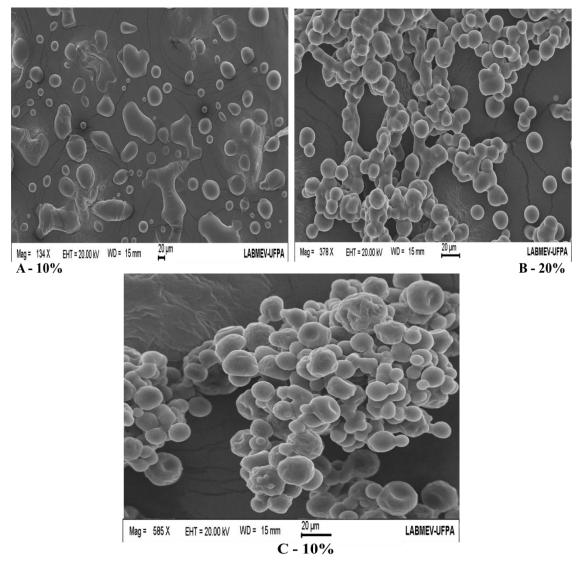
A análise de morfologia foi realizada para as partículas produzidas com diferentes concentrações de maltodextrina e diferentes temperaturas do ar de secagem. De um modo geral as Figuras 4.29, 4.30 e 4.31 exibem estrutura morfológica dos pós do suco da pitaya obtidos por secagem em spray drying, de partículas esféricas e enrugadas.

As imagens apresentadas na Figura 4.29 correspondem às partículas produzidas com temperatura do ar de 110°C, utilizando diferentes concentrações de Agente Carreador (AC). Na Figura 4.29 (a e b) as estruturas das partículas para concentração de 10% e 20% de agente carreador apresentam uma estrutura mais aglomerada, essa aglomeração deve-se ligação do material seco com o material encapsulante, no caso a maltodextrina. Tze *et al.*, (2012) relataram o mesmo comportamento para o pó de pitaya pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) seco utilizando uma concentração de 20% de maltodextrina dextrina com material encapsulante . Para o pó seco a 110°C com concentração de agente carreador 30% podemos observar uma melhor formação da estrutura, apresentado partículas enrugadas (em maioria) e lisas.



**Figura 4.29** – Micrografias das partículas do suco de pitaya secas em diferentes concentrações de AC (A) - 10%; (B)- 20% e (C) - 30% à temperatura de 110°C.

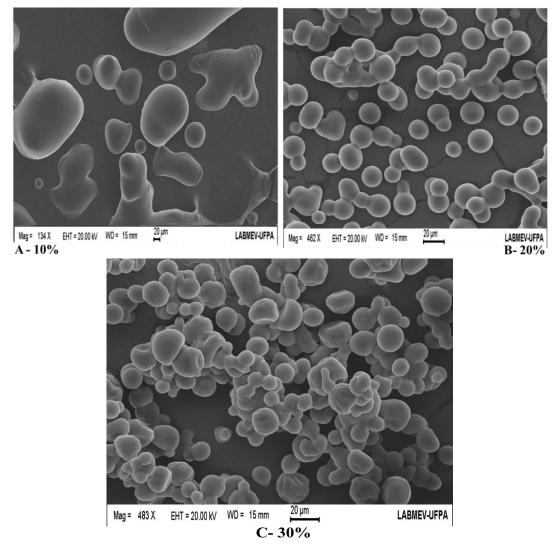
As imagens apresentadas na Figura 4.30 correspondem às partículas produzidas com temperatura do ar de 120°C, utilizando diferentes concentrações de maltodextrina. Para a temperatura de 120°C (Figura 4.30), as partículas apresentaram superfícies aglomeradas (para 10 e 20% de agente carreador) e mais rugosas e em apresentando algumas depressões (Figura 4.30 C), assim como para a temperatura de 110°C (Figura 4.29 C). Também apresentou partículas com superfícies lisas. De acordo com Thies e Vilstrup, (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.



**Figura 4.30** – Micrografias das partículas do suco de pitaya secas em diferentes concentrações de AC (a) - 10%; (b)- 20% e (c) - 30% à temperatura de 120°C.

A Figura 4.31 corresponde às partículas produzidas com temperatura do ar de 130°C, utilizando diferentes concentrações de maltodextrina.

Para temperatura mais elevada utilizada na secagem, 130°C (Figura 4.31), as superfícies das partículas exibiram uma forma predominante lisa comparando com as outras temperaturas avaliadas, 110°C e 120°C, indicando que a elevação da temperatura favorece a formação de partículas com superfícies lisas, esta característica segundo Tonon, (2009) melhora o escoamento do material. A Figura 4.31 também mostrou, que ao utilizar uma temperatura mais elevada, as partículas não apresentaram uma aglomeração igual a apresentada para as temperaturas mais baixas, quando utilizado as concentrações de 10e 20 % de agente carreador



**Figura 4.31** – Micrografias das partículas do suco de pitaya secas em diferentes concentrações de AC (a) - 10%; (b)- 20% e (c) - 30% à temperatura de 130°C.

No estudo com a produção de partículas de leite em pó em spray dryer, Nijdam e Langrish, (2006) relataram a formação de partículas mais rígidas em temperaturas mais altas. 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. Esta forma foi observada de maneira mais acentuada para as partículas obtidas a temperatura de estudo de 110°C. Em relação à concentração do agente carreador (maltodextrina 20DE) quando foram utilizadas concentrações menores e com temperatura mais baixa, no caso 10% de agente carreador e 110°C para a

temperatura de entrada (Figura 4.29A), as superfícies mostraram partículas de formas irregulares não esféricas, e para esta mesma concentração só que para uma temperatura maior, de 130°C, as partículas apresentaram micrografias com menor irregularidade e a tendendo a formação de uma estrutura esférica e lisa.

Trabalhando com a concentração de 20% de agente carreador os pós apresentaram forma esférica e lisa, encontrando-se bem aglomeradas, conforme o aumento da temperatura as partículas exibiam uma diminuição nessa aglomeração das partículas.

As partículas com conteúdo de maltodextrina 30% exibiram uma estrutura rugosa quando se utilizou a menor temperatura (110°C), com o aumento da temperatura pode ser observado o aparecimento de partículas com a forma lisa e com maiores tamanhos.

# 4.3 – CARACTERIZAÇÕES DO CORANTE EM PÓ DA PITAYA VERMELHA OBTIDO NA CONDIÇÃO ÓTIMA DE SECAGEM

A produção do alimento em pó faz com que ele apresente diferentes propriedades físicas como: densidade aparente e de partículas, porosidade, solubilidade, molhabilidade, dispersibilidade, entre outras. O conhecimento dessas propriedades se faz necessário, sendo que a caracterização destes materiais ajuda a definir os parâmetros do processo de sua produção e os fenômenos que influenciam no seu comportamento (TEUNOU *et al.*, 1999; VISSOTO *et al.*, 2006).

# 4.3.1 Densidade aparente, densidade compactada, densidade da partícula, porosidade da partícula, fluidez do pó, Poder coesivo (razão de Hausner), hogroscopicidade e molhabilidade.

Os resultados destas caracterizações do pó de pitaya estão apresentados na Tabela 4.19.

A análise da densidade aparente de um pó é importante, pois ela esta ligada a sua característica de pegajosidade. Segundo Goula & Adamopoulos, (2008) a natureza mais pegajosa de um pó está associada a uma alta densidade aparente, pois as partículas que tendem a ficar juntas deixam menos interespaços entre elas e, consequentemente, resultam em menor volume.

**Tabela 4.19**. Propriedades físicas do corante em pó de pitaya.

Propriedades (unidade)	Valor médio ± erro padrão da média	
Densidade Aparente (g/ml)	0,249±0,02	
Densidade Compactada (g/ml)	$0.377 \pm 0.05$	
Densidade da partícula (g/ml)	$2,524\pm0,01$	
Porosidade (%)	85,06±0,12	
Solubilidade em Pó (%)	84,35±0,78	
Fluidez do pó (%)	33,95±0,49	
Poder Coesivo (Razão de Hauser)	$1,51\pm0,04$	
Higroscopicidade (%)	$11,87\pm0,28$	
Tempo de molhamento (min)	$3,7\pm0,35$	

O valor da densidade aparente também mostra a porosidade interna das partículas, quanto mais "compacta" for uma partícula, maior a densidade aparente (menor porosidade interna) (SAMBORSKA *et al.*, 2015). Quanto mais pesado o material, mais facilmente este se acomoda nos espaços entre as partículas, ocupando menos espaço e resultando em valores mais altos de densidade aparente e, além disso, a densidade aparente leva em conta todos os espaços da partícula (FERREIRA *et al.*, 2012; TONON *et. al.*, 2013; SANTHALAKSHMY *et al.*, 2015).

O corante de pitaya apresentou uma densidade aparente com um valor médio de (ρB) 0,249±0,02 g.ml<sup>-1</sup> obtido na condição ótima de 116°C a uma concentração de maltodextrina (20 DE) de 10% (m/v), apresentando uma umidade de 4,76 (g.100 g<sup>-1</sup>, b.s.). Lee *et al.*, (2013) que também estudou a espécie *Hylocereus costaricense* obteve um valor médio para a densidade aparente de 0,380±0,02 g.ml<sup>-1</sup> trabalhando com uma maior concentração de agente carreador 30% (m/v) e temperatura (120°C), apresentou uma umidade de 5,3 (g.100 g<sup>-1</sup>). O fato para o valor da densidade aparente neste estudo ser menor quando comparado a outro com o mesmo fruto pode ser atribuído a menor concentração de agente carreador, pois segundo Janiszewska e Witrowa-Rajchert, (2007) descobriram que quanto maior a concentração inicial da solução seca, maiores os valores da densidade aparente dos pós. Cai e Corke (2000) trabalhando com pigmentos de betaciânicos secos por atomização, relatou que com o aumento das concentrações de maltodextrina, consequentemente um aumento no teor de sólidos, ocorreu um aumento no valor da densidade aparente.

No estudo com o suco de jamun, Santhalakshmy *et al.*, 2015 também se utilizou maltodextrina (20 DE) como agente carreador para a obtenção do pó por atomização, com concentrações que variaram de 15 a 30% (m/v) e temperatura variando de 140 – 170°C, obteve um teor de umidade variando entre 3.22 ± 0.09 a 4.18±0.09% e uma

densidade aparente variando de  $0.26 \pm 0.03$  a  $0.29 \pm 0.04$  g.mL<sup>-1</sup>, valores um poucos maiores do que o encontrado neste trabalho. O resultado apresentado neste trabalho está coerente com os relatados na literatura, o corante em pó de pitaya obtido em uma temperatura considerada mais baixa quando se comparada aos artigos citados e em menor concentração de agente carreador, apresentou menor umidade e menor densidade aparente.

Em relação à densidade compactada e da partícula, o corante de pitaya apresentou os seguintes valores médios de 0,377±0,05 e 2,524±0,01 g.mL<sup>-1</sup> respectivamente. De acordo com Goula *et. al.*, (2004), A densidade compactada sempre é maior que a densidade a aparente, uma vez que a ação de agitação tende a minimizar os interespaços entre as partículas e força o pó a ocupar volumes menores, sendo assim, o resultado obtido está de acordo com o esperado.

A porosidade é uma propriedade importante no caso de microcápsulas onde o material encapsulado é susceptível a reações de oxidação. O maior número de espaços vazios entre as partículas implica a presença de maior quantidade de oxigênio disponível para as reações de degradação, levando a uma perda mais rápida do composto a ser protegido (TONON *et. al.*, 2010), no caso para o corante em pó da pitaya o composto a ser protegido é o pigmento betaciânico. A porosidade obtida neste estudo com corante de pitaya vermelha apresentou um valor médio de 85,06±0,12%. Tonon *et. al.*, (2010) com o pó de açaí seco utilizando também a maltodextrina (20 DE) obteve uma porosidade de 75,49 ± 1,07%. Valente (2017) estudando as propriedades físicas do pó de açaí obtido por atomização utilizando maltodextrina (20 DE) apresentou um valor médio para a porosidade de 82,24 ± 0,6120 %. A porosidade do corante rico em betacianinas mostrou-se maior quando comparada com o pigmento de antocianina. Porém à também de se levar em conta outras condições de atomização, como a temperatura utilizada e a vazão de alimentação, que também influenciam espaços entre as partículas.

A solubilidade é um dos parâmetros utilizados para verificar a capacidade do pó para manter-se em mistura homogênea com a água, ou seja, a estabilidade da mistura, que frequentemente não constitui uma solução, no sentido estrito da palavra, mas sim uma emulsão e/ou suspensão, cujo aumento da estabilidade é comumente referido como "solubilização" (MAIA e GOLGHER, 1983; VISSOTTO *et. al.*, 2006). A solubilidade do corante em pó de pitaya apresentou um valor médio de 84,35±0,78%, mostrando que as partículas obtidas apresentam uma boa solubilidade. Tonon *et. al.*, (2013) obteve um

valor médio para a solubilidade com maltodextrina (20DE), de 96,12  $\pm$  2,27%. Santhalakshmy *et al.*, 2015 trabalhando com o suco de jamun seco por atomização utilizando maltodextrina (20DE) á uma temperatura de 140 °C obteve para a solubilidade um valor médio de 87,67  $\pm$  0,58%.

A fluidez é uma propriedade importante para partículas secas e foi expressa como o índice Carr (IC). O maior valor do índice Carr indica má fluidez. O poder coesivo é determinado pela razão de razão de Hausner (RH), a coesão dos pós determina suas propriedades de consistência e fluxo - quanto menor a coesão, melhor a fluidez dos pós (DOMIAN e POSYTEK, 2005; SANTHALAKSHMY et al., 2015). A obtenção desses dados fornece um resultado indireto da facilidade do pó em escoar, uma vez que, quanto mais esférica é uma partícula, menores serão os espaços de ar dentro das misturas de pós, facilitando assim o seu rolamento e consequentemente seu escoamento (WELLS, 2005; VALENTE, 2017). Os resultados para o corante de pitaya em pó foram, um valor médio de 33,95 ± 0,49 % (Fluidez) e 1,51 ± 0,04 (Poder coesivo), de acordo com a classificação apresentada na Tabela 3.4 no item 3.5.3 capitulo 2, que mostra a classificação da fluidez baseada no índice de Carr e para o poder coesivo na Tabela 3.5 no item 3.5.4, o produto obtido apresentou uma fluidez razoável, indicando que quanto menor for o valor do índice de Carr melhor é a fluidez. Quanto à coesividade do pó, o corante de pitaya em pó apresentou também um alto poder coesivo.

A Higroscopicidade dos pós está relacionada à capacidade de absorver a umidade do ambiente (FERREIRA *et al.*, 2014). De acordo com a Tabela 3.6 item 3.57 do capitulo 2, que dispõe da classificação de Gea Niro Research Laboratory (2003), o pó de pitaya obtido é considerado levemente higroscópico, apresentando um valor médio de 11,87±0,28 %.

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. Quando um pó é "despejado" sobre a superfície de um líquido, as etapas que ocorrem são: molhabilidade, que consiste na penetração do líquido para o interior da estrutura do pó devido à capilaridade 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; imersibilidade, que é a imersão das partículas ou de porções do pó no líquido; dispersibilidade, ou seja, a

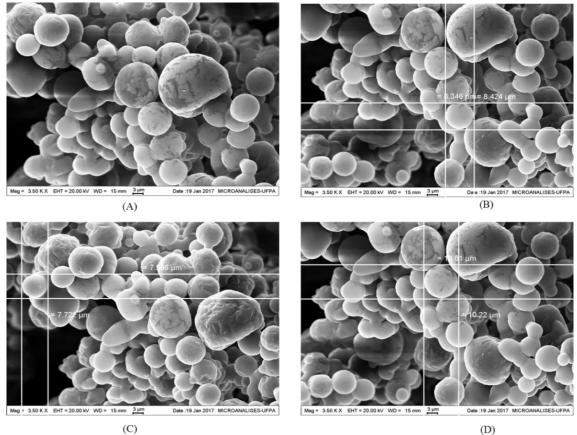
dispersão do pó no líquido; e a solubilidade, que é a dissolução das partículas pelo líquido, desde que estas sejam solúveis (PEÑA, 2003; TONON, 2009).

A Molhabilidade é favorecida quando o material apresenta espaços intersticiais maiores que são gerados por partículas grandes e de formas irregulares, favorecendo assim a penetração da água, Por outro lado, partículas menores são menos porosas, dificultando a penetração do líquido na matriz alimentar, o que resulta em fracas propriedades de reconstituição (VISSOTO *et al.*, 2006; CYNTHIA *et al.*, 2014). Produtos em pó que apresentam baixa molhabilidade tendem a formar grumos durante a adição e mistura com a água (MAIA e GOLGHER, 1983).

O corante em pó da pitaya apresentou um tempo de molhamento de 3,7±0,35min. De acordo com Tononn, (2009) as amostras produzidas com maltodextrina Dextrose equivalente mais elevada, apresentaram uma maior umidade e higroscopicidade, mostrando uma maior aglomeração entre as partículas, pode se atribuir este fato ao seu maior peso. Tononn, (2009) no estudo do pó do açaí obteve um tempo de molhamento de 6,23min utilizando maltodextrina (20DE). O pó da pitaya mostrou um tempo menor para a penetração da água quando comparado com o estudo de açaí.

### 4.3.1 Morfologia da partícula do pó obtido na condição ótima de secagem

As imagens das partículas do corante de pitaya do ponto ótimo de secagem são mostradas na Figura 4.32. A Figura 4.32 (A) representa a imagem das partículas com um aumento de 3.50KX, as imagens das partículas (B, C, D), mostram os tamanhos variados apresentados pelas partículas, foram medidos 30 pontos da mesma amostra, os resultados das medidas encontram-se no Apêndice G (Tabela G<sub>1</sub>). Pode-se observar a presença de micropartículas esféricas, porém com morfologia irregular, apresentando tamanhos diversos, com tamanhos variando de 3,500 a 15,113μm. Lee et al., (2013) obtiveram tamanhos de partículas para o pó de pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) variando entre 3 e 7 μm.



**Figura 4.32** – Micrografias das partículas do pó seco na condição ótima (116°C, 0,25 mL.min<sup>-1</sup> e 10% de agente carreador)

# 4.3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva.

A análise de espectroscopia de energia dispersa (EDS) permite a determinação semi-qualitativa dos elementos. Na Figura 4.33 encontram-se a micrografia e os espectros dos elementos químicos majoritários para o corante em pó de pitaya e na Tabela 4.20 estão sumarizados os teores desses elementos.

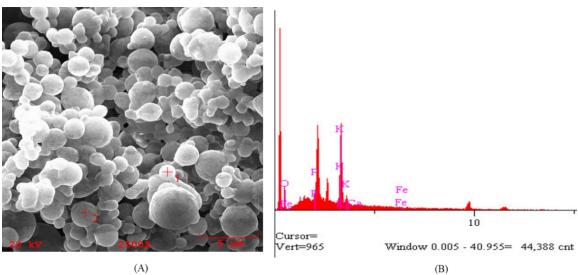


Figura 4.33 – Resultado da imagem (A) e do espectro (B) obtidos por EDS

**Tabela 4.20**. Distribuição Atômica Semi-Qualitativa das Amostras do pó de suco de pitaya obtido por spray dryer.

<b>Elemento</b>	Concentração (wt%)
Ca	1,104
O	54,333
P	4,482
K	38,584
Fe	1,497
	TOTAL=100

A Figura 4.33 e a Tabela 4.20 apresentam uma análise semi-qualitativa dos elementos que compõem o pó do suco de pitaya. Através destas análises podemos observar que o oxigênio (O), é o elemento que aparece em maior porcentagem em massa seguido pelo potássio (K), fósforo (P), Ferro (Fe) e cálcio (Ca).

Os minerais representam de 0,2% a 0,3% do consumo total de todos os nutrientes da alimentação. Eles são tão potentes e tão importantes que sem eles o organismo não seria capaz de utilizar todos os outros componentes alimentares. Esses nutrientes participam de uma infinidade de processos bioquímicos e fisiológicos importantes para a saúde. Os minerais são geralmente agrupados em duas categorias: os macroelementos exigidos em dietas humanas em quantidades superiores a 100 mg e os microelementos necessários em quantidades de miligramas ou menos. Os macroelementos incluem Ca, Mg, P, Na, K e Cl. Os microelementos são Fe, Zn, Cu, Mn, I, Co, Ni, Mo, Cr, F, Se, V, B, Si e alguns outros cujas funções biológicas ainda não foram totalmente reconhecidas (SIKORSKI, 2007).

Minerais ocorrem em alimentos em muitas formas químicas. Eles são absorvidos pelos intestinos como cátions simples, como parte de um grupo aniônico, ou em associações covalentes ou não covalentes com moléculas orgânicas. A forma química de minerais em alimentos influencia fortemente o manejo intestinal e a disponibilidade biológica. Por causa de sua ampla atividade bioquímica muitos desses compostos são intencionalmente usados como agentes funcionais em uma variedade de alimentos (SIKORSKI, 2007). Vizzotto et al., (2016) analisando os macro e micronutrientes da pitaya vermelha de polpa vermelha encontrou em maior proporção a concentração potássio (K), seguido de cálcio (Ca) e magnésio (Mg).

## 4.4 – ESTUDO DA HIGROSCOPIDCIDADE DO PÓ DA PITAYA

Os dados experimentais do conteúdo da umidade de equilíbrio do pó de suco de pitaya obtido por spray dryer e a atividade de água, obtidos nas temperaturas de 20, 30 e 40°C para adsorção e dessorção, correspondente a região de atividade de água entre 0 e 0,9 são apresentados no Apêndice H.

Os parâmetros dos modelos ajustados aos dados experimentais do conteúdo de umidade de equilíbrio do corante de pitaya, obtidos para os processos de adsorção e dessorção, respectivamente, para as diferentes temperaturas e atividades de água, assim como seus respectivos valores dos coeficientes de determinação (R²), desvio médio relativo (D), erro médio estimado (e) e a tendência da distribuição dos resíduos (DR), obtida pela diferença entre o dado experimental e o valor predito pelo modelo em análise são apresentados nas Tabelas 4.21 e 4.22.

Através dos dados obtidos e apresentados nas Tabelas 4.22 e 4.23, observa-se através dos critérios adotados para a avaliação dos modelos o R2, D e (e) os modelos de GAB, BET e Halsey são os que mostraram bons ajustes aos dados experimentais para os processos de adsorção e dessorção do pó de pitaya obtido por spray dryer, apresentaram valores de R2 (coeficiente de determinação) elevados próximos a 1, D (desvio médio relativo) satisfatório com valores abaixo de 10% e os valores do erro médio estimado (e) próximo à zero.

De acordo com Tonon (2009) 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 estudo com corante em pó da pitaya, os dois modelos mencionados apresentaram valores do critério R<sup>2</sup> próximos, porém avaliando desvio médio relativo e o erro médio estimado apresentaram valores diferentes, sendo que para o modelo de GAB apresentaram valores mais próximos ao desejável.

O modelo de GAB para o critério DR foi o que mostrou resíduo totalmente aleatório para todas as temperaturas neste estudo. Sendo assim de acordo com as análises dos resultados o modelo de GAB foi considerado o melhor modelo para predizer a umidade de equilíbrio do corante em pó de pitaya. Os gráficos das isotermas com a comparação dos modelos para todas as temperaturas são mostrados no Apêndice I e os gráficos com a distribuição de resíduos no Apêndice J.

**Tabela 4.21**. Estimativa dos parâmetros para os modelos de equilíbrio higroscópico das do pó da pitaya, obtidos por adsorção.

	Modelos Matemáticos						
Temp	Donômotros	G 1 5					
Temp	Parâmetros	GAB Modificado	BET	Halsey	Oswin		
	Xm	7,56	9,31	-	-		
	K	1,01	-	-	-		
	$C_{G}$	3,15	-	-	-		
	A	-	-	6,35	10,37		
20°C	В	-	-	0,91	0,96		
20	$\frac{C_{\mathrm{B}}}{\mathrm{R}^2}$	-	1,39		-		
	$\mathbb{R}^2$	0,999	0,998	0,999	0,998		
	D(%)	0,225	4,086	1,538	6,348		
	e	0,021	0,602	0,396	1,499		
	DR	Aleatório	Aleatório	Tendencioso	Tendencioso		
	Xm	7,40	9,36	-	-		
	K	1,01		-	-		
	$C_{G}$	1,70		-	-		
	A			4,84	8,60		
30°C	В			0,86	1,03		
30	$C_B$		0,87	-	-		
	$R^2$	0,999	0,998	0,99	0,998		
	D(%)	0,244	4,75	0,609	5,357		
	e	0,066	0,777	0,017	1,092		
	DR	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Aleatório		
	Xm	6,83	10,14	-	-		
	K	1,02	-	-	-		
	$C_G$	1,07	-	-	-		
	A	-	-	3,33	6,56		
$\mathbf{C}$	В	-	-	0,78	1,14		
40°C	$C_B$	-	0,45		-		
	$\mathbb{R}^2$	0,998	0,997	0,998	0,998		
	D(%)	1,232	8,00	0,341	6,704		
	e	0,162	1,33	0,090	1,138		
	DR	Aleatório	Aleatório	Aleatório			

**Tabela 4.22**. Estimativa dos parâmetros para os modelos de equilíbrio higroscópico das do pó da pitaya, obtidos por dessorção.

	шо р	o da pitaya, obt		Matemáticos	
Temp	Parâmetros	GAB Modificado	BET	Halsey	Oswin
	Xm	9,67	9,63		-
	K	0,999			-
	$C_{\mathrm{G}}$	30,14			-
	A			21,37	18,63
$20^{\circ}\mathrm{C}$	В			1,17	0,71
20,	$rac{{\sf C_B}}{{\sf R}^2}$		32,91		-
	$\mathbb{R}^2$	0,998	0,998	0,997	0,994
	D(%)	0,100	0,092	2,13	5,308
	e	0,188	0,214	0,764	1,843
	DR	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Tendencioso
	Xm	8,81	9,15	-	-
	K	1,00	-	-	-
	$C_{\mathrm{G}}$	5,82	-	-	-
	A		-	11,74	14,45
30°C	В		-	1,04	0,81
30	$\frac{\mathrm{C_{B}}}{\mathrm{R}^{2}}$		4,77	-	-
		0,999	0,999	0,999	0,997
	D(%)	0,536	0,216	0,439	4,223
	<u>e</u>	0,004	0,049	0,269	1,260
	DR	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Tendencioso
	Xm	7,45	8,61	-	-
	K	1,01	-	-	-
	$C_{\mathrm{G}}$	4,51	-	-	-
	A		-	7,63	11,39
$\mathbf{c}$	В		-	0,96	0,89
40°(	$C_B$		2,49	-	-
	$\mathbb{R}^2$	0,998	0,997	0,998	0,996
	D(%)	1,56	0,75	0,358	5,943
	e	0,026	0,062	0,427	1,588
	DR	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Tendencioso

Os modelos BET e GAB são baseados no conceito de umidade de monocamada e fornecem o valor do conteúdo de umidade da monocamada do material (Xm), considerado como a umidade segura para alimentos secos durante a preservação, enquanto a maioria dos outros modelos não possui esse parâmetro. O modelo matemático de GAB também permite um entendimento físico da teoria da adsorção.

Através desse modelo é possível uma avaliação da umidade da monocamada (Xm) dos alimentos, devido à sua relação com a estabilidade química e física dos alimentos desidratados (TONON *et al.*, 2009; ANDRADE *et al.*, 2011).

O teor de umidade da monocamada (Xm) indica a quantidade de água que é fortemente adsorvida a locais específicos na superfície dos alimentos e é considerado um valor importante para garantir a estabilidade dos alimentos (TONON *et al.*, 2009).

Verifica-se nas Tabelas 4.21 e 4.22, que os valores da umidade na monocamada (Xm) para o modelo de GAB diminuíram com o aumento da temperatura, tendo valores de (7,5, 7,4, 6,83) para adsorção e (9,67, 8,81, 7,45) para dessorção.

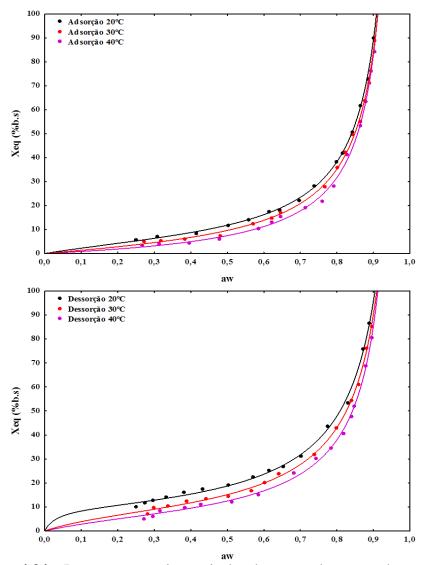
A diminuição no teor de umidade da monocamada com o aumento da temperatura, como observado neste estudo, pode ser devido a uma redução no número total de sítios ativos para a ligação da água, como resultado de mudanças físicas e / ou químicas no produto induzidas pela temperatura (IGLESIAS e CHIRIFE, 1976).

Avaliar como o material se comporta quando exposto a diferentes temperaturas é importante, pois durante o processamento e o armazenamento são expostos a diferentes temperaturas e a atividade de água muda com essas alterações. A temperatura afeta a mobilidade das moléculas de água e o equilíbrio dinâmico entre o vapor e as fases adsorvidas. Em geral, os pesquisadores descobriram que, se a atividade da água é mantida constante, um aumento na temperatura provoca uma diminuição na quantidade de água sorvida. Esta tendência pode ser atribuída à redução do número total de sítios ativos disponíveis para ligação com a molécula de água em virtude das mudanças de ordem física e/ou química (AL-MUHTASEB *et al.*, 2002; GOULA *et al.*, 2008).

As isotermas de sorção, obtidas nas temperaturas determinadas, para o modelo da GAB podem ser observadas na Figura 4.34. Os gráficos das isotermas com a comparação dos modelos para todas as temperaturas são mostrados no Apêndice I e os gráficos com a distribuição de resíduos no Apêndice J.

As curvas obtidas para o corante de pitaya apresentaram isotermas de sorção formato tipo III, de acordo com a classificação de Brunauer (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938). As isotermas de sorção de umidade da maioria dos alimentos são não-lineares, geralmente de forma sigmoidal, e são classificadas como isotermas do Tipo II (AL-MUHTASEB *et al.*, 2002). Porém, alimentos ricos em componentes solúveis, como os açúcares, mostram comportamento do Tipo III, devido à solubilidade dos açúcares na água (RAO, 1995). Como a pitaya na sua composição apresenta um teor de açúcar considerável, isso na sua polpa, possivelmente o teor de açúcar pode ter se

elevado com a extração do suco concentrado para a realização dos experimentos neste trabalho, este fator pode esta relacionado com o comportamento apresentado pelo corante de pitaya na isoterma de sorção.



**Figura 4.34** – Isotermas experimentais de adsorção e dessorção do corante em pó de pitaya a 20, 30 e 40 ° C e curvas estimadas com modelo GAB.

Através da Figura 4.34 também se observa um aumento da umidade de equilíbrio com o aumento da atividade de água, isso para as três temperaturas de estudo. Esse comportamento pode ser atribuído aos estados de excitação das moléculas. Em temperaturas elevadas, as moléculas estão em um estado maior de excitação, aumentando assim sua distância e diminuindo as forças de atração entre elas (KOUA *et al.*, 2014). Na isoterma do corante de pitaya esse aumento e bem perceptível para valores de atividade de água superiores a faixa de atividade de água entre 0,7 - 0,8.

Resultados similares foram obtidos por Kaymak-Ertekin e Gedik (2004) trabalhando com a uva e o damasco, que relataram o mesmo tipo comportamental para as isotermas de sorção destes frutos, além disso, também mencionaram que elas apresentaram um elevado teor de açúcar. No caso da pitaya, os principais açucares presentes são glucose e frutose, que conforme o aumento da temperatura podem ter se solubilizado com a água.

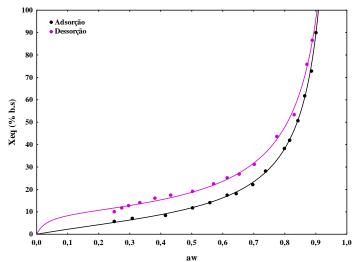
A inclinação observada nas isotermas de sorção da Figura 4.34 pode ser atribuída a uma transição de fase, pois as propriedades de umidade de sorção mudam quando ocorre essa mudança. De acordo com Al-Muthasabe *et al.*, (2002), em geral se a atividade da água é mantida constante, um aumento na temperatura provoca uma diminuição na quantidade de água sorvida, porém um desvio desse comportamento tem sido demonstrado por certos açúcares (glucose) e outros constituintes dos alimentos de baixo peso molecular, que se tornam mais higroscópicos em temperaturas mais altas devido à sua capacidade de se dissolver na água.

As propriedades de sorção de umidade de materiais amorfos mudam quando ocorre uma transição de fase, tornando teoricamente possível observar a transição vítrea como uma mudança na isoterma. Inicialmente, a absorção de água por materiais vítreos é adsorção. Embora não necessariamente restrito à sorção de superfície, há sítios de ligação de hidrogênio limitados para sorção de umidade e a inclinação da isoterma é relativamente plana.

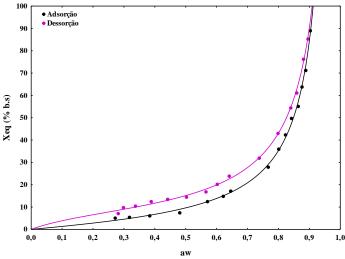
No ponto de transição, a sorção muda para a absorção, à medida que muitos locais de ligação de hidrogênio se tornam disponíveis em uma fase mais flexível e mais móvel, onde o material e a água podem interagir livremente. Consequentemente, a inclinação da curva isotérmica aumenta no ponto de transição, uma vez que muito mais água é absorvida apenas com uma pequena alteração na atividade da água, indicando um material emborrachado muito mais higroscópico. Em teoria, essa mudança drástica nas propriedades de sorção deve resultar em um ponto de inflexão acentuado na curva isotérmica (CARTER e SCHMIDT, 2012). Essa inflexão no caso do corante de pitaya pode ser observada na região entre 0,7 e 0,8 da atividade de água.

Cai e Corke (2000) trabalhando com a mircroencapsulação da betacianinas e utilizando maltodextrina como agente carreador, relataram em seu estudo higroscopico um aumento da higroscopicidade quando se utiliza maltodextrina com DE mais altas. Associaram este fator com o menor peso molecular desses agentes, pois com DE mais alta, as suas cadeias são mais curtas e assim ficando mais hidrofílicas.

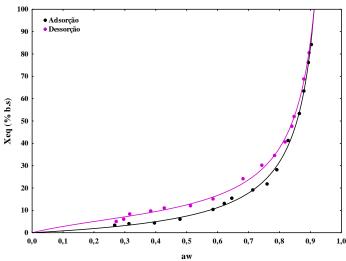
Nas Figuras 4.35, 4.36 e 4.37 são apresentadas aas curvas de histerese para o corante de pitaya em pó, nas temperaturas de 20, 30 e 40°C, respectivamente, estimadas pelo modelo de GAB modificado. Os gráficos mostram claramente que o teor de umidade de equilíbrio para a dessorção é maior do que para adsorção e o efeito de histerese se estende por toda a faixa de atividade de água para as três figuras exibidas. Segundo VALENTE (2017) isto ocorre devido ao fenômeno da histerese que faz com que seja necessária uma pressão menor de vapor para se atingir certo teor de umidade por um processo de dessorção que por adsorção. Observa-se também que o efeito da histerese para o corante de pitaya em pó reduziu com o aumento da temperatura.



**Figura 4.35** – Isoterma de sorção a 20 °C para corante de pitaya em pó ajustada ao modelo de GAB.



**Figura 4.36** – Isoterma de sorção a 30 °C para corante de pitaya em pó ajustada ao modelo de GAB.

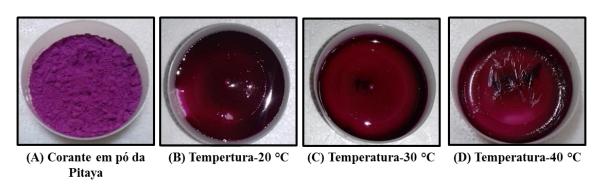


**Figura 4.37** – Isoterma de sorção a 40 °C para corante de pitaya em pó ajustada ao modelo de GAB.

A histerese em sólidos porosos, como nas frutas, a teoria se baseia na condensação capilar. Em uma discussão sobre histerese, afirma-se que o sentido da adsorção representa o verdadeiro equilíbrio até certo ponto na isoterma, e que o sentido da dessorção não representa o verdadeiro equilíbrio. Observou-se que, para materiais porosos, como alimentos, a região no ramo de adsorção que representa o equilíbrio é limitada ou inexistente. Isto é devido à ampla distribuição de tamanhos de poros, tornando impossível determinar, com alguma certeza, onde os efeitos capilares começam a exercer uma influência significativa na redução da pressão de vapor; para os menores poros, provavelmente ocorre nos estágios iniciais do processo de adsorção (AL-MUHTASEB et al., 2002).

A histerese não é totalmente compreendida, embora haja consenso geral de que alguns processos termodinamicamente irreversíveis devem ocorrer durante a dessorção ou adsorção, ou ambos. Uma teoria usada para explicar a histerese sugere que, na condição úmida, aos locais na estrutura molecular do material são quase totalmente satisfeitos pela água adsorvida. O encolhimento que ocorre durante a secagem os aproxima, permitindo que eles se satisfaçam. Isso reduz a capacidade de ligação da água durante a adsorção (KOUA *et al.*, 2014).

Durante os experimentos para a obtenção das isotermas experimentais, algumas mudanças nas características físicas dos pós foram observadas, como podemos observar na Figura 4.38. Verifica-se um colapso estrutural na amostra do corante em pó de pitaya com o aumento da temperatura, estas mudanças ocorreram devido à migração de umidade do ambiente para as amostras do pó.



**Figura 4.38** – Amostras produzidas nas três temperaturas de trabalho para a obtenção das umidades de equilíbrio do corante de pitaya em pó.

Foto: Daniela Santana

Segundo Lee *et al.*, (2013) que também realizou um estudo de higroscopicidade com o pigmento de betacianinas da pitaya, a sorção de água das amostras de pó promoveu a formação de pontes líquidas entre as partículas, devido ao aumento da mobilidade molecular dos compostos solúveis, resultante do efeito plastificante da água. Tonon (2009) avaliando o comportamento do pó de açaí obtido com maltodextrina 20DE observou o mesmo comportamento, o de um líquido pegajoso para o pó quando armazenadas em umidade relativa em torno de 84%.

### 4.4.1 Propriedade Termodinâmica do Corante de pitaya em pó.

A propriedade termodinâmica estudada para o corante de pitaya foi o calor isostérico de sorção, utilizou-se o melhor modelo que descreveu os dados para o corante de pitaya em pó, no caso o modelo de GAB.

Os calores isostéricos de adsorção e dessorção de água para dados calculados usando o modelo GAB que forneceu o melhor ajuste de dados de conteúdo de umidade de equilíbrio nas faixas de temperatura de 20, 30 e 40 °C estão ilustrados através comportamento do calor integral de sorção (Qst) para dessorção e adsorção para o corante de pitaya em pó, em função da umidade de equilíbrio (Xeq) na Figura 4.39, todos os valores do calor integral de sorção (Qst) são ilustrados no Apêndice L. Os valores dos calores isostérico integral de adsorção e dessorção, para o corante de pitaya em pó, na faixa de conteúdo de umidade de equilíbrio de 2 a 30%bs, variam de 76,214 a 45,533 kJ/mol e 122,411 a 47,739 kJ/mol, respectivamente.

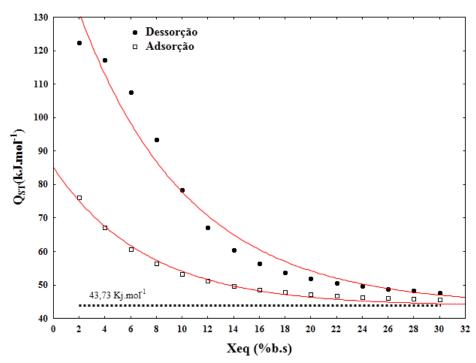


Figura 4.39 – Calor isotérico líquido de sorção para o corante de pitaya em pó.

Como pode ser observado na Figura 4.39 ocorre uma diminuição do Qst com o aumento de Xeq (% bs) até valores próximos ao calor latente de vaporização da água pura ( $\lambda_{vap}$ = 43,73 kJ/mol). Isto pode ser explicado considerando que a sorção ocorre inicialmente nos locais mais ativos, dando origem à maior energia de interação. À medida que o teor de umidade de equilíbrio aumenta, os locais disponíveis para a sorção de água diminuem, resultando em valores mais baixos de calor isostérico líquido (TSAMI *et al.*, 1990; KOUA *et al.*, 2014). Resultado semelhante foi relatado por Valente (2017) com a avaliação desta propriedade termodinâmica para o corante em pó de açaí obtido por atomização.

Através da Figura 4.39 também pode ser observado que o calor apresentado para a dessorção é maior do que de adsorção em baixos teores de umidade. Isso indica que é necessária uma quantidade de energia maior para o processo de dessorção do que o de adsorção.

Na Tabela 4.23, estão apresentados os modelos matemáticos para os valores experimentais do calor isostérico integral de dessorção (Qst), em kJ/mol, em função do conteúdo de umidade de equilíbrio  $X_{eq}$  (% bs). Observa-se que a equação utilizada se mostrou satisfatória na descrição do fenômeno, apresentando elevada significância dos seus parâmetros e do coeficiente de determinação  $R^2$  acima de 99% para o processo de Adsorção e de 98% para o processo de dessorção.

**Tabela 4.23**- Modelos matemáticos para a descrição dos calores isostéricos integral de sorção do corante de pitaya em pó

Processos	Equação de Regressão	$R^2$
Adsorção	$Q_{st} = 41,35189 \exp(-0,1386 \text{ Xeq}) + 43,73$	0,9947
Dessorção	$Q_{st} = 110,6647 \exp(-0.1177 \text{ Xeq}) + 43,73$	0,9851

## 4.5 – ESTUDO DA ESTABILIDADE DO CORANTE EM PÓ DA PITAYA

O teste de estabilidade para o corante de pitaya obtido por atomização foi avaliado de duas maneiras. A primeira verificando a estabilidade do pó na presença e ausência de luz, a segunda avaliando o comportamento colorimétrico do corante quando aplicado em iogurte natural.

### 4.5.1 Estabilidade da betacianina presente no corante em pó de pitaya.

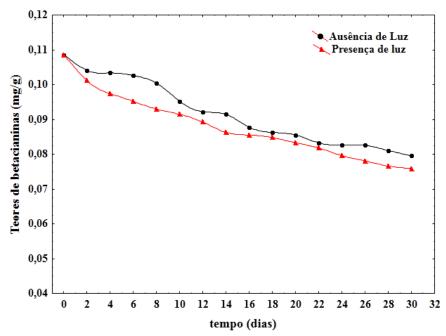
Os resultados da degradação da betacianina e sua perda ao longo de 30 dias de estocagem são apresentados na Tabela 4.24. A temperatura dentro das câmaras de estabilidades foi verificada, no ambiente na ausência de luz a temperatura ficou entre 29 e 30°C e no ambiente na presença de luz a temperatura ficou entre 30 e 33°C.

**Tabela 4.24**. Teor de betacianina, retenção de betacianina e perda betacianina obtidos durante o estudo da estabilidade submetida à presença e ausência de luz.

$\widehat{}$	Ausência de luz			Presença de luz (80W) 1268 lux		
t (dias)	Teor de Betacianina (mg/g)	Retenção de Betacianina (%)	Perda (%)	Teor de Betacianina (mg/g)	Retenção de Betacianina (%)	Perda (%)
0	0,1086			0,1086	-	-
2	0,1041	95,89	4,11	0,1011	93,15	6,85
4	0,1034	95,21	4,79	0,0974	89,73	10,27
6	0,1026	94,52	5,48	0,0952	87,67	12,33
8	0,1004	92,47	7,53	0,0930	85,62	14,38
10	0,0952	87,67	12,33	0,0915	84,25	15,75
12	0,0922	84,93	15,07	0,0892	82,19	17,81
14	0,0915	84,25	15,75	0,0863	79,45	20,55
16	0,0878	80,82	19,18	0,0855	78,77	21,23
18	0,0863	79,45	20,55	0,0848	78,08	21,92
20	0,0855	78,77	21,23	0,0833	76,71	23,29
22	0,0833	76,71	23,29	0,0818	75,34	24,66
24	0,0826	76,03	23,97	0,0796	73,29	26,71
26	0,0826	76,03	23,97	0,0781	71,92	28,08
28	0,0811	74,66	25,34	0,0766	70,55	29,45
30	0,0796	73,29	26,71	0,0759	69,86	30,14

Considerando 100% o teor de betacianinas no início do experimento no tempo zero, avaliando os dados de dois dias de experimento na Tabela 4.24 nota-se que ocorreu uma perda muito maior do pigmento quando exposto a presença de luz, uma diminuição de 6,85%, quanto que na ausência de luz foi apenas de 4,11 %, uma diferença de 2,74%. Ao final de 30 dias de experimento essa diferença aumentou para 3,43 %, estes resultados mostram que a degradação da pigmentação betaciânica ocorreu de maneira mais lenta no ambiente com ausência de luz.

A retenção de betacianinas após os 30 dias de armazenamento do pó seco por atomização foi de 73,29% em ambiente escuro, já para o ambiente com exposição à luz foi de 69,86%, demonstrando uma degradação um pouco mais acelerada, também podemos observar a degradação um puco mais acelerada 'no ambiente iluminado através da Figura 4.40.



**Figura 4.40** – Degradação da betacianina durante o tempo de estudo de estabilidade (30 dias) em dois ambientes ausência e presença da luz (LED 80W).

A umidade durante os experimentos variou entre 71 e 82%. Os resultados sobre a degradação do corante de pitaya mostraram uma boa retenção dos pigmentos bataciânicos, isto pode ser atribuído a um bom processo de microencapsulação com o agente carreador utilizado no processo de secagem, ele proporcionou um sistema de parede para o pigmento mais denso acarretando com isso uma impermeabilidade maior ao oxigênio, contribuindo para uma melhor estabilidade do pigmento.

Estes resultados estão em concordância com o reportado por Delgado-Vargas *et al.*, (2000), onde em seu artigo sobre estabilidade em pigmentos naturais, mostrou que

na presença de luz a degradação da betacianina aconteceu de maneira mais acentuada e que em ausência de luz o pigmento bataciânico se comportou de maneira mais estável, explicando este fato através da absorção da luz visível que excita os elétrons  $\pi$  do cromóforo do pigmento para um estado mais energético ( $\pi$ \*). Isso causaria uma maior reatividade ou menor energia de ativação da molécula (HERBACH et al., 2006a). Cai e Corke (2000) relataram que ao utilizar maltodextrina DE mais elevadas proporcionou uma maior estabilidade do pigmento bataciânico oriundos do *Amaranthus*.

Na Tabela 4.25 são apresentados os parâmetros cinéticos para a degradação dos teores de betacianinas durante a estabilidade do corante de pitaya em pó. Os resultados de degradação obtidos foram ajustados aos modelos de ordem zero, primeira e segunda ordem.

**Tabela 4.25**- Parâmetros cinéticos para a degradação dos teores de betacianina

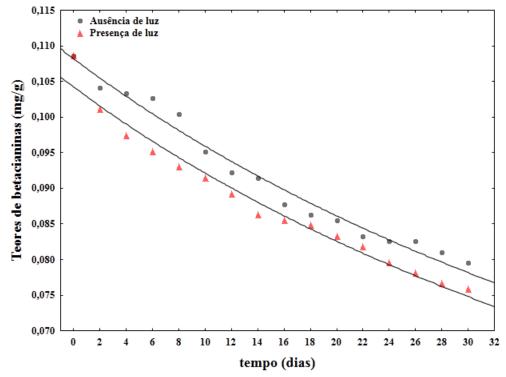
Teste	Ordem	$C_{o}$	k	$R^2$	D	Resíduos
Ausência da luz	0	0,106	0,001	0,974	0,0291	A
	1°	0,107	0,011	0,986	0,0105	A
	2°	0,108	0,118	0,989	0,0062	A
Presença da	0	0,102	0,001	0,974	0,0285	T
Luz (LED 80 W)	1°	0,103	0,011	0,981	0,0062	A
	2°	0,104	0,125	0,987	0,0075	A

Através dos resultados dos parâmetros estatísticos adotados para avaliação dos modelos cinéticos apresentados nas Tabelas 4.25, parâmetros estes que são o R² (coeficiente de determinação) e D (desvio médio relativo), os modelos cinéticos de 1ª ordem e de 2ª ordem são os que mostraram bons ajustes aos dados experimentais para os processo de degradação corante de pitaya obtido por spray dryer, apresentaram valores de R² elevados e com valores próximos a 1 tanto para o experimento na ausência de luz como na presença de luz, os valores para D estão bem abaixo de 10% mostrando um bom resultado para a avaliação dos modelos. Avaliando os resíduos para os dois modelos que melhor se ajustaram, os dois apresentaram resíduos aleatórios o que mostra mais uma vez uma boa predição dos modelos para os dados experimentais de fotodegradação do pigmento bataciânico.

Avaliando todos os parâmetros, mencionados anteriormente, utilizados para predizer o melhor modelo que descreve o comportamento para a degradação das betacianinas no estudo da estabilidade dos pós na presença e ausência e de luz, concluiu-se que a degradação do corante em pó de pitaya, para os dois ambientes

testados, pode ser descrita por uma cinética de segunda ordem. Porém, vale ressaltar que a cinética de primeira ordem também se adequou aos dados, só que o modelo de segunda ordem apresentou valores um pouco melhores para os parâmetros de avaliação.

A Figura 4.41 mostra a degradação para os valores da betacianina ajustada ao modelo de segunda ordem. As demais curvas de degradação da ordem zero e primeira ordem encontram-se no Apêndice M, assim como os resíduos encontram-se no Apêndice N.



**Figura 4.41** – Cinética de degradação da betacianina (modelo de 2ª ordem) durante o tempo de estudo de estabilidade (30 dias) para as variáveis ausência e presença da luz (LED 80W).

A partir da escolha do melhor modelo cinético de degradação foi possível calcular o tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ). O cálculo foi realizado utilizando a Equação 3.29 do Capitulo 3, de acordo com o melhor modelo que descreveu o processo de degradação. Na Tabela 4.26, estão representados os valores obtidos.

**Tabela 4.26**- Tempo de meia-vida para o corante em pó de pitaya

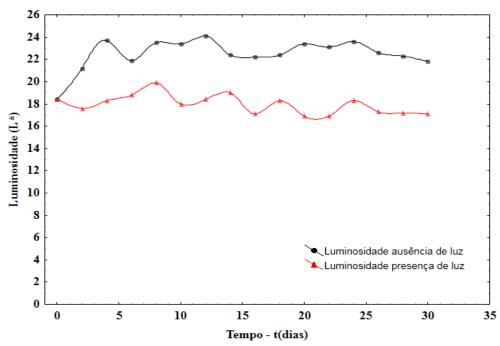
Ambiente	Tempo de meia vida (t <sub>1/2</sub> ) dias		
Ausência de luz	78,46		
Presença de Luz	76,92		

O corante em pó de pitaya apresentou um tempo de meia-vida de 78 dias na ausência de luz e 76 dias em sua presença. O corante de Amaranthus no trabalho de Cai e Corke, (2000) apresentou um tempo de meia vida de 63 semanas, como utilização de DEs combinadas de maltodextrina como agentes carreadores.

Em geral, a análise dos dados neste trabalho mostrou que a luz exerce um efeito negativo sobre a estabilidade da betacianina, pois apresentou um menor tempo de meia vida quando exposta a luz. Os ensaios experimentais com o pó, também revelaram que o corante de pitaya, obtido nas condições ótimas de secagem exibiu uma boa estabilidade, nos dois ambientes avaliados e assim demonstrando um bom microencapsulamento do pigmento betaciânico.

#### 4.5.2 Estabilidade da cor no corante de pitaya.

A estabilidade de cor das betacianinas presente no corante de pitaya foi estudada através da exposição do pó em dois ambientes, um com luz e outro sem luz. Os parâmetros colorimétricos para a avaliação foram às coordenadas (L\*, c\*, h\* e  $\Delta$ E\*), seus valores estão expostos no Apêndice O. A Figura 4.42 mostra o comportamento para a coordenada L\*.



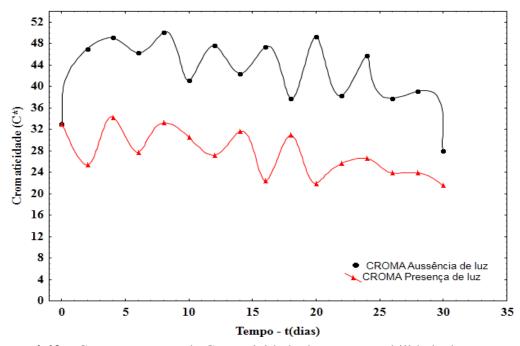
**Figura 4.42** – Comportamento da coordenada L\* durante a estabilidade do corante, na ausência e presença da luz.

Os resultados mostraram um comportamento constante em maior parte do tempo para o ambiente na ausência de luz, sendo que no início apresentou um aumento. Para

os resultados quando o corante foi exposto ao ambiente iluminado apresentou um decréscimo em seus valores no início do teste, porém seguido de um aumento nos seus valores e uma oscilação mais acentuada para esta condição avaliada.

Também nota-se que os valores exibidos para o teste com presença de luz são menores que os valores quando comparados ao do ambiente na ausência. A coordenada luminosidade mostrou que o corante de pitaya em pó nas condições avaliadas apresentou melhor estabilidade para o teste na ausência de luz e certa instabilidade no decorrer do teste na presença de luz. Tang & Norziah, (2007) em seu trabalho com a estabilidade do pigmento da pitaya apresentaram valores para luminosidade crescentes.

A Figura 4.43 ilustra os dados da cromaticidade (c\*) do corante em pó de pitaya em relação ao tempo de armazenamento.



**Figura 4.43** – Comportamento da Cromaticidade durante a estabilidade do corante em pó de pitaya, na ausência e presença da luz.

De acordo com a Figura 4.43, houve um decréscimo da cromaticidade ao longo do tempo, tanto para o ambiente na ausência de luz quanto para o ambiente na presença de luz, porem uma maior queda dessa coordenada é observada quando o corante em pó e exposto ao ambiente na presença da luz. Como o parâmetro (C\*) expressa à intensidade ou a pureza da cor, ou seja, a saturação em termos de pigmentos (MENDONÇA *et al.*, 2003), o resultado obtido (Figura 4.3) significa que a coloração mais intensa foi observada para o corante em pó na ausência de luz, o que mostra uma relação com teores de betacianina, pois maiores teores betaciânicos foram encontrados

para o ensaio experimental na ausência de luminosidade. Além disso, podemos observar através da Figura 4.43 uma oscilação nos parâmetros da cromaticidade no decorrer do experimento.

De acordo com Azeredo, (2009) a exposição à luz afeta a estabilidade das betalainas, a absorção do visível excita os elétrons do pigmento, mostra uma relação inversa com a intensidade da luz, também relata que a degradação induzida pela luz da betalaina é dependente do oxigênio, porque os efeitos da exposição à luz são desprezíveis sob condições anaeróbicas.

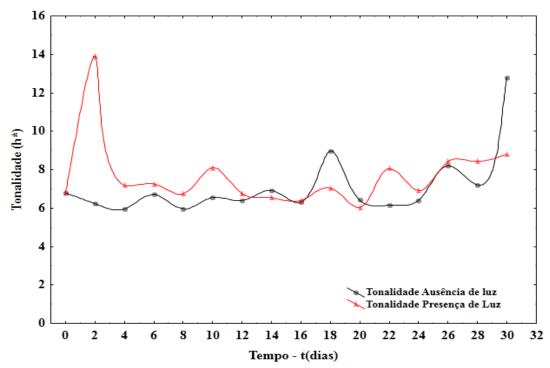
Lim et al., (2011) em seu trabalho com o fruto da pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) relatou um aumento da cromaticidade até um determinado ponto ótimo de temperatura de extração e que a partir deste ponto ótimo a cromaticidade decrescia, ou seja, a intensidade da cor diminuía. Mostrou que o aumento da cromaticidade estava relacionado com um aumento inicial na concentração de betacianina e que posterior ao ponto ótimo atingido, ocorreu um decréscimo no teor de betacianina e decréscimo em relação ao croma.

De cordo com Wybraniec e Mizrahi (2005) As betacianinas são pigmentos que respondem ao calor e sofrem degradação e flutuação da estabilidade cromática, como isomerização e hidrolise. As alterações estruturais ocorridas depois de tratamento térmico resultam diferentes configurações de pigmento (LIM et al., 2011).

Os produtos primários de degradação, ácido betalâmico e ciclo-dopa (responsável pela cor vermelha-violeta deste pigmento), são decompostos sob aquecimento a temperaturas mais elevadas, resultando numa menor regeneração da betacianina (HARIVAIDARAN et al., 2008; HERBACH, et al., 2006a). Quando a pitaya é submetida ao calor, as betacianinas sofrem múltiplos ajustes estruturais para se estabilizar e se regenerar (AZEREDO, 2009; LIM et al., 2011).

Tang & Norziah, (2007) também relataram uma queda em relação ao croma, no estudo da estabilidade dos pigmentos betaciânicos da pitaya (*Hylocereus polyrhizus*).

A Figura 4.44. ilustra os resultados para a tonalidade (h\*) do corante em pó da pitaya. A tonalidade (h\*), observada mostra que ocorreu um aumento no decorrer do experimento, sendo que no ambiente ao abrigo de luz o corante em pó apresentou uma melhor estabilidade em relação à tonalidade.



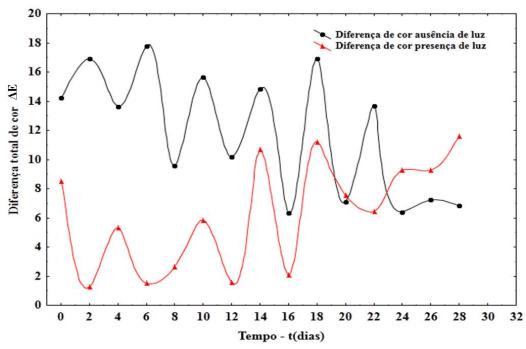
**Figura 4.44** – Comportamento da coordenada h\* durante a estabilidade do corante, na ausência e presença da luz.

A Figura 4.44 também mostra que no início do ensaio experimental os valores da tonalidade para o corante em pó, em ambiente iluminado apresentou um pico de aumento, logo seguido por um decréscimo e no decorre do experimento uma oscilação.

Essa diferença inicial em ambiente iluminado indica uma relação com diminuição no teor de betacianina, como mostrado na Tabela 4.24, que no início do experimento em ambiente iluminado apresentou uma redução no teor de betacianina (6,85%), maior do que no ambiente na ausência de luz (4,11%). De acordo com Herbach as betalainas são susceptíveis a degradação induzida pela luz, explicado pela absorção dos raios uv, casando uma maior reatividade (HERBACH *et al.*, 2006a).

Os valores da tonalidade (h\*) para o corante em pó de pitaya mostraram um afastamento do eixo e que a cor sofrendo uma leve degradação no decorrer dos ensaios de estabilidade, sendo que na presença de luz sua degradação foi maior, ocorrendo um clareamento da tonalidade rosa-púrpura.

Os valores para a coordenada ( $\Delta E^*$ ), dos dados experimentais para a estabilidade da aplicação do corante em pó da pitaya em ambiente com ausência de luz e em ambiente com luz, foram representados na Figura 4.45.



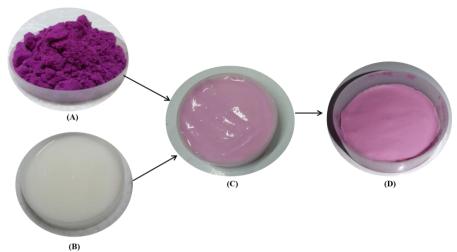
**Figura 4.45** – Comportamento da coordenada  $\Delta E^*$  durante a estabilidade do corante, na ausência e presença da luz.

A diferença entre as cores podem ser descritas pela distância total entre essas duas cores no espaço de cores tridimensional do CIELab ( $\Delta E^*$ ). Modificações provocadas por processos e tratamentos sobre a cor podem ser medidas a partir do índice de diferença total de cor ( $\Delta E$ ) que indica a magnitude da diferença entre amostras selecionadas e uma amostra controle. Para isso, o valor de  $\Delta E$  calculado a partir de modificações em a\*, b\* e L\* podem ser avaliados dentro de uma escala com os níveis "muito distinto" ( $\Delta E > 3$ ), "distinto" ( $1,5 < \Delta E < 3$ ) e "levemente distinto" ( $\Delta E < 1,5$ ) (PATHARE *et al.*, 2013). Para Obon *et al.*, (2009) valores de 0,5 a 1,5 são considerados muito pequenos, e que o olho humano poderá detectar diferenças apenas partir de 1,5, sendo que diferenças acima de 5 seriam evidentemente perceptíveis.

Através da análise da Figura 4.45, pode se observar uma variação na cor  $\Delta E^*$  após 30 dias de armazenamento, foi de 6,86 para o ambiente na ausência de luz e 11,59 para o ambiente na presença de luz. Os valores para a variação de cor para os ambientes estudados se mostraram bem oscilatório, sendo que ao final do experimento o ambiente que apresentou uma menor diferença para os 30 dias o ambiente na ausência de luz, isso mostra que a cor rosa-púrpura do corante da pitaya permaneceu mais viva do que as amostras mantidas em ambiente iluminado.

### 4.6 – APLICAÇÃO DO CORANTE EM PÓ DA PITAYA EM ALIMENTOS

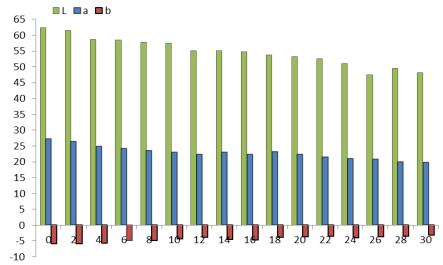
O suco de pitaya apresenta uma cor rosa púrpura, cor esta que é bastante atrativa e que desperta bastante interesse para aplicação como corante alimentício. Após a transformação em pó por atomização a cor permaneceu, o que manteve o atrativo e favoreceu a utilização como corante natural. A aplicação do pó de pitaya ocorreu conforme o descrito no Capitulo 3, item 3.6.2. O esquema com a sequência da aplicação é representado na Figura 4.45, onde podemos observar as características em suas cores antes da adição do corante e após 30 dias de armazenamento.



**Figura 4.45** – Aplicação do corante de pitaya em iogurte natural: (A) Corante em pó da pitaya, (B) Iogurte, (C) Iogurte com o corante no t(1 dias) e (D) Iogurte com o corante t(30 dias)

Foto: Daniela Santana

Os dados dos experimentos para as coordenadas colorimétricas a serem analisadas (L,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $H^*$  e  $\Delta E^*$ ), são mostradas no Apêndice O. Os resultados para as coordenadas (L,  $a^*$ ,  $b^*$ ) estão representados na Figura 4.46.



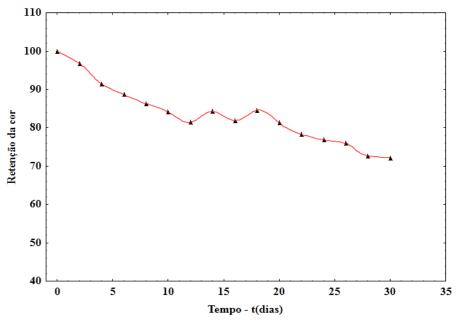
**Figura 4.46** – Análise para as coordenadas (L, a\* e b\*) no iogurte natural pigmentado com o corante em pó da pitaya

Através deles observa-se que o parâmetro a\*, referente à intensidade da cor vermelha, ocorreu uma moderada degradação pigmentar, denotando uma leve diminuição da tonalidade vermelha.

O parâmetro L, referente à intensidade luminosa também apresentou uma degradação moderada, significando uma diminuição em seu brilho. Quanto o parâmetro b\*, referente à intensidade do amarelo apresentou valores negativos.

Resultados similares ao deste estudo foram obtidos por Obon *et al.*, (2009) trabalhando com aplicação de corante natural, rico em betacianinas oriundo da *O.stricta*, em iogurte, o parâmetro luminosidade a tonalidade mudou com o tempo para um pequeno desvio de roxo para vermelho, sendo observado um pequeno aumento na luminosidade (L\*), já os valores para a coordenada b\* também apresentaram valores negativos em seu estudo.

A analise para a cromaticidade (C\*) pode ser observada pela representação gráfica na Figura 4.47, onde são mostrados os dados referentes à retenção de cor, que foi calculada como está descrito no Capitulo 3, item 3.6.2.

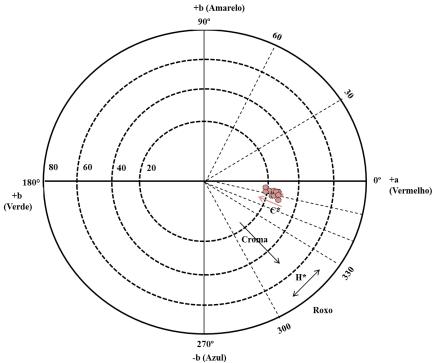


**Figura 4.47** – Retenção da cor no iogurte pigmentado com o corante da pitaya após 30 dias

A análise de retenção da cor do iogurte pigmentado com o corante de pitaya leva em conta a análise do coordenada C\*, que indica a intensidade da cor do produto. A partir do gráfico podemos observar um decréscimo na cor do iogurte pigmentado, porém este decréscimo na intensidade da cor não apresenta características tão intensas, isto fica bem visível quando se observa a Figura 4.45, que mostra as imagens obtidas da

aplicação do corante em iogurte. Na Figura 4.45(A) observa-se uma tonalidade rosapurpura presente no pó do corante da pitaya, como já foi descrito no item 4.1.3, já na Figura 4.45(C) observa-se uma tonalidade rosa, que se manteve no iogurte pigmentado após 30 dias de experimento (Figura 4.45 D).

Os valores dos ângulos (H\*), que caracteriza a tonalidade do produto, para o iogurte pigmentado mudou no decorrer do experimento, para um pequeno desvio entre as tonalidades de rosa, conforme observado na Figura 4.48.



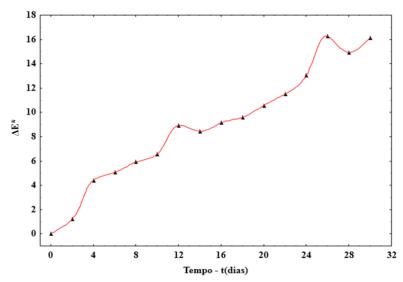
**Figura 4.48** – Diagrama polar da evolução da cor do iogurte pigmentado com corante pó da pitaya em pól

Os valores experimentais para o (H\*) variaram entre 347,10° a 350,8°. Podemos observar melhor a coordenada (H\*) juntamente com a análise de todos os dados experimentais referentes à análise da cor no diagrama mostrado na Figura 4.48, que mostra a evolução da cor durante os 30 dias de análise.

A análise da coordenada ( $\Delta E^*$ ) é importante, e quando avaliada em alimentos se torna ainda mais importante. Como mencionado anteriormente o olho humano poderá detectar diferenças de cor apenas partir de ( $\Delta E^*$ ) 1,5, sendo que diferenças acima de 5 seriam evidentemente perceptíveis.

Os valores para a coordenada ( $\Delta E^*$ ), dos dados experimentais da aplicação do corante em pó da pitaya aplicado em iogurte, foram representados na Figura 4.49. Na análise Figura 4.49 podemos se observar uma mudança na cor após um mês de

armazenamento, apresentando uma variação numérica de 16,15 para 30 dias de análise. Nota-se que a partir do  $4^{\circ}$  dia de experimento, onde o valor de  $\Delta E^*$  é (4,41) apresenta uma diferença mais perceptível em sua coloração, depois no seu  $12^{\circ}$  dia e outra no  $26^{\circ}$  dia.



**Figura 4.49** – Análise da diferença total ( $\Delta E^*$ ) de cor no iogurte pigmentado com o corante em pó de pitaya, 30 dias de armazenamento.

Em estudo da estabilidade dos pigmentos betaciânicos desidratados em pó em iogurte, Mello (2014) relatou que em forma de pó, os pigmentos continuam a preservar uma porcentagem essencial de seus nutrientes, e que por isso além de corante podem ser considerados como um ingrediente funcional para alimentos, com presença de compostos fenólicos e atividade antioxidante.

Diante de todas essas considerações, o corante de pitaya em pó obtido neste estudo poderia ser aplicado em sistema alimentar, com isso além de agir como corante agregaria um valor nutricional a este sistema, tornando-se ainda mais atraente para o consumidor. A Figura 4.50 ilustra a cor em todas as etapas deste trabalho, que vai desde o fruto da pitaya (Figura 4.50-A) até o iogurte pigmentado com o corante de pitaya (Figura 4.50-E).



**Figura 4.50** – Ilustração da cor da pitaya em todas as etapas do trabalho. Foto: Daniela Santana

# **CAPÍTULO 5**

### **CONCLUSÕES**

O objetivo geral deste trabalho que foi a obtenção do corante em pó de Pitaia Vermelha (*Hylocereus costaricensis*) através da secagem por atomização (spray drying) foi alcançado. Pois através dos resultados apresentados, o corante em pó de pitaya obtido apresentou uma boa qualidade nas suas propriedades como, por exemplo, na cor bem atrativa, característica de sua pigmentação, mostrando sua potencialidade como corante natural e sua aplicabilidade na área alimentícia, cosmética e farmacêutica.

Através dos resultados obtidos para caracterizaão física e química do fruto e do suco de Pitaya Vermelha (*Hylocereus costaricensis*), conclui-se que o fruto utilizado neste estudo mostrou resultados semelhantes aos relatados em outro trabalho com esta espécie. Algumas variações entre valores podem se justificar por serem influenciadas por diversos fatores, como genéticos, fisiológicos, e principalmente localização, que implica em condições climáticas e nutricionais diferentes. Quanto suco, o processo de extração utilizado não mostrou uma grande interferência na degradação de sua cor (vermelho-púrpura) e pigmentação, revelando bons valores para estas características.

Foi observado através do comportamento reológico do suco, que o suco de Pitaya Vermelha (*Hylocereus costaricensis*) se comporta como um fluido pseudo-plástico, apresentando o índice de comportamento do escoamento do fluido < 1.

O uso da técnica de planejamento experimental, no caso, o planejamento Box-Benker para a realização da secagem do suco da pitaya, nos permitiu fazer uma boa análise das variáveis de processo, juntamente com análise da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) nos possibilitou a identificação das que mais interferiram no rendimento do corante em pó, na umidade dos pós obtidos, na capacidade de retenção de betacianinas, na atividade de água presente no corante em pó e na morfologia das partículas.

A variável de entrada, vazão de alimentação foi a variável que apresentou influência significativa sobre todas as respostas estudadas. O aumento da vazão resultou em uma diminuição do rendimento do processo, maiores umidades, teores de betacianina e atividade de água. A temperatura de secagem influenciou positivamente o rendimento do processo, quanto maior a temperatura maior o rendimento, e negativamente a atividade de água. A concentração do agente carreador mostrou efeito

negativo sobre a umidade e teor de betacianina. Os modelos matemáticos de segunda ordem propostos apresentaram uma boa predição para os dados das variáveis respostas estudadas, uma predição variando de 86,14% a 97,85%.

Quanto à análise morfológica, as variáveis que mostraram uma maior interferência em relação a sua forma, foram à temperatura e a concentração do agente carreador. Em temperatura mais elevada apresentou partículas de forma mais lisa. O aumento na concentração de agente carreador gerou á produção de partículas com um tamanho maior, podendo este fator está relacionado ao aumento do teor de sólidos, consequentemente um aumento na sua viscosidade.

A partir da aplicação da Função desejabilidade encontrou-se as melhores condições do processo de secagem para se obter o corante em pó com um bom teor de betacianina e com um bom rendimento, os valores com a condição ótima de secagem foram (T = 116°C; V = 0.25 mL.min<sup>-1</sup> e AC = 10%)

As partículas produzidas na condição ótima de secagem, apresentaram um tamanhos variando de 3,500 a 15,113µm e mostrou ter o oxigênio como elemento que aparece em maior porcentagem em massa 54,33, potássio com 38,584%. Em relação as suas densidades, apresentou bons valores e que estão de acordo com a literatura. Quanto à solubilidade e molhabilidade, mostrou uma boa solubilidade acima de 84% e um tempo de molhamento não tão rápido, fato que pode ser devido à aglomeração das partículas. Para a porosidade e fluidez os valores razoáveis. Para analise da cor, os valores para o pó na condição ótima mostram que permaneceu a intensidade da cor rosapúrpura, mostrando uma boa encapsulação.

Em relação ao estudo da higroscopicidade do pó de pitaya, as isotermas de sorção produzidas apresentaram formato tipo III. Apresentaram bons ajustes aos modelos utilizados, com valores para R<sup>2</sup> próximos de 1 e valores de erro relativo médio em geral inferiores a 10%, sendo que o modelo de GAB foi o que melhor descreveu os dados de adsorção e dessorção. Os dados para o calor isostérico, que foi a propriedade termodinâmica estudada, mostraram que há um gasto maior de energia para o processo de dessorção do que na adsorção.

Com relação à estabilidade das betacianinas à estocagem na presença e ausência de luz, concluiu-se que houve uma leve degradação para os dois ambiente estudados, sendo que ocorreu uma percepção maior no ambiente iluminado. A cinética que descreveu a fotodegradação para as betacianinas foi a cinética de 2ª ordem, apresentando um tempo de meia-vida de 78 dias para o corante em pó da pitaya

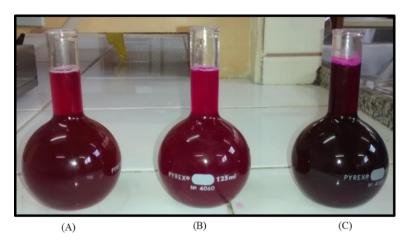
armazenado ao abrigo de luz e 76 dias para o corante armazenado em ambiente iluminado.

Os dados referentes às analises de cor para o corante estocado ao abrigo de luz e estocado na presença de luz também mostrou uma leve degradação em sua cor rosa-púrpura. Mostrando uma boa encapsulação no processo de secagem.

A Aplicação do corante em pó da pitaya em iogurte durante um mês de armazenamento não mostrou grandes alteração em sua cor, prevalecendo o tom rosapink do 1° ao 30° dia de armazenamento. Concluindo através destes resultados a boa capacidade do corante natural em pó de pitaya em alimentos.

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o processo de secagem do suco de pitaya utilizando não apenas um tipo de agente carreador, mas também diferentes materiais e uma combinação de agentes encapsulantes, que possam resultar em produtos de boa qualidade e um bom rendimento de processo, sempre levando em consideração a relação custo-benefício.
- A utilização não somente do suco da polpa, mas também se obter o extrato da pitaya através da polpa retida durante a obtenção do suco, e da casca da pitaya. Ambos também são fontes de betacianina como podemos observar na Figura 6.1, onde mostra as imagens do suco e extratos de pitaya, obtidas em ensaios preliminares para a avaliação do teor de betacianina.



**Figura 6.1** – Suco e extratos de pitaya: (A) Extrato da polpa retida; (B) Extrato da casca da pitaya; (C) suco da pitaya

- A aplicação do corante de pitaya como corante em outros tipos de alimentos como em bolos, bebidas e sorvetes.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, W.C.; LOPES, C. O.; PINTO, K. M.; OLIVEIRA, L. A.; CARVALHO, G. B. M; BARCELO, M. F. P. Physicochemical characteristics and total antioxidant activity of red and white pitaya. *Rev Inst Adolfo Lutz* 71 (4), 656-61, 2012.

AJACKMAN, R. L. & SMITH, J. L. Anthocyanins and betalains. *In: Natural food colourants* (edited by G.F. Hendry & J.D. Houghton). pp. 244–309. London: Blackie Academic & Professional. 1996.

AKHNAZAROVA, S.; KAFAROV, V. Experiment optimization in chemistry and chemical engineering. Moscow: Mir, 1982.

ALVES, N. N. Desidratação de suco de laranja probiótico por spray-dryer. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará. 2012

AMIRI-RIGI, A.; MOHAMMADIFAR, M. A.; EMAM-DJOMEH, A.; MOHAMMADI, M. Response surface optimisation of spray dryer operational parameters for low-phenylalanine skim milk powder. *International Journal of Food Science and Technology*, 46, 1830–1839, 2011.

ANDRADE, I.; FORES, H.. Optimisation of spray drying of roselle extract (Hibiscus sabdariffa L.). *Drying*, A, 597–604, 2004.

ANDRADE. R. A.; OLIVEIRA, I. V. M.; MARTINS. A. B. G. Influência da Condição e período de Armazenamento na Germinação de Sementes de Pitaya Vermelha. *Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal* - SP, v. 27, n. 1, p. 168-170, Abril 2005

ANDRADE, A. L. Obtenção de corante azul em pó de jenipapo: Análise experimental dos processos de oxidação induzida e leito de jorro. Tese (Doutorado) – PRODERNA (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia), Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil, 2016.

ANGELUCCI, E. Corantes para alimentos: Legislação Brasileira. In: Corantes para alimentos, Campinas: ITAL, p. 1-15, 1988.

ANGELUCCI, E.; ARIMA, H. K.; KUMAGAI, E. A. Urucum I - dados preliminares sobre a composição química. *Coletânea do ITAL*. Campinas, v. 11, p. 89-96, 1980.

AOAC - ASSOCIATION OF ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis of AOAC International. 16 ed. Gaitheersburg: AOAC, 1997.

AOAC - ASSOCIATION OF ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis of AOAC International. 14 ed. Arlington, VA, USDA, 1984.

ARAUJO, V. F. *Utilização de subprodutos de xisto na produção e qualidade de morangos*. 93 f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Agronomia. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas-RS. 2011.

ASLAN, N.; CEBECI, Y. Application of Box–Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals. *Fuel*, 86, 90–97. 2007.

ASMAH, R.; LAILI, M. N.; FADZELLY, A. B. M. Free radical scavenging activity of two Hylocereus species (Cactaceae) and their effect on the proliferation of HeLa and MDA-MB-231 cancer cell lines. Proceedings of the 7th Joint Meeting of GA, AFERPP, ASP, PSE & SIF. *Planta medica*, 74: PA 5. New York: Georg Thieme Verlag KG Stuttgart, 2008.

AZEREDO, H. M. C. *Fundamentos de estabilidade de alimentos*. 326p. – 2 ed. rev. e ampl. – Brasíia. DF: Embrapa, 2012.

AZEREDO, H. M.C. Betalains: properties, sources, applications, and stability – a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 44, 2365–2376, 2009.

BADUI, D. S. *Química de los Alimentos*. Editorial Pearson Educación, 3<sup>a</sup> Ed. México. 377 – 405. 1993.

BARBOSA-CÁNOVAS,G.V.; IBARZ, A.; PELEG, M. *Propriedades reológicas de alimentos fluidos*. Revision Alimentaria, n.241, p.39-49, 1993.

BARREIROS, A. L. B. S.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. *Química Nova*. Vol. 29, n. 1. 2006.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústri*. Editora da Unicamp, Campinas, SP, 3a. ed., p. 412., 2001.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos*. Editora da Unicamp, Campinas, SP, 3a. ed., p. 480., 2007.

BARROS, B. N.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS. R. E. *Planejamento e otimização de experimentos*. Campinas: UNICAMP, p. 229, 1995..

BARROS, F. A. R & STRINGHETA P. C. Microencapsulamento de antocianinas: Uma alternativa para o aumento de sua aplicabilidade como ingrediente alimentício. *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, 36, 18-24, 2006.

BASTOS, D. C.; PIO, R.; SCARPARE FILHO, J. A.; LIBARDI, M. N.; ALMEIDA, L. F. P.; GALUCHI, T. P. D.; BAKKER, S. T. Propagação da Pitaya-vermelha por estaquia. *Ciência e Agrotecnologia*, v.30, n. 6, p.1106-1109, 2006.

BELLEC, F. L.; VAILLANT, F.; IMBERT, E. Pitahaya (Hylocereus spp.): A new fruit crop, a market with a future. Fruits, v. 61, n. 04, p. 237-250, 2006

BHANDARI, B.R., DATTA, N., HOWES, T. Problem associated with spray drying of sugar-rich foods. *Drying Technol*. 15 (2),671–684, 1997.

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.

BHUSARI, S.N.; MUZAFFAR, K; KUMAR, P. Effect of carrier agents on physical and microstructural properties of spray dried tamarind pulp powder. *Powder Technol* 266, 354–364. 2014.

BLEINROTH, E. W. Tecnologia de pós-colheita de frutos tropicais. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, p 200, 1988.

BLUM, J.; AYUB, R. A. Controle do amadurecimento do kiwi cv. Monty com 1-metilciclopropeno. Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal, v. 31, n. 1, p. 39-43, 2009.

BOBBIO & BOBBRIO, P. A. *Introdução à química de alimentos*. 2. Ed São Paulo: Varela, p. 237, 1992.

BOX, G. E. P. & BEHNKEN, D. W. Some new three level designs for the study of quantitative variables. *Technometrics* 2, 455–475, 1960.

BOX, G. E. P. & WILSON, K. B. On the experimental attainment of optimum conditions. *Journal of the Royal Statistical Society*, 13(1), 1–45, 1951.

BOX, G.E.P., HUNTER, J.S., HUNTER, W.G., 2005, Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery, 2<sup>a</sup> ed. Wiley Interscience, 2005.

BRAGA, A. C. C. *Influência da temperatura e do tamanho de partículas no comportamento reológico do suco de abacaxi "pérola" (Ananas comosus* (L.) Merr.). Dissertação (Mestrado) — Departamento de Engenharia Alimentos, Universidade Federal Pará. Belém, 2007.

BRAGA, A. C. C; RODRIGUES, A. M; SILVA, L. H.; ARAÚJO L. A. Avaliação da influênncia da temperatura e do tratamento enzimático no comportamento reológico do suco do abacaxi pérola (*Ananas comosus L. Merr*). Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal - SP, v. 35, n. 1, p. 226-237-, Março, 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Portaria nº 76 de 26 de novembro de 1986. Dispõe sobre os métodos analíticos de bebidas e vinagre. Diário Oficial da República Federativa do Brasil , Brasília, 28 nov. 1986. Seção 1, pt. 2. <a href="http://www.agricultura.gov.br/assuntos/laboratorios/legislacoes-e-metodos">http://www.agricultura.gov.br/assuntos/laboratorios/legislacoes-e-metodos</a>. 1986 Acessado em 23 de agosto de 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 387, de 05 de agosto de 1999. Aprova o "Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 5: balas, confeitos, bombons, chocolates e similares". Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 09 de ago. 1999.

BRASIL. Ministério da Saúde. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Resolução n. 44, estabelece condições gerais de elaboração, classificação, apresentação, designação, composição e fatores essenciais de qualidade dos corantes empregados na produção de alimentos e bebidas e revoga as Resoluções 20/70 e 8/72. (Ementa elaborada pelo CD/MS). 1977.

BRAND-WILIAMS 1995, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Food Science and Technology*, v.28, p.25-30. 1995.

BRAVO, H. Las Cactáceas de México. Vol. 1 UNAM. D.F., México. P. 374, 1978.

BRITTON N.L., ROSE J.N., Descriptions and illustrations of plants of the cactus family, Vol. I and II, *Dover Publ.*, Inc., New York, USA, p. 183-195, 1963.

BROCKINTON, S. F.; WALKER, R. H.; GLOVER, B. J.; SOLTIS, P. S.; SOLTIS, D. E. Complex pigment evolution in the Caryophyllales. *New Phytologist* 190: p. 854–864, 2011.

BRUNAUER, S.; DEMING, S. L.; DEMING, E. W.; TELLER, E. One a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*. V. 62 (7), p. 1723-1732, 1940.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309–319, 1938.

- BURKI, K.; JEONA, I.; ARPAGAUSB, C.; BETZ, G. New insights into respirable protein powder preparation using a nano spray dryer. *International Journal of Pharmaceutics* 408, p. 248–256, 2011.
- BOQUET, R.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A., 1978, Equations for fitting water sorption isotherms of foods: II. Evaluation of various two parameter models, J Food Technol, 13: 319–327
- CAI, Y. Z; CORKE, H. Production and properties of spray-dried Amaranthus betacyanin pigments. *J. Food Sci.* 65 (2000) 1248–1252.
- Y.Z. Cai, H. Corke, Production and properties of spray-dried Amaranthus betacyanin pigments, J. Food Sci. 65 1248–1252, 2000.
- CAI, Y. Z.; SUN, M.; CORKE, H. Characterization and application of betalain pigments from plants of the Amaranthaceae. *Trends in Food Science Technology*. n.16, p.370-376, 2005.
- CALADO, V; MONTGOMERY, D. C. 2003. *Planejamento de Esperimento usando o Statistica*. 2.ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC. 2003.
- CAMATRI, F. O. S. Determinação de curcuminoides e avaliação da capacidade antioxidante contra espécies reativas de oxigênio e Nitrogênio de extratos de Curcuma longa e constituintes isolados. Tese (Doutorado) Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal do Alagoas, Maceió, Brasil, 2017.
- CANTO, A. R.; ALBARADO, J. C. G.; SANTAROSA, M. G. G.; RAMOS, C. J.; GARCÍA, M. C. M.; HERNÁNDEZ, L. J. P.; LAZO, V. R.; MEDINA, L. R.; RODRÍGUEZ, R. R.; TORRES, E. T.; GARCÍA, S. V.; ELOÍSA, E. Z. *El cultivo de pitahaya em Yucatan*. Universidad Autónoma Chapingo. Yucatán, 1993. 53p.
- CARDOSO, P. C.; TOMAZINI, A. P. B.; STRINGHETA, P. C.; RIBEIRO, S. M. R.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M. Vitamin C and carotenoids in organic and conventional fruits grown in Brazil. *Food Chemistry*, London, v. 126, n. 2, p. 411-416, 2011.
- CARVALHO 1990, C. R. L.; MANTOVAN, D. M. B.; CARVALHO, P. R. N.; MORAIS, R. M. *Análise química de alimentos*. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 121 p,1990.
- CARVALHO, F. *Construção e avaliação de desempenho de um spray dryer*. Tese (Doutorado) Departamento de Ciências dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais. 167p. 2012.

CASTRO, A. G. A *Química e a Reologia no Processamento dos Alimentos*. Ciência e técnica, Lisboa, 2003.

CASTRO, A. G.; COVAS, J. A.; DIOGO, A. C. *Reologia e suas aplicações indústriais*. Eds. Instituto Piaget. p. 16 – 29 e 135 – 141. 2001.

CECCHI 2003, H. M. *Fundamentos teóricos e práticos em análises de alimentos*. 2. ed. Campinas: Unicamp, p. 207, 2003.

CELESTINO, S. M. C. *Principios de Secagem de Alimentos*. Embrapa Cerrados. Plnaltina, DF.2010.

CHEFTEL, J.C., CHEFTEL, H. *Introdución a la bioquimica e tecnologia de los Alimentos*. Vol. 1, ED. ACRIBIA. 1992.

CHEN C, WEN Y-K. Moisture sorption isotherms of Oolong tea. *Food Bioprocess Technol* 3(2):226–233. 2010.

CHEN, X. D., & PATEL, K. C. Manufacturing better quality food powders from spray drying and subsequent treatments. *Drying Technology*, 26, 1313–1318. 2008.

CHISTÉ, R. C. Avaliação da extração de compostos bioativos com propriedades antioxidantes e corantes presentes em urucum e piquiá. Tese (Doutorado) - Unicamp, Campinas, 2011.

CHITARRA, M. I. F. *Colheita e qualidade de produtos vegetais*. Poços de Caldas: UFLA/SBEA, p. 58, 1998.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. *Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio*. Lavras: ESAL/FAEPE, 2005.

CHRONAKIS, I.S. On the molecular characteristicis, compositional properties, and structural-functional mechanisms of maltodextrins: A Review. Critical Reviews in *Food Science*, v.38, n.7, p.599-637, 1998.

COHEN, E.; SAGUY, I. Effect of water activity and moisture content on the stability of beet powder pigments. *Journal of Food Science*, 48, 703–707, 1983.

COSTA, C. M. L. Caracterização e análise experimental do recobrimento de semente de Jambu (Spilanthes oleranea) em leito fluidizado. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2010.

COUTINHO, A. P. C. *Produção e caracterização de maltodextrina a partir de amidos de mandioca e batata-doce*. Tese (Doutorado), Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu-SP, 2007.

COUTO, M. A. L.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G. Quantificação de vitamina C e capacidade antioxidante de variedades cítricas. Ciência Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 30, n. Supl. 1, p.15-19, 2010.

CYNTHIA, S. J.; BOSCO, J. D.; BHOL, S. Physical and structural properties of spray dried tamarind (*Tamarindus indica.L*) pulp extract powder with encapsulating hydrocolloids, *Int. J. Food Prop*. http://dx.doi.org/10.1080/10942912.2014.940536, 2014.

DALZELL, J. M. LFRA. *Ingredients Handbook, Food Colours*, Leatherhead, Leatherhead Food RA, 1997.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. Química de Alimentos de Fennema. 4.ed., Porto Alegre: Artmed, 2010. 900p.

DELGADO-VARGAS, F.; JIMÉNEZ, A.R.; PAREDES-LÓPEZ, O. Natural Pigments: Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains — Characteristics, Biosynthesis, Processing, and Stability. Critical Reviews in *Food Science and Nutrition*, v.40, n.3, p.173–289, 2000.

DELGADO-VARGAS, F.; PAREDES-LOPEZ, O. *Natural colorants for food and nutraceutical uses*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 167–219. 2002.

DERRINGER, G., AND SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables," **Journal of Quality Technology**, 12, 4, 214-219. 1980.

DOMIAN, E.; POSZYTEK, K. Wheat flour flowability as affected by water activity, storage time and consolidation. *Int. Agrophys*. 19, 119–124, 2005.

DUARTE, M. H.; QUEIROZ, E. R.; ROCHA. D. A.; COSTA, A. C.; ABREU, C. M. P. Qualidade de pitaia (*Hylocereus undatus*) submetida à adubação orgânica e armazenada sob refrigeração. *Brazilian Journal Food Technoloy*, Campinas, v. 20, 2017.

DUARTE, M.H. Armazenamento e qualidade de pitaya (Hylocereus undatus (haw) Britton & Rose) submetida a adubação orgânica. Dissertação( Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 113p, Lavras, 2013.

DUARTE-ALMEIDA, J, M.; SANTOS, J. R.; GENOVESE, M. I, LAJOLO, F. M. Avaliação da Atividade Antioxidante utilizando sistema β-Caroteno/Ácido Linoleico e Metodo de Sequestro de Radicais DPPH, Ciência Tecnologia de Alimentos, Campinas, 26(2): 446-452. 2006.

- Duangmal, K., Saicheua, B., Sueeprasan, S., 2008. Colour evaluation of freeze-dried roselle extract as a natural food colorant in a model system of a drink. LWT Food Science and Technology 41 (8), 1437–1445.
- EASTMAN, J.E. MOORE, MOORE, C.O. *Cold Water Soluble Granular Starch for Gelled Food Composition*. U.S. Patent No. 4465702 (1984). *engineering*. Moscow: Mir, 1982.
- ESQUIVEL, P.; STINTZING, F. C.; CARLE. Pigment pattern and expression of colour in fruits from different Hylocereus sp. Genotypes. Innovative *Food Science and Emerging Technologies* 8 (2007) 451–457, 2007a.
- ESQUIVEL, P.; STINTZING, F. C.; CARLE, R. Comparison of morphological and chemical fruit traits from different pitaya genotypes (*Hylocereus* sp.) grown in Costa Rica. *Journal of Applied Botany and Food Quality*. 81(1):7-14.2007b.
- FAZAELI, M., EMAM-DJOMEH, Z.; ASHTARI, A.K.; OMID, M. Effect of spray drying conditions and feed composition on the physical properties of black mulberry juice powder. *Food Bioprod. Process.* 90, 667–675, 2012.
- FELOWS, P. J. *Tecnologia do processamento de Alimentos: princípios e práticas*. 2ED. Porto Alegre, Artmed, 2006.
- FERRARI ET, C. C.; GERMER, S. P. M.; ALVIM, I. D.; VISSOTTO, F. Z.; AGUIRRE, J. M. Influence of carrier agents on the physicochemical properties of blackberry powder produced by spray drying, Int. *Journal Food Science Technology*. 47, 1237–1245, 2012.
- FERREIRA, C. D.; PENA, R. S.; Comportamento Higroscópico da Farinha da Pupunha (*Bactris gasipaes*). *Ciência Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 23(2), 251-255, 2003.
- FERREIRA, E.V.; BRANDÃO, P.R.G.; KLEIN, B.; PERES, A.E.C. Reologia de suspensões minerais: uma revisão. *Revista Escola de Minas*, v.58, n.1, p.83-87, 2005.
- FERREIRA, G. M. *Estudo das propriedades reológicas do sistema polpa de cu´puaço*. Tese (doutorado) –Universidade Federal do Rio de janeiro, 120 f, Rio de Janeiro, 2008.
- FERREIRA, G.M.; QUEIROZ, A.J.M.; CONCEIÇÃO, R.S.; GASPARETTO, C.A. Efeito da temperatura no comportamento reológico das polpas de caju e goiaba. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, v. 4, p.175-184, 2002.
- FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S.; MATOS, G. D.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. Ç.; SILVA, E. G. P.; PORTUGAL, L. A.; REIS, P. S.; SOUZA, A.

S.; SANTOS, W. N. L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta* 597, 179–186. 2007.

FERREIRA,G.M.; GUIMARÃES,M.J.O.C.; MAIA,M.C,A. Efeito da temperatura e taxa de cisalhamento nas propriedades de escoamento da polpa de cupuaçu (T. grandiflorum Schum) integral. *Revista Brasileira. de Fruticultura*, v. 30, p.385-389, 2008.

FERRY, J.D. *Viscoelastic properties of polymers*. New York: John Wiley &Sons, p. 641, 1980.

FONTES, C. P. M. L.; SILVA, J. L. A.; SAMPAIO-NETA. N. A.; COSTA, J. M. C.; RODRIGUES, S. Dehydration of Prebiotic Fruit Drinks by Spray Drying: Operating Conditions and Powder Characterization. *Food Bioprocess Technol* 7,2942–2950. 2014.

FOUST, A. S., WENZEL, L. A., CLUMP, C. W., et al., *Princípios das operações unitárias*, 2ª ed. LTC, Ed., Rio de Janeiro-RJ., 1982.

GANDÍA-HERRERO, F.; GARCÍA-CARMONA, F. Biosynthesis of betalains: yellow and violet plant pigments. *Trends in Plant Science*, Vol. 18, No, 6, 2013.

GARCÍA-CRUZ, E.E.; RODRÍGUEZ-RAMÍREZ, J.;MÉNDEZ-LAGUNAS, L.L.; MEDINA-TORRES, L. Rheological and physical properties of spray-dried mucilage obtained from Hylocereus undatus cladodes. Carbohydrate Polymers 91, 394–402, 2013.

GARCÍA – JUAREZ, O.; GARCÍA-VELAÁZQUAZ, A.; ORTIZ-CERECERES, J.; RUIZ-POSADAS, L.M.. Características de seis genótipos de pitahya (Hylocereus app). *Revista Chapingo, Série Horticultura*, 7(2), 177-195, 2001.

GEANKOPLIS, C. J. *Processos de Transporte y Operaciones Unitarias*, 3ª ed, México, CECSA, 1998.

GEBHARD, S. E.; LEMAR, L. E.; HAYTOWITZ, D. B.; PEHRSON, P. R.; NICKLE, M. S.; SHOWELL, (2008). USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 21. USDA National Nutrient Database for Standard Reference. Available from: <a href="http://www.ars.usda.gov/nutrientdata">http://www.ars.usda.gov/nutrientdata</a>, acessado em novembro de 2016.

GENSKOW, R. L., BEIMESCH, W. E., HECHT, J. P., *Psichrometry, Evaporative Cooling and Solids Drying*, 8<sup>a</sup> ed, Kansas, EUA, McGraw-Hill. 2008.

- GHARSALLOUI, A., ROUDAUT, G., CHAMBIN, O., VOILLEY, A., & SAUREL, R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*, 40, 1107–1121, 2007.
- GOMES, J.E.; PERECIN, D.; MARTINS, A. B. G.; FONTES, S.R. Comportamento de propriedades físicas, químicas e reológicas do suco de acerola armazenado a baixa temperatura. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.5, n.2, p.296-300, 2001.
- GOMES, P. M. A.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Caracterização e isotermas de adsorção de umidade da polpa de acerola em pó. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v. 4, n. 2, p. 157-165, 2002.
- GONÇALVES, J. R. *Introdução à reologia de alimentos fluidos*. Reologia e textura de alimentos. São Paulo: ITAL, 1989.
- GOULA, A. M., ADAMOPOULOS, K. G. Effect of maltodextrin addition during spray drying of tomato pulp in dehumidified air: I. Powder properties. *Drying Technology*, 26, 726–737, 2008.
- GOULA, A. M., ADAMOPOULOS, K. G., KAZAKIS, N. A. Influence of spray drying conditions on tomato powder properties. *Drying Technology*, 22, 1129–1151. 2004.
- GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K.G. A new technique for spray drying orange juice concentrate. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11. 342–351. 2010.
- GRIEBELER, C. G. O. Colorimetria da madeira de Eucalyptus grandis W. Hill ex Maiden modificada termicamente. Dissertação (Mestrado) Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal), Universidade do Paraná, Curitiba, PR, Brasil, 2013.
- GRIZOTTO, R. K.; BRUNS, R. E.; AGUIRRE, J. M; BATISTA, G. Otimização via metodologia de superfície de resposta dos parâmetros tecnológicos para produção de fruta estruturada e desidratada a partir de polpa concentrada de mamão. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, 25(1): 158-164, jan.-mar. 2005.
- HALLIWELL, B. Oxygen-derived species: their relation to human disease and environmental stress. *Environmental Health Perspectives*, v. 102, p. 5-12,1994.
- HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J. M. C. *Free radicals in biology and medicine*. Oxford University Press, Oxford, 1999.
- HALLIWELL, B.; *The Antioxidant Paradox*. The Lancet, v. 355, p. 1179-80, 2000.

HARRIS, N.N. et al. Betalain production is possible in anthocyanin producing plant species given the presence of DOPAdioxygenase and L-DOPA. BMC *Plant Biol*. 12, 34. 2012.

HARIVAINDARAN, K. V.; REBECCA, O. P. S.; CHANDRAN, S. Study of optimal temperature, pH e stability of dragon fruit (Hylocereus polyrhizus) peel for use as potential natural colorant. Pakistan j. Biol. Sci. 11: 2259-2263, 2008.

HERBACH, K. M.; MAIER C.; STINTZING, F. C.; CARLE R. Effects of processing and storage on juice colour and betacyanin stability of purple pitaya (Hylocereus polyrhizus) juice. *European Food Research and Technology*. 224: 649-658. 2007.

HERBACH, K. M.; STINTZING, F. C.; CARLE, R. Betalain Stability and Degradation - Structural and Chromatic Aspects. *Journal of food science*. Vol. 71, Nr. 41, 2006a.

HERBACH, K. M.; ROHE, M..; STINTZING, F.C.; CARLE, R. Structural and chromatic stability of purple pitaya (Hylocereus polyrhizus [weber] Britton & Rose) betacyanins as affected by the juice matrix and selected additives. *Food Research International*. 39, 667-677. 2006b.

HERBACH, K. M.; STINTZING, F. C.; CARLE, R. Stability and color changes of thermally treated betanin, phyllocactin, and hylocerenin solutions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, p. 390–398, 2006c.

HOA, T. T.; CLARK, C. J.; WADDELL, B. C. WOOLF, A. B. Postharvest quality of Dragon fruit (*Hylocereus undatus*) follwing disinfesting hot air treatments. *Postharvest Biology and technology.* 41 (1). p. 62-69, 2006.

HERBACH, K.M.; STINTZING, F.C.; CARLE, R. Impact of Thermal Treatment on Color and Pigment Pattern of Red Beet (*Beta vulgaris L.*) Preparations. Vol. 69, Nr. 6, JOURNAL OF FOOD SCIENCE, 2004.

Husain SR, Cillard J, Cillard P. Hydroxyl radical scavenging activity of flavonoids. *Phytochemistry*.26:2489–2497. 1987.

IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V., Unit operations in food engineering. *Food preservation technology*. series CRC Press LLC, Florida. 1996.

IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J. Local isotherm concept and modes of moisture binding in food products. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 24(1):77–79, 1976.

IGUAL, M.; RAMIRES, S.; MOSQUERA, L. H.; MARTINEZ-NAVARRETE, N. Optimization of spray drying conditions for lulo (*Solanum quitoense L.*) pulp. *Powder Technology*, 256, 233–238, 2014.

INSTITUTO Adolfo lutz. *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos*. 3. ed. São Paulo: Governo do Estado de São Paulo, v. 1, 1985.

JACKMAN, R. L.; SMITH, J. L. *Anthocyanins and betalains*. In: HENDRY, G. A. F.; HOUGHTON, J. D. (Eds.) Natural Food Colorants. 2nd ed. Londres: Chapman & Hall, p. 245-309, 1996.

JANGAM, S.V.; THORAT, B.N. Optimization of Spray Drying of ginger extract. *Drying Technology*. 28, 1426-1434. 2010.

Janiszewska E., Witrowa–Rajchert D., Effect of spray drying parameters on rosemary aroma microencapsulation. *Poish Journal Food Nutrition Sciences*. 57, 41–43, 2007.

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

JUNIOR, J.F.V., Souza, M.I.L., Nascimento, P.P.R.R., Cruz, D.L.S., 2011. Solos da Amazônia: etnopedologia e desenvolvimento sustentável. Revista Agroambiente Online, v. 5, n. 2, p.158-165, maio-agosto.

JUNQUEIRA, K. P.; FALEIRO, F. G.; JUNQUEIRA, N. T. V.; BELLON, G.; LIMA, C. A.; SOUZA, L. S. Diversidade genética de pitayas nativas do Cerrado com base em marcadores RAPD. *Revista Brasileira de Fruticultura*, Jaboticabal – SP 32 (3), 819-824, 2010.

JUNQUEIRA, K. P.; JUNQUEIRA, N. T. V.; RAMOS, J. D.; PEREIRA, A. V. Informações preliminares sobre uma espécie de pitaya do Cerrado. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados. 18p. (Documentos / Embrapa Cerrados, ISSN 1517 - 5111; 62, 2002.

KAJIYAMA, T.; PARK, K.J. Influência do Tamanho da Gota e do Teor da água final no Tempo de secagem em Secador Atomizador. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.12, n.1, p.29-36, 2010.

KHURI, A. I.; CORNELL, J. A. *Response surfaces: designs and analyses*. New York: Marcel Dekker, 1987.

KIM, H. J.; CHOI, H. K.; MOON, J. Y.; KIM, Y. S.; MOSADDIK, A.; CHO, S. K. Comparative Antioxidant and Antiproliferative Activities of Red and White Pitayas and

Their Correlation with Flavonoid and Polyphenol Content. *Journal of Food Science* Vol. 76, Nr. 1, 2011.

KOUA, B. K.; MAGLOIRE, P.; KOFFI, E.; GBAHA, P.; TOURE, S. Thermodynamic analysis of sorption isotherm s of cassava (*Manihot esculenta*). *Journal Food Science Technology*, 51(9):1711–1723. 2014.

LANDIM, E. M. C. *Obtenção, caracterização e avaliação da estabilidade de pigmentos naturais mocroencapsulados.* 89 f. Dissertação (Mestrado)- Mestrado em Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2008.

LARGO-AVILA, E.; CORTES RODRÍGUEZ, M.; CIRO-VELASQUEZ, H. J. The adsorption thermodynamics of sugarcane (*Saccharum officinarum L.*) poder obtained by spray drying technogy: vitae, *Revista de la Facultad de Química Farmaceutica* ISSN 0121-4004 / ISSNe 2145-2660. Vol. 21, 3, 2014.

LABUZA, T. P. Sorption Phenomena in Foods. *Food Technology*. v. 22, p. 263-272, 1968.

LE BELLEC e VAILLANT. *Pitahaya* (*pitaya*) (*Hylocereus spp.*). *In: yahia, E. M.* (*ad*). *Pasttharvest Biology an Technology of Tropical and Subtropical Fruits*. Vol. 4, Mmgosteen to White Sapote. Woodhead Publishing Ltd. P. 247-271, Cambridge, 2011.

LE BELLEC, F.; VAILLANT, F.; IMBERT, E. Pitahaya (Hylocereus spp.): a new crop, a market with a future. *Fruits*, France, v.61, n.4, p.237-250, 2006.

LECHENER, J. F. et al. Drinking water with red beetroot food color antagonizes esophageal carcinogenesis in N-nitrosomethylbenzylaminetreated rats. *J. Med. Food* 13, 733–739. 2010.

Lee K-H, Wu T-Y, Siow L-F. Spray drying of red (Hylocereus polyrhizus) and white (Hylocereus undatus) dragon fruit juices: physicochemical and antioxidant properties of the powder. *International Journal of Food Science and Technology* 48, 2391–2399, 2013.

LIAOTRAKOON, W.; DE CLERCQ, N.; VAN HOED, V.; DE WALLE, D. V.; LEWILLE, B.; DEWETTINCK, K. Impact of thermal treatment on physicochemical, antioxidative and rheological properties of white-flesh and red-flesh dragon fruit (Hylocereus spp.) purees. *Food Bioprocess Technology*, v. 6, n. 2, p. 416-430, 2013.

Lim, Y. Y., Lim, T. T., & Tee, J. J. Antioxidant properties of several tropical fruits: A comparative study. *Food Chemistry*, 103, 1003 – 1008, 2007.

- LIM, S. D.; YUSOF, Y. A.; CHIN, N. L.; TALIB, R. A.; ENDAN, J.; AZIZ, M. G. Effect of extraction parameters on the yield of betacyanins from pitaya fruit (Hylocereus polyrhizus) pulps. Journal of Food Agriculture e Environment Vol. 9 (2): 158-162. 2011
- LIMA, A. C. Caracterização, Propagação e Melhoramento Genético de Pitaya comercial e nativa do cerrado. Tese (Doutorado) FAV, Universidade de Brasília, Brasília, 199p, 2011.
- LIMA, A. Caracterização química, avaliação da atividade antioxidante in vitro e in vivo, e identificação dos compostos fenólicos presentes no Pequi. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 199p, 2008.
- LIMA, C. A.; FALEIRO, F. G.; JUNQUEIRA, N. T. V.; BELLON, G. Avaliação de características físico-químicas de frutos de duas espécies de pitaya. *Rev. Ceres*, Viçosa, v. 61, n.3, p. 377-383, mai/jun, 2014.
- LI-CHEN, W.; HSIU-WEN, H.; YUN-CHEN, C.; CHIH-CHUNG, C.; YU-IN, L.; JA-AN, A. H. Antioxidant and antiproliferative activities of red pitaya. *Food Chemistry*, v. 95, p. 319-327, 2006.
- LIU, W.; CHEN, X.D; SELOMUYA, C. On the spray drying of uniform functional microparticles. *Particuology*, 22, 1–12. 2015.
- LU, G., EDWARDS, C.G., FELLMAN, J.K., MATTINSON, D.S. & NAVAZIO, J. Biosynthetic origin of geosmin in red beets (*Beta vulgaris L.*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 1026–1029. 2003.
- LU, X.; WANG, Y.; ZHANG, Z. Radioprotective activity of betalains from red beets in mice exposed to gamma irradiation. *Eur. J. Pharmacol.* 615, 223–227, 2009
- LUIZ, L. C.; VARELLA, C. S. F.; SILVA, D. D. M.; BRANDÃO, D. L.; BATISTA, R. F.; FREITAS, R. P. Utilizando Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para Comparação de Medicamentos Genéricos e Similar com o seu Referência. *Revista Brasileira de Ciências da Saúde*, Volume 19 Número 3 Páginas 179-186 2015.
- Loh, S.K., Man, Y.B.C., Tan, C.P., Osman, A. & Hamid, N.S.A. (2005). Process optimisation of encapsulated pandan (Pandanus amaryllifolius) Powder Using Spraydrying Method. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 1999–2004.
- MAIA, A. B. R.; GOLGHER, M. "Parâmetros para Avaliação da Qualidade de Reconstituição do Leite em pó Desidratado em Secador de Aspersão ("Spray-Drier")". *Boletim sBcTa*, Campinas, v. 17, n. 3, p. 235-254.julho/setembro,1983

MARCOLINO, V. A. *Inclusão de bixina, curcumina e betanina em ciclodextrina para aplicação na industria de alimentos*. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2008.

MACDOGALL, D. B. (Ed.). *Colour in food: improving quality*. 378p. Boca Raton: CRC, 2002

MARCINKOWSKI, E. A. Estudo da Secagem, Curvas de Sorção e Predição de Propriedades Termodinâmicas da Proteina Texturizada de Soja. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

MARQUES, V. B. Germinação, Fenologia e Estimativa do Custo de Produção da Pitaia (Hylocereus undatus (haw) Britton & Rose). Tese( Doutorado) –Universidade Federal de Lavras, 113p, Lavras, 2013.

MASTERS, K. *Spray drying: An introduction to principles, operational practice and applications*. London: Leonard Hill Books. 1972.

MASSART, D. L.; VANDEGINST, B. G. M.; BUYDENS, L. M. C.; JONG, S. D.; *Spray drying: An introduction to principles, operational practice and applications*. London: Leonard Hill Books. 1972.

MASSART, D. L.; VANDEGINST, B. G. M.; BUYDENS, L. M. C.; JONG, S. D.; LEWI, P. J.; SMEYERS, J. V. *Spray Handbook of chemometrics and qualimetrics Part A*. Amsterdam: Elsevier; 2003.

MC CABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P., *Operaciones Unitarias em Ingenieria Quimica*, Madrid, Espanha, McGraw-Hill. 1998.

McCLEMENTS, D. J. Design to Improve the Delivery of Functional Lipophilic Components. **Annual Review of Food Science and Technology**, p. 241–269, 2010.

MEDEIROS, M. L.; AYROSA, A. M. I. B.; PITOMBO, R. N. M.; LANNES, S. C. S. Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products. *Journal of Food Engineering*, v.73, p.402-406, 2006.

MELLO, F. R. Avaliação das caractaristicas físico-químicas e e atividade antioxidante da pitaya e determinação do potencial do mesocarpo como corante natural para alimentos. Tese (Doutorado) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 20014.

MENDES, L.; IANO, Y.; SABLÓN, V.; PIETRO, R. D. Subsistema de compressmo e codificaçmo do sinal de vídeo dos padrões hdtv (parte ii). Revista Científica, v. 1516, p. 2338, 2000.

MENDONÇA, K.; JACOMINO, A.P.; MELHEM, T.X.; KLUGE, R.A. Concentração de etileno e tempo de exposição para desverdecimento de limão 'siciliano'. *Brazilian Journal of Food Technology*, Campinas, v. 26, n.2, p. 179-183, 2003.

MENON, A. S., MUJUMDAR, A. S., "Drying of solids: principles, classification, and selection of dryers." In: Mujumdar, A. S. (ed), *Handbook of Industrial Drying*, 1<sup>a</sup> ed., capítulo 9, New York, EUA, Marcel Dekker Inc. 1987.

MESSE, J. Y. ThermExcel. Issy Les Moulineaux: n. 45188030600019, 2003. Disponível em: <a href="http://www.thermexcel.com/english/index.htm">http://www.thermexcel.com/english/index.htm</a>. Acesso em: 23 Jun. 2016.

MONTGOMERY, D. C. *Design and analyses of experiments*, 3.ed., New York: Wiley, 1991.

MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, 5<sup>a</sup> ed. New York, 2001.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; HUBELE, N. F., 2004, *Estatística Aplicada à Engenharia*. 2. Rio de Janeiro, RJ: e-papers. 2004.

MOREIRA, R. A.; RAMOS, J. D.; MARQUES, V. B.; ARAÚJO, N. A.; MELO, P. C. Crescimento depitaya vermelha com adubação orgânica e granulado bioclástico. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 41, n. 5, p. 785-788, 2011.

MONTGOMERY, D.C. *Introduction to Statistical Quality Control*, fourth ed., John Wiley and Sons, 2001

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L.V.; KUSKOSKI, E.M. *Introdução à ciência de alimentos*. Florianópolis. Editora da UFSC, p. 255, 2002.

AL-MUHTASEB, A. H.; McMINN W. A. M.; MAGEE, T. R. A. MAGEE. Moisture sorption Isotherm Characteristics of Food Products: a review. *Institution of Chemical Engineers*, Vol 80, Part C, 2002.

AL-MUHTASEB, A. H.; McMINN W. A. M.; MAGEE, T. R. A. MAGEE. Water sorption isotherms of starch powders Part 1: mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering*, Vol. 61, p. 297-307, 2004.

MUJUMDAR, A. S. *Handbook of Industrial Drying*, 3<sup>a</sup> ed, Philadelphia, EUA, Taylor & Francis Group. 2006.

MULET, A.; GARCYA-PASCUAL, P.; SANJUÁN, N.; GARCÝA-REVERTER, J. Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel (Morchella esculenta). *Journal of Food engineering*, London, v. 53, p. 75-81, 2002

MULET, A.; GARCIA-REVERTER, J.; SANJUÁN, R.; BON, J. Sorption isosteric heat determination by thermal analysis and sorption isotherms. *journal of Food science*, v. 64, n. 1, p. 64-68, 1999

Nawani, N.N. & Kapadnis, B.P. Optimization of chitinase production using statistics based experimental designs. *Process Biochemistry*, 40, 651–660, 2005.

RESENDE, O.; CORREA, P. C.; GONELI, A. L. D.; RIBEIRO, D. M. Isotermas e calor Isostérico de sorção do feijão. *Ciência Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 26(3): 626-631, jul-set. 2006

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.

MUZAFFAR, K.; KUMAR, P. Parameter optimization for spray drying of tamarind pulp using response surface methodology. *Powder Technology* 279, 179–184, 2015.

NERD, A.; MIZHAHI, Y. Reproductive biology of cactus fruit crops. *Horticultural Reviews*. v.18, p.321-346, 1997.

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.; SINGH, P. Viscosity of blueberry and raspberry juices for processing applications. *Journal of Food Engineering*,69, 343–350, 2005.

NGUYEN, N.; BORKOWSKI, J. J. New 3-level response surface designs constructed from incomplete block designs. *Journal of Statistical Planning and Inference*, 138, 94–305, 2008.

OBÓN, J. M.; CASTELLAR, M. R.; FERNÁNDEZ-LOPEZ, J. A. Production of a red-purple food colorant from Opuntia stricta fruits by spray drying and its application in food model systems. *Journal of Food Engineering*, 90, 471–479, 2009.

CASTELLAR, M. R.; OBON, J. M.; FERNANDEZ-LOPEZ, J. A. The isolation and properties of a concentrated red-purple betacyanin food colourant from Opuntia stricta fruits. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 86,122–128, 2006.

- OLIVEIRA,J. S. Caracterização, extração e purificação por cromatografia de compostos de urucm. Tese (Doutor) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- OLIVEIRA, R. P. S. *Determinação das propriedades físicas e de transporte de suco da acerola*. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 148 f ,1997.
- OLIVEIRA, C. C. A. Determinação do calor Isostérico de sorção e da Entropia Diferencial do cajá em pó microencapsulado com diferentes Formulações. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.8, n.2, p.103-109, 2006.
- OLIVEIRA, F.M.N. *Secagem e Armazenamento da polpa de Pitanga*. Dissertação ( Mestrado em Engenharia Agrícola) Centro de Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande, Paraiba, 197f, 2006.
- OLIVEIRA. L. A.; ABREU, W. C.; OLIVEIRA, C. L.; PINTO, K. M.; CARVALHO, G. B. M.; BARCELOS, M. F. P. "Composição química da pitaia vermelha (*Hylocereus polyrhizus*) e branca (*Hylocereus undatus*)". **In**: XIX *Congresso de pós-graduação da UFLA*. Lavras, Brasil. Anais, 2010.
- OLIVEIRA, E. A.; JUNQUEIRA, S. F.; MASCARENHAS, R.J. Caracterização fisico-química e nutricional do fruto da palma (Opuntia fícus indica l. mill) cultivada no sertão do sub-médio São Francisco. Holos, v. 3, n. 27, p. 113-119, 2011
- OLIVEIRA, M. I. S.; TONON, R. V.; NOGUEIRA, R. I.; CABRAL, L. M. C. Estabilidade da polpa de morango atomizada utilizando diferentes agentes carreadores. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 16, n. 4, p. 310-318, 2013.
- OLIVEIRA, D. M.; CLEMENTE, E.; COSTA, M. C. Hygroscopic behavior and degree of caking of grugru palm (Acrocomia aculeata) poder. *J Food Sci Technol*. 51(10):2783–2789, 2014.
- ORDÓNEZ, J. A. *Tecnologia de Alimentos Componentes dos Alimentos e Processos*, 1 ed., Editora rtmed , v. 1, Porto Alegre, 2005
- PARK, K. J. BIN, A.; BROD, F. P. R. Obtenção das isotermas de sorção e Modelagem Matemática para a Pêra Bartlett (*Pyrussp.*) com e sem Desifdratação Osmótica. *Ciência Tecnologia de Alimento*. Campinas, 21(1): 73-77, jan.-abr. 2001.
- PATHARE, P. B.; OPARA, U.L.; AL-SAID, F.A. Colour measurement and analysis in fresh and processed foods: A review. *Food and Bioprocess Technology*. vol. 6, no. 1, pp. 36-60. 2013.

- PATEL, K. C., & Chen, X. D. Production of spherical and uniform-sized particles using a laboratory ink-jet spray dryer. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2, 415–430, 2007.
- PATIL, V.; CHAUHAN, A. K.; SING, R. P.; Optimization of the spray-drying process for developing guava powder using response surface methodology. *Powder Technology* 253, 230–236, 2014.
- PEÑA, L. M. R., Estudo da instantaneização de misturas contendo cacau em pó por aglomeração com jato de vapor. Campinas, 259p. Tese (Doutorado) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2003.
- PEREDA, J. A.O.; RODRÍGUEZ, M. I. C.; ALVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MINGUILLÓN, G. D. G. F.; PERALES, L. H.; CORTECERO, M. D. S. *Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos*. Porto Alegre: Artmed, v.1, 2005.
- PEREIRA, B. Frutas Finas. *Revista Frutas e derivados*, Campinas SP, ano 2, edição 5, p.14-17, 2007.
- PHISUT, N. Spray drying technique of fruit juice powder: some factors inflencing the properties of product. International Food Research Journal. 19(4), 1297-1306. 2012.
- PINTO, K. M.; ABREU, W. C.; OLIVEIRA, C. L.; BARCELOS, M. F. P.; OLIVEIRA. L. A; CARVALHO, G. B. M. Caracterização física de duas variedades de pitaia. In: XIX *Congresso de Pós-Graduação da UFLA*. 2010.
- PONTES, L. V. Avaliação sensorial e instrumental da cor de misturas em pó para refresco, bebida isotônica e gelatina utilizando corantes naturais. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Viçosa (UFV). p. 86, Viçosa-MG, Viçosa, 2004.
- QUEK, S. Y., CHOK, N. K.; SWEDLUND, P. The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders. *Chemical Engineering and Processing*. 46, 386–392. 2007.
- QING, S. U.; ROWLEY, K. G.; BALAZS, N. D. H. Carotenoids Separation Methods Applicable to Biological Samples. *Journal of Chromatography* B, 781, 393-418, 2002.
- Rai, A.K., Nived, C., Sakhare, P.Z., Suresh, P.V., Bhaskar, N. & Mahendrakar, N.S. (2009). Optimization of acid hydrolysis conditions of delimed tannery fleshings by response surface method. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 68, 967–974, 2009.

- RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. *Engineering Properties of Foods*. Marcel Dekker Inc, New York, USA. 1995
- RÉ, M.I. Microencapsulation by spray drying. *Drying Technology*, v.16, n.6, p.1195-1236, 1998.
- ROUSTAPOR, O. R.; HOSSEINALIPOUR, M.; GHOBADIAN, B. Na Experimental Investigation of Lime Juice in a pilot Plant Spray Dryer. *Drying Technology*, v. 24, n 2, p. 187-188, 2006.
- ROUSTAPOR, O. R.; HOSSEINALIPOUR, M.; GHOBADIAN, B.; MOHAGHEGH, F. A proposed numerical—experimental method for drying kinetics in a spray dryer. Journal of Food Engineering, 90, p.20–26, 2009.
- RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; PÉREZJIMÉNEZ, J; SAURA-CALIXTO, F. D. *Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre DPPH*. Comunicado Técnico 127 EMBRAPA, jul. 2007.
- RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; FERNANDE, F. A. N.; BRITO, E. Free radical scavenging behavior of ten exotic tropical fruits extracts. *Food Research International*, 44, p.2072–2075, 2011.
- SANTHALKSHMY, S.; BOSCO, S. J. D; FRANSIS, S.; SABEENA M.. Effect of inlet temperature on physicochemical properties of spray-dried jamun fruit juice powder. *Powder Technology*, 274, 37–43. 2015.
- SARAVACOS, G. D.; KOSTAROPOULOS, A. E. Transport properties in processing of fruits and vegetables. *Food Technology*, v.49, p.99-105, 1995.
- SATO, S. T. A.; RIBEIRO, S. C. A; SATO, M. K.; SOUZA, J. N. S. Caracterização física e físico-química de pitayas vermelhas (*Hylocereus costaricensis*). *Journal of Bioenergy and Food Science*, Macapá, v.1, n. 2, p.46-56, jul / set, 2014
- SÃO JOSÉ, A. R.; SOUZA, I. V. B.; FILHO, J. M.; MORAIS, O. M. *Manga: tecnologia de produção e mercado*. Vitória da Conquista, BA: UESB, p.361 1996.
- SAWADA, A. Sawada Produtos da Terra Sitio Sawada. Disponível em: < https://www.youtube.com/watch?v=c4ikWM553eA >.Acesso em Janeiro de 2017
- SCHIOZER, A. L.; BARATA, L. E. S. Estabilidade de Corantes e Pigmentos de Origem Vegetal. Revista Fitos, v 03,n 02, 2007.

- SHAFIQ, A. M; SINGH, A. Sorption isotherm characteristics of anole flakes. *J Food Sci Technol* 48(3):335–343. 2011.
- SHAHID, M.; AHAHID-UL-IALAM.; MOHAMMAD, F. Recent advancements in natural dye applications. *Journal of Cleaner Production*, 53, 310-331, 2013.
- SHIMADA, S.; OTSUKI, H.; SAKUTA, M. Transcriptional control of anthocyanin biosynthetic genes in the Caryophyllales. *Journal of Experimental Botany*, Vol. 58, No. 5, pp. 957–967, 2007.
- SHOEFS, B. Determination of pigments in vegetables. *Journal of Chromatography A*, 1054, 217-226, 2004.
- SIKORSKI, Z. E. *Chemical and functional properties of food components*. 3ª edição. Taylor & Francis Group. New York. 2007.
- SILVA, A. G.; CONSTANT, P. B. L.; GABRIEL, E. N.; GONÇALVES, R. A. S.; AREAL, E. R. S.; STRINGHETA, P. C.; MAIA, M. C. A. Quantificação de antocianinas do mangostão (Garcinia mangostana L.). **In**: Anais do "XX Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos", Curitiba-PR, 2006.
- SILVA, G. P. Análise experimental da secagem do corante hodrossolúvel de urucum (Bixa orellana L) em leito de jorro. . Dissertação (Mestrado) PPGEQ (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil, 2016.
- SILVA, Y. C.; MATA, E. R. M. C.; DUARTE, M. E. M.; CAVALCANTI, A. S. R. R. M.; GUEDES, M. A.; OLIVEIRA, C. C. A. Determinação do calor isostérico de sorção e da entropia diferencial do cajá em pó microencapsulado com diferentes formulações. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.8, n.2, p.103-109, 2006.
- SILVA, P. I.; STRINGHETA, P. C.; TEÓFILO R. F.; OLIVEIRA I. R. N. Parameter optimization for spray-drying microencapsulation of jaboticaba (Myrciaria jaboticaba) peel extracts using simultaneous analysis of responses. *Journal of Food Engineering* 117, 538–544, 2013.
- SILVA, Y. C.; MATA, M. E. R. M.; DUARTE, M. E. M.; CAVALCANTI, A. S.E.; GUEDES, M. A.; SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*. v.16, p.144-168, 1965.
- SINH, R. P.; HELDMAN, D. R. *Introducción a la ingeniería de los alimentos*. Zaragoza: Acribia, 1998.

- SOUZA, E. M. P. Extração, análise da estabilidade, higroscopicidade e reologia do corante de pitaya (Hylocereus costaricensis). Tese (Doutorado) PRODERNA (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia), Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil, 2015.
- STINTZING, F. C.; SCHIEBER, A.; CARLE, R. Betacyanins in fruits from red-purple pitaya, Hylocereus polyrhizus (Weber) Britton e Rose. *Food Chemistry*. London, v. 77, n. 1, p. 101-106, 2002.
- STINTZING, F. C.; SCHIEBER, A.; CARLE, R. Evaluation of colour properties and chemical quality parameters of cactus juices. *European Food Research Technology*, 216, p.303–311, 2003.
- STINTZING, F. C.; SCHIEBER, A.; CARLE, R. Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food, and in human nutrition. Trends in *Food Science & Technology*, 15, p.19–38, 2004.
- STINTZING, F. C.; CARLE, R. Betalains e emerging prospects for food scientists. *Food Science & Technology*, 18, p.514-525, 2007.
- STRACK, D.; VOGT, T.; SCHLIEMANN, W. Recent advances in betalain research. *Phytochemistry*, v 62, p.247-269, 2003.
- STRINGHETA, P.C.; BOBBIO, P.A. Copigmentação de Antocianinas: uso de corantes naturais em alimentos processados. *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, v. 14, p. 34-37, 2000.
- STRINGHETA, P. C.; PONTES, L. V.; CUNHA, A. C.; REIS, R. C.; SOBRINHO, P. S. C.; QUISPE, F. F.; ROBERTO, C. D. Estudo da estabilidade de antocianinas de uvas sob efeito de temperatura e luz. *In*: "Anais do IV Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos" (SLACA), Campinas-SP, 2001.
- SOUZA, A. S.; WALTER. N. L. S.; FERREIRA, S. L. C. Application of Box–Behnken design in the optimization of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part* B, 609:737–42, 2005.
- SOUZA, G. S. *Introdução aos modelos de regressão linear e não-linear*. Brasília, Embrapa, p. 489, 1998.
- SURFACE MEASUREMENT SYSTEMS, UK. DVS Technique. Disponível em: <a href="http://www.thesorptionsolution.com/Products\_DVS\_Advantage\_Instrument.php">http://www.thesorptionsolution.com/Products\_DVS\_Advantage\_Instrument.php</a>. Acesso em: 15 de dezembro 2016.

- TANAKA Y, SASAKI N, OHMIYA, A. Biosynthesis of plant pigments: anthocyanins, betalains and carotenoids. *Plant Journal* 54: 733–749. 2008.
- TEUNOU, E., FITZPATRICK, J. J., SYNOTT, E. C. Characterisation of food powder flowability. *Journal of Food Engineering*, v. 39, n. 1, p. 31-37, Janeiro, 1999.
- THIES, C.; VILSTRUP, P. Microencapsulation: what it is and purpose. In: Microencapsulation of food ingredients. *Surrey, Leatherhead Publishing*, 2001, p.1-30.
- TIANO, P. C. M. Cor e colorimetria. Minicursos CRQ-IV (Conselho Regional de Química IV Região) São Paulo (SP), 2009.
- TSAMI, E.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G. D. Heat of sorption of water in dried fruits. *Journal Food Science Technology* 25, p.350–359, 1990.
- TONON, R. V., BRABET, C., & HUNBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. *Journal of Food Engineering* 88, 411e418, 2008.
- TONON, R. V. Secagem por Atomização do suco de açaí: Influência das variáveis de processo,, qualidade e estabilidade do produto. Tese (Doutorado) Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2009.
- TONON, R. V.; BARONI, A. F.; BRABET, C.; GILBERT O.; PALLET, D.; HUBINGER, M. D. Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. *Journal of Food Engineering* 94, p.215–221, 2009.
- TONON, R. V.; BRABET, C.; HUNBINGER, M. D. Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried açai (Euterpe oleracea Mart.) juice produced with different carrier agents. *Food Research International*, 43, p. 907–914, 2010.
- TONON, R. V.; BRABET, C.; HUNBINGER, M. D. Aplicação da secagem por atomização para a obtenção de produtos funcionais com alto valor agregado a partir do açaí. *Inc. Soc.*, Brasília, DF, v. 6 n. 2, p.70-76, jan./jun. 2013.
- TURCHIULI, C.; GIANFRANCESCO, A.; PALZER, S.; DUMOULIN, E. Evolution of particle properties during spray drying with stickiness and agglomeration control. *Powder Technology*, v. 208, p. 433-440, 2011.
- UGGLA, M.; GUSTAVSSON, K. E.; OLSSON, E. E.; NYBOM, H. Change in colour and sugar content in rose hips (Rosa dumalis l. and Rosa rubiginosa L.) during ripening. J. Hort. Sci. and Biotech. 80: 204-208, 2005.

USDA.UNITED STATES DEPARTAMENT OF AGRICULTURE. Composition of foods. *Agricultural Research Center Service*. Washington. D.C. U.S.A. Agriculture handbook n. 8,1963. 190p.

VALENTAS, K J; ROTSTEIS, E.; SINGH, R.P.; *Handbook of food Engineering practice*. CRC press, New York, 1997.

VALENTE, M. C. C. Processamento do extrato formulado antociânico de açaí (Euterpe Oleracea Mart.) em spray dryer para obtenção de corante em pó. Tese (Doutorado) – PRODERNA (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia), Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil, 2017.

VALKO, M.; LEIBFRITZ, D.; MONCOL, J.; CRONIN, M.T.D.; MAZUR, M.; TELSER, J. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, v.39, n.1, p.44-84, 2006.

VAILLANT, F., PEREZ, A., DAVILA, I., DORNIER, M., & REYNES, M. Colorant and antioxidant properties of red-purple pitahaya (Hylocereus sp). *Fruits*, 60, 3–12, 2005.

VALLILO, M. I.; MORENO, P. R. H.; OLIVEIRA, E.; LAMARDO, L. C. A.; GARBELOTTI, M. L. Composição Química dos Frutos de *Campomanesia xanthocarpa* Berg-Myrtaceae. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 28, p. 231-237, 2008.

VAN DEN BER, C, Food-water relations: progress and integration, comments and thoughts, Water Relations in Foods, Levine, H. and Slade, L. (ed) (Plenum Press, New York, USA). pp 21–28, 1991.

VENDRÚSCULO, A. T. Comportamento reológico e estabilidade física de polpa de carambola (Averrhoa carambola L). Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal do Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 2005.

VENTURA, M.; RAVAGLIA, G.; SANSAVINI, S. et al. L'época di raccolta come scelta per migliorare la qualità di pesche e nettarine. Rivista di Frutticoltura. n°. 7/8. p. 63-67. 1992.

VILAS-BOAS, E. V de B. *Avaliação nutricional dos alimentos*. Lavras: UFLA/FAEPE,51P, 1999.

VISSOTO, F. Z.; MONTENEGRO, F. M.; SANTOS, J. M.; OLIVEIRA, S. J. R. Avaliação da influencia dos processos de lecitinação e de aglomeração nas propriedades físicas de achocolatado em pó. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 26 (3), p. 666-671, 2006.

VIZZOTTO, M.; SCHIAVON, M. V.; PEREIRA, E. S.; MUNHOZ, P. C.; FONSECA, L. S.; FERRI, N.M. L.; KROLOW, A. C. Caracterização físico-química, composição mineral e compostos bioativos em duas espécies de pitaias da região Sul do Brasil. – .(Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento/ Embrapa Clima Temperado),28p., Pelotas, 2015.

WYBRANNIEC, S.; MIZRAHI, Y. Generation of decarboxylated na dehydrogenated betacyanins in thermally treated purified fruit extract from purple pitaya (Hylocereus polyrhizus) monitored by LC-MS/MS. J Agric. Food Chem. 53: 6704-6712, 2005.

WALTON DE, MUMFORD CJ. Spray dried products characterization of particle morphology. *Chem. Eng. Res. Des.* 77: 21-28 (1999).

WANG, S. Y.; CAMP, M. J. Temperatures after bloom affect plant growth and fruit quality of strawberry. Sci. Hort. 85: 183-199, 1999.

WELLS J. Pré-formulação farmacêutica. In: Aulton ME. Delineamento de formas farmacêuticas. Porto Alegre: Artmed, Cap. 8, p.124-148, 2005.

WU L. C, HSU, H. W; CHEN, Y. C.; CHIU, C. C.; LIN, Y. I.; HO J.A. Antioxidant and antiproliferative activities of red pitaya. *Food Chemistry* 95:319–327, 2006.

YUSOF, Y. A.; MOHD SALLEH, F. S.; CHIN, N. L.; TALIB, R. A.. The drying and tableting of pitaya powder. *Journal of Food Process Engineering*, 35, p. 763-771, 2011.

### **APÊNDICE**

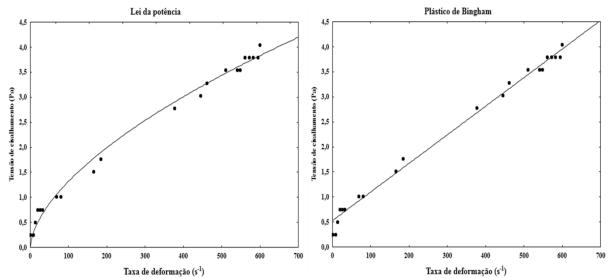
### APÊNDICE A

### VALORES EXPERIMENTAIS DO COMPORTAMENTO RELÍGICO DO SUCO DA PITAYA

Tabela A1: Dados experimentais do comportamento reológico do suco de pitaya

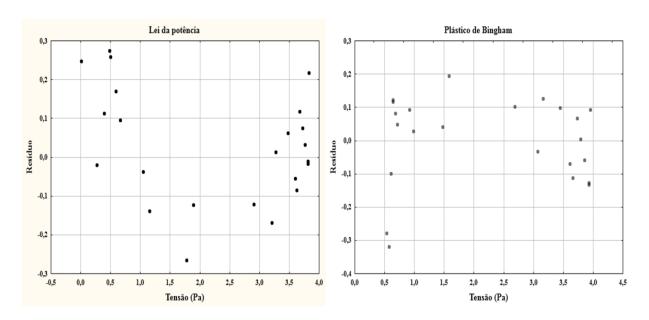
Tensaõ de cisalhamento (Pa)	Taxa de cisalhamento (s <sup>-1</sup> )	Viscosidade (Pa.s)
0,253	0,008499	0,01
0,253	7,029	0,013
0,506	12,99	0,0165
0,759	18,51	0,015
0,759	19,49	0,0103
0,759	25,72	0,00681
0,759	31,33	0,00709
1,012	67,9	0,00681
1,012	79,3	0,00865
1,513	164,9	0,00767
1,771	183,3	0,0069
2,783	376,5	0,00672
3,036	444,4	0,00683
3,289	461	0,00713
3,542	510,3	0,00694
3,542	539,6	0,00656
3,542	547,2	0,00647
3,795	560	0,00678
3,795	571	0,00665
3,795	582	0,00652
3,795	594,9	0,0068
4,048	599,8	0,00633
3,801	594,9	0,00632

### APÊNDICE B CURVAS DE TENSÃO versus TAXA DE CISALHAMENTO AJUSTADAS AOS MODELOS DE COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO SUCO DE PITAYA



### **APÊNDICE C**

# DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS PELO AJUSTE AOS MODELOS DE COMPORTAMENTO REOLÓGICO



### **APÊNDICE D**

### FAIXA DE RESÍDUOS GERADOS DO AJUSTE AO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY

Tabela C1: Dados da faixa de resíduo para o modelo de Herschel-Bulkley

OBSERVADOS	PREDITOS	RESÍDUOS
0,253	0,357619798	-0,104619798
0,253	0,464751789	-0,211751789
0,506	0,531434794	-0,0254347943
0,759	0,587297379	0,171702621
0,759	0,596809957	0,162190043
0,759	0,655110223	0,103889777
0,759	0,705024525	0,0539754745
1,012	0,995535915	0,0164640848
1,012	1,07823479	-0,0662347885
1,513	1,63808071	-0,125080712
1,771	1,74896623	0,0220337665
2,783	2,80573929	-0,0227392914
3,036	3,14602284	-0,110022843
3,289	3,22745538	0,0615446183
3,542	3,46569399	0,0763060121
3,542	3,6049216	-0,0629215982
3,542	3,64076662	-0,0987666152
3,795	3,70089624	0,0941037557
3,795	3,75233407	0,0426659332
3,795	3,80355905	-0,0085590461
3,795	3,86336737	-0,0683673745
4,048	3,88601189	0,161988113
3,801	3,86336737	-0,0623673745

# APÊNDICE E VALORES EXPERIMENTAIS DA VISVOSIDADE APARENTE VERSUS TAXA DE DEFORMAÇÃO PARA O SUCO DA PITAYA E PARA AS SUSPENSÕES DE SECAGEM

**Tabela D1:** Valores para viscosidade aparente  $(\eta_{ap})$  versus a taxa de deformação  $(\dot{\gamma})$ 

Suc	0	Suspensâ	ĭo 10%	Suspensão	o 20%	Suspensã	ío 30%
Suc	O	Maltode	extrina	Maltode	xtrina	Maltode	extrina
$\eta_{ap}$	γ	$\eta_{ap}$	γ	$\eta_{ap}$	γ	$\eta_{ap}$	γ
0,0233	10,86	2,48	0,102	0,0166	15,22	15,22	2,227
0,0131	19,31	0,0384	6,587	0,013	38,81	38,81	12,72
0,00902	28,04	0,0195	12,99	0,0112	45,21	45,21	17
0,00561	45,12	0,0235	21,54	0,0102	49,75	49,75	25,54
0,00434	58,29	0,0132	38,45	0,00913	83,13	83,13	29,73
0,0039	64,8	0,0125	40,58	0,00887	85,53	85,53	34,09
0,00306	82,77	0,0118	42,89	0,00818	92,83	92,83	57,58
0,00282	89,62	0,00938	53,93	0,00765	99,23	99,23	64,17
0,00263	96,21	0,00902	56,07	0,00718	105,7	105,7	70,67
0,00242	104,6	0,00805	62,83	0,00689	110,1	110,1	75,29
0,00237	106,8	0,00667	75,83	0,0065	116,7	116,7	88,74
0,00219	115,6	0,00611	82,77	0,00617	123,1	123,1	95,77
0,00215	117,7	0,00536	94,43	0,00595	127,5	127,5	100,1
0,002	126,3	0,00371	136,4	0,00557	136,3	136,3	116,8
0,00194	130,7	0,00183	138,6	0,00532	142,7	142,7	119
0,00184	137,2	0,0018	140,8	0,00517	146,9	146,9	121,1
0,00176	143,7	0,00172	147,4	0,00481	157,7	157,7	125,5
0,00337	150,2	0,00167	151,7	0,00462	164,2	164,2	129,7
0,00328	154,4	0,0016	158,3	0,00444	170,8	170,8	159
0,0031	163,1	0,00153	165,1	0,00571	177,1	177,1	163,1
0,00299	169,5	0,00146	173,5	0,00538	188,2	188,2	167,4
0,00287	176	0,00134	188,8	0,00504	200,8	200,8	177,9
0,00284	178,1	0,00133	190,9	0,00498	203	203	180,1
0,00406	186,9	0,00131	193,1	0,00609	207,6	207,6	194,5
0,00393	193,1	0,00129	195,4	0,00472	214,2	214,2	196,8
0,00507	199,6	0,00125	201,8	0,00463	218,7	218,7	198,9
0,00372	204,3	0,00121	208,4	0,00449	225,2	225,2	203,3
0,00476	212,6	0,00238	212,6	0,00433	233,7	233,7	207,6
0,00471	215	0,00231	219	0,00425	238,1	238,1	212
0,00457	221,3	0,00333	227,7	0,00517	244,7	244,7	216,2
0,00444	227,9	0,00218	232,1	0,00508	249,1	249,1	220,5
0,00427	236,7	0,00316	240,5	0,00495	255,5	255,5	224,9
0,00424	238,7	0,00307	247,2	0,00483	261,9	261,9	231,1
0,00511	247,6	0,00396	255,5	0,00467	270,7	270,7	233,4
0,00402	251,7	0,00389	260	0,00548	277,2	277,2	235,7
0,00388	260,8	0,00383	264,1	0,0054	281,3	281,3	240,1
0,00385	262,8	0,00377	268,4	0,00527	287,8	287,8	246,5
0,00466	271,5	0,00368	274,8	0,00519	292,3	292,3	252,9
0,00458	275,9	0,00363	279	0,00589	300,6	300,6	263,6
0,00448	282,4	0,00434	291,7	0,00577	307,1	307,1	265,8
0,00435	290,9	0,0043	294	0,0065	311,5	311,5	276,2
0,00431	293,2	0,00421	300,3	0,00641	315,8	315,8	280,4
0,00422	299,6	0,00412	306,8	0,00628	322,3	322,3	284,8
0,00413	306,2	0,00404	313,2	0,00612	330,9	330,9	293,2
0,00405	312,5	0,00401	315,3	0,00604	335,3	335,3	301,6
0,00394	320,9	0,00466	325,9	0,00667	341,6	341,6	303,8
0,00467	325,3	0,0046	330,3	0,00658	345,9	345,9	305,9
0,00384	329,7	0,0052	340,9	0,00646	352,4	352,4	316,7
0,00452	336,1	0,00443	343	0,00634	359	359	323,1
0,00443	342,7	0,00437	347,5	0,00623	365,3	365,3	327,3

#### **APÊNDICE F**

# DADOS DO TESTE DE FISHER - SNEDECOR APLICADOS À ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DE RESPOSTA E ESCALA DE DESEJABILIDADE UTILIZADA NA OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE ENTRADA

**Tabela C1.** Limites unilaterais da distribuição de Fisher - Snedecor ao nível de 10% de probabilidade

V1 V2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	- 00
1	39.86	49,50	53,59	55,83	57,24	58,20	58,91	59,44	59,86	60,19	60,71	61,22	61,74	62,00	62,26	62,53	62,79	63,06	63,33
2	8,53	9,00	9,16	9,24	9,29	9,33	9,35	9,37	9,38	9,39	9.41	9,24	9,44	9,45	9,46	9,47	9,47	9,48	9,49
3	5,54	5,46	5,39	5,34	5,31	5,28	5,27	5,25	5,24	5,23	5,22	5,20	5,18	5,18	5,17	5,16	5,15	5,14	5,13
4	4,54	4,32	4,19	4,11	4,05	4,01	3,98	3,95	3,94	3,92	3,90	3,87	3,84	3,83	3,82	3,80	3,79	3,78	3,76
5	4,06	3,78	3,62	3,52	3,45	3,40	3,37	3,34	3,32	3,30	3.27	3,24	3,21	3,19	3,17	3,16	3,14	3,12	3,10
6	3,78	3,46	3,29	3,18	3,11	3,05	3,01	2,98	2,96	2,94	2,90	2,87	2,84	2,82	2,80	2,78	2,76	2,74	2,72
7	3,59	3,26	3,07	2,96	2,88	2,83	2,78	2,75	2,72	2,70	2,67	2,63	2,59	2,58	2,56	2,54	2,51	2,49	2,47
8	3,46	3,11	2,92	2,81	2,73	2,67	2,62	2,59	2,56	2,54	2,50	2,46	2,42	2,40	2,38	2,36	2,34	2,32	2,29
9	3,36	3,01	2,81	2,69	2,61	2,55	2,51	2,47	2,44	2,42	2,38	2,34	2,30	2,28	2,25	2,23	2,21	2,18	2,16
10	3,29	2,92	2,73	2,61	2,52	2,46	2,41	2,38	2,35	2,32	2,28	2,24	2,20	2,18	2,16	2,13	2,11	2,08	2,06
11	3,23	2,86	2,66	2,54	2,45	2,39	2,34	2,30	2,27	2,25	2,21	2,17	2,12	2,10	2,08	2,05	2,03	2,00	1,97
12	3,18	2,81	2,61	2,48	2,39	2,33	2,28	2,24	2,21	2,19	2,15	2,10	2,06	2,04	2,01	1,99	1,96	1,93	1,90
13	3,14	2,76	2,56	2,43	2,35	2,28	2,23	2,20	2,16	2,14	2,10	2,05	2,01	1,98	1,96	1,93	1,90	1,88	1,8
14	3,10	2,73	2,52	2,39	2,31	2,24	2,19	2,15	2,12	2,10	2,05	2,01	1,96	1,94	1,91	1,89	1,86	1,83	1,8
15	3,07	2,70	2,49	2,36	2,27	2,21	2,16	2,12	2,09	2,06	2,02	1,97	1,92	1,90	1,87	1,85	1,82	1,79	1,7
16	3,05	2,67	2,46	2,33	2,24	2,18	2,13	2,09	2,06	2,03	1,99	1,94	1,89	1,87	1,84	1,81	1,78	1,75	1,7
17	3,03	2,64	2,44	2,31	2,22	2,15	2,10	2,06	2,03	2,00	1,96	1,91	1,86	1,84	1,81	1,78	1,75	1,72	1,68
18	3,01	2,62	2,42	2,29	2,20	2,13	2,08	2,04	2,00	1,98	1,93	1,89	1,84	1,81	1,78	1,75	1,72	1,69	1,6
19	2,99	2,61	2,40	2,27	2,18	2,11	2,06	2,02	1,98	1,96	1,91	1,86	1,81	1,79	1,76	1,73	1,70	1,67	1,6
20	2,97	2,59	2,38	2,25	2,16	2,09	2,04	2,00	1,96	1,94	1,89	1,84	1,79	1,77	1,74	1,71	1,68	1.64	1,6
21	2,96	2,57	2,36	2,23	2,14	2,08	2,02	1,98	1,95	1,92	1,87	1,83	1,78	1,75	1,72	1,69	1,66	1,62	1,58
22	2,95	2,56	2,35	2,22	2,13	2,06	2,01	1,97	1,93	1,90	1,86	1,81	1,76	1,73	1,70	1,67	1,64	1,60	1,57
23	2,94	2,55	2,34	2,21	2,11	2,05	1,99	1,95	1,92	1,89	1,84	1,80	1,74	1,72	1,69	1,66	1,62	1,59	1,50
24	2,93	2,54	2,33	2,19	2,10	2,04	1,98	1,94	1,91	1,88	1,83	1,78	1,73	1,70	1,67	1,64	1,61	1,57	1,50
25	2,92	2,53	2,32	2,18	2,09	2,02	1,97	1,93	1,89	1,87	1,82	1,77	1,72	1,69	1,66	1,63	1,59	1,56	1,53
26	2,91	2,52	2,31	2,17	2,08	2,01	1,96	1,92	1,88	1,86	1,81	1,76	1,71	1,68	1,65	1,61	1,58	1,54	1,50
27	2,90	2,51	2,30	2,17	2,07	2,00	1,95	1,91	1,87	1,85	1,80	1,75	1,70	1,67	1,64	1,60	1,57	1,53	1,4
28	2,89	2,50	2,29	2,16	2,06	2,00	1,94	1,90	1,87	1,84	1,79	1,74	1,69	1,66	1,63	1,59	1,56	1,52	1,4
29	2,89	2,50	2,28	2,15	2,06	1,99	1,93	1,89	1,86	1,83	1,78	1,73	1,68	1,65	1,62	1,58	1,55	1,51	1,4
30	2,88	2,49	2,28	2,14	2,05	1,98	1,93	1,88	1,85	1,82	1,77	1,72	1,67	1,64	1,61	1,57	1,54	1,50	1,4
40	2,84	2,44	2,23	2,09	2,00	1,93	1,87	1,83	1,79	1,76	1,71	1,66	1,61	1,57	1,54	1,51	1,47	1,42	1,38
60	2,79	2,39	2,18	2,04	1,95	1,87	1,82	1,77	1,74	1,71	1,66	1,60	1,54	1,51	1,48	1,44	1,40	1,35	1,2
120	2,75	2,35	2,13	1,99	1,90	1,82	1,77	1,72	1,68	1,65	1,60	1,55	1,48	1,45	1,41	1,37	1,32	1,26	1,19
000	2,71	2,30	2,08	1,94	1,85	1,77	1,72	1,67	1,63	1,60	1,55	1,49	1,42	1,38	1,34	1,30	1,24	1,17	1,00

Fonte: Box, G. E. P.; Hunter, W. G., e Hunter, J. S., Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis and model. Nova York, wiley, 1978. building. Merrington, M. and Thompson, C. M., Biometrika St., Reproduzida com autorização da John Wiley & Sons, Inc. e Biometrika Trustees.

**Tabela C2.** Limites unilaterais da distribuição de Fisher - Snedecor ao nível de 5% de probabilidade

VI VZ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	- 00
1	161,4	199.5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2	253,3	254,3
2	18.51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19.43	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9.12	9.01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7.71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
00	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

### APÊNDICE G DADOS DA ANÁLISE DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS PARA O CORANTE DE PITAYA EM PÓ

Tabela e- Resultado da análise do tamanho das partículas

Partícula Analisada	Tamanho	Partícula Analisada	Tamanho
1	15,113	16	7,780
2	11,232	17	7,722
3	10,610	18	7,566
4	10,600	19	7,488
5	10,450	20	7,332
6	10,440	21	7,176
7	10,300	22	7,020
8	9,650	23	6,912
9	9,282	24	6,435
10	8,892	25	5,768
11	8,736	26	4,524
12	8,692	27	4,236
13	8,658	28	3,987
14	8,580	29	3,610
15	8.424	30	3,500

#### **APENDICE H**

**Tabela E1:** Dados da atividade de água (aw) e umidade de equilíbrio (Xeq) de adsorção para o corante em pó de pitaya

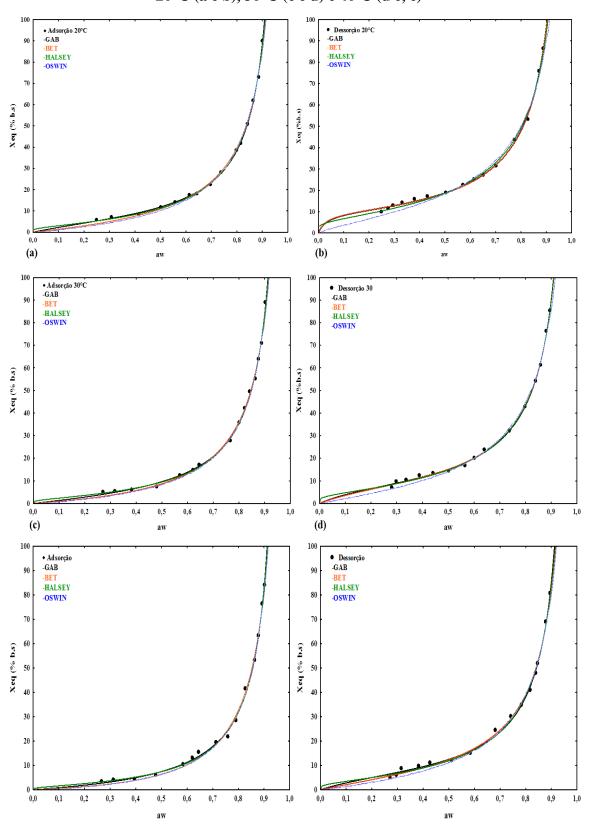
2	20°C	30	)°C	40	0°C
aw	Xeq	aw	Xeq	Aw	Xeq
(adim.)	(%bs)	(adim.)	(%bs)	(adim.)	(%bs)
0,249	5,79	0,271	4,99	0,268	3,43
0,308	6,92	0,318	5,48	0,312	3,97
0,415	8,38	0,383	6,02	0,395	4,51
0,503	11,68	0,481	7,3	0,479	6,15
0,558	14,24	0,571	12,51	0,585	10,46
0,615	17,59	0,621	14,89	0,621	13,01
0,642	18,25	0,645	17,1	0,645	15,33
0,696	22,3	0,766	27,89	0,713	19,29
0,738	28,2	0,801	35,79	0,76	21,81
0,798	38,45	0,823	42,26	0,792	28,35
0,815	41,98	0,842	49,57	0,827	41,39
0,843	50,81	0,863	55,18	0,865	53,32
0,863	61,82	0,876	63,88	0,879	63,32
0,885	72,9	0,888	71,05	0,892	76,35
0,900	90,04	0,903	88,93	0,902	84,13

**Tabela E2**. Dados da atividade de água (aw) e umidade de equilíbrio (Xeq) de dessorção para o corante em pó de pitaya

	20°C	30	)°C	4	0°C
aw	Xeq	aw	Xeq	Aw	Xeq
(adim.)	(%bs)	(adim.)	(%bs)	(adim.)	(%bs)
0,889	86,48	0,895	85,32	0,895	80,66
0,872	75,78	0,881	76,33	0,879	68,82
0,829	53,35	0,859	61,18	0,848	51,92
0,775	43,68	0,839	54,33	0,839	47,83
0,701	31,36	0,798	42,98	0,819	40,78
0,652	27,03	0,737	32,04	0,785	34,66
0,615	25,12	0,641	23,72	0,742	30,08
0,571	22,45	0,602	20,12	0,681	24,32
0,503	19,02	0,565	16,73	0,585	14,99
0,432	17,35	0,503	14,55	0,512	12,01
0,381	16,03	0,441	13,38	0,428	11,05
0,332	14,11	0,389	12,32	0,383	9,75
0,295	12,89	0,338	10,35	0,315	8,58
0,275	11,78	0,299	9,88	0,296	6,12
0,25	9,98	0,282	6,98	0,272	4,98

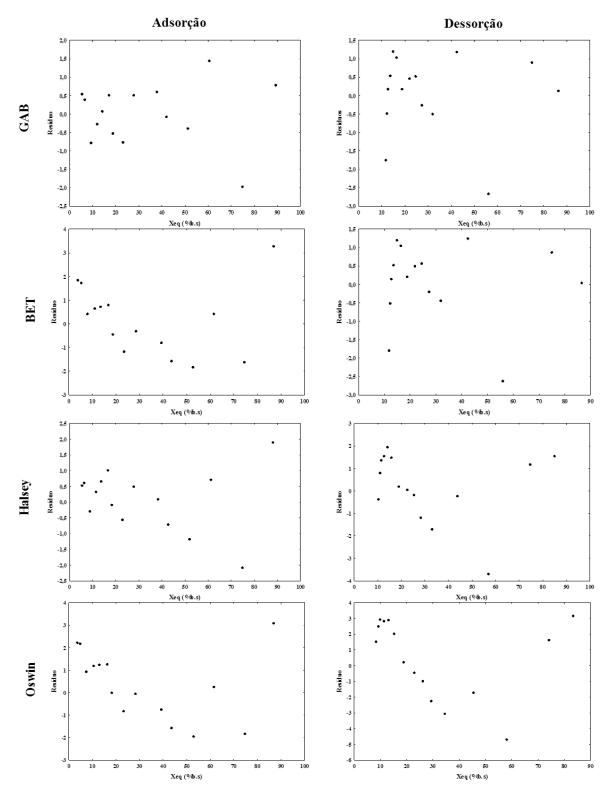
APÊNDICE I

# Isotermas de sorção do corante em pó de pitaya para as temperaturas de estudo $20^{\circ}C~(a~e~b),\,30^{\circ}C~(c~e~d)~e~40^{\circ}C~(d~e,\,e)$

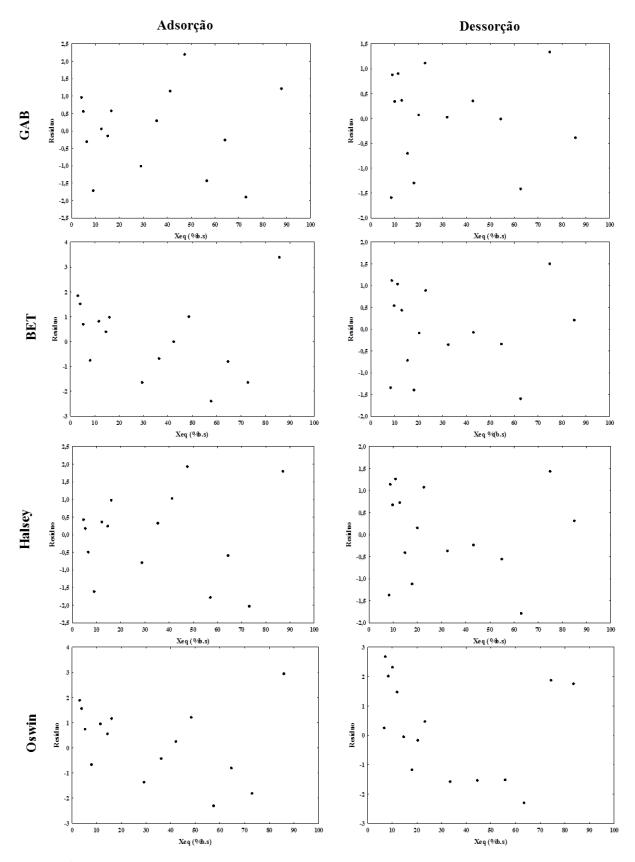


### **APÊNDICE J**

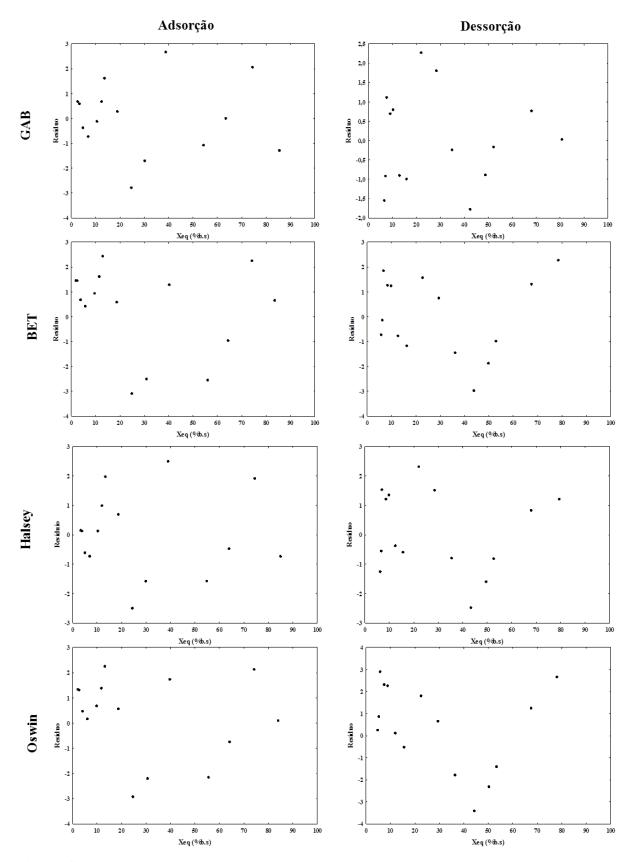
## Tendência da distribuição de resíduos para o processo de sorção do corante em pó de pitaya.



**Figura G1**. Distribuição de resíduos dos modelos matemáticos utilizados para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção a 20°C



**Figura G2**. Distribuição de resíduos dos modelos matemáticos utilizados para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção a 30°C

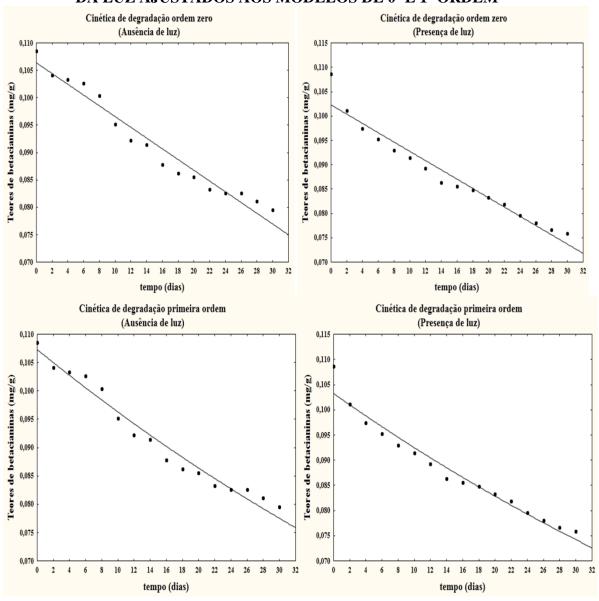


**Figura G3**. Distribuição de resíduos dos modelos matemáticos utilizados para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção a 40°C

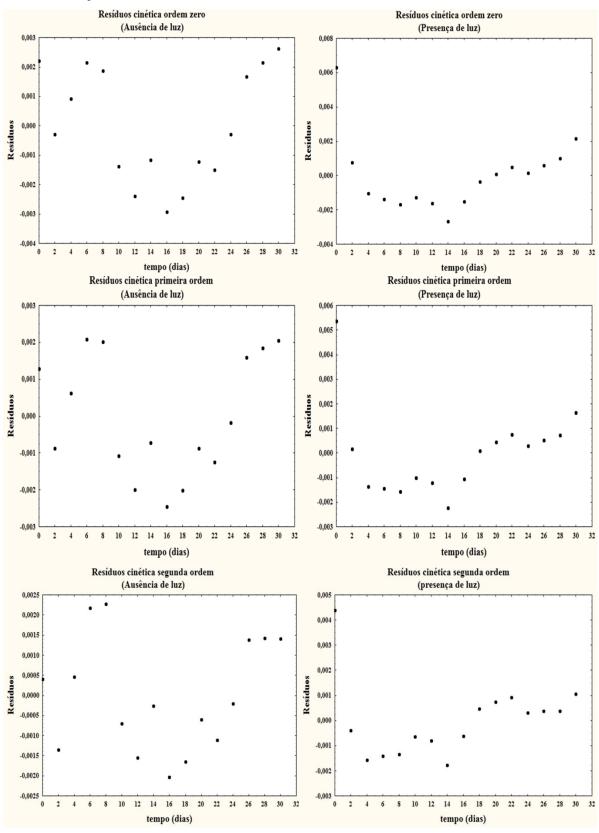
APÊNDICE L Valores dos Calores isotéricos de Sorção

Xeq	Qst (Adsorção)	Qst (Dessorção)
2	76,2137839	122,411539
4	67,2145868	117,120259
6	60,7535068	107,602791
8	56,3126185	93,5317347
10	53,2891313	78,3219972
12	51,1998915	67,1736392
14	49,7185959	60,4319502
16	48,6382452	56,3304864
18	47,8287573	53,6813677
20	47,2072351	51,8661067
22	46,7196193	50,5596882
24	46,3297445	49,581567
26	46,0127988	48,8254691
28	45,7513521	48,2255296
30	45,5328909	47,7390831

APÊNDICE M CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA ANTOCIANINA DO CORANTE EM PÓ DE PITAYA AO LONGO DA ARMAZENAGEM NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DA LUZ AJUSTADOS AOS MODELOS DE 0° E 1° ORDEM



# APÊNDICE N DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS REFERENTE À DEGRADAÇÃO DA BETACIANINA DO CORANTE EM PÓ DE PITAYA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DA LUZ AJUSTADOS AOS MODELOS DE 0°, 1° E 2° ORDEM



### **APÊNDICE O**

 $\begin{tabular}{ll} \textbf{Tabela O1}: Resultados obtidos para os parâmetros de cor no estudo de estabilidade do pó de pitaya, coordenadas L*, a* e b*. \end{tabular}$ 

SI	1	Ausência de	luz	Prese	nça de luz (80	0W)
t dias	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	18,4	32,8	3,9	20,5	29,2	3,4
2	21,2	46,7	5,1	17,6	24,3	3,5
4	23,7	48,8	5,1	18,3	30,7	3,8
6	21,9	45,9	5,4	17,1	28,3	2,5
8	23,5	49,8	5,2	18,3	32,6	4,4
10	23,4	40,9	4,7	18,4	32,1	3,3
12	24,1	47,3	5,3	18,8	32,8	3,9
14	22,4	42,1	5,1	19,0	33,2	3,6
16	22,2	47,1	5,2	18,8	27,5	3,5
18	22,4	37,3	5,9	20,7	25,4	3,7
20	23,4	48,9	5,5	21,1	42,9	4,8
22	23,1	38,1	4,1	20,6	41,8	4,6
24	23,6	45,4	5,1	20,7	41,4	4,6
26	22,6	37,4	5,4	20,7	39,6	4,5
28	22,3	38,8	4,9	20,1	34,3	4,4
30	21,8	27,3	6,2	20,3	37,7	4,3

**Tabela O2**: Resultados obtidos para os parâmetros de cor do estudo de estabilidade do pó de pitaya, coordenadas  $c^*$ ,  $h \in \Delta E$ .

Sı	A	Ausência de lu	Z	Presença de luz (80W)				
t dias	c*	h*	ΔΕ	c*	h*	ΔΕ		
0	33,03	6,78	-	29,40	6,64	0,00		
2	46,98	6,23	14,23	24,55	8,20	8,53		
4	49,07	5,97	16,90	30,93	7,06	1,27		
6	46,22	6,71	13,64	28,52	7,05	5,33		
8	50,07	5,96	17,80	32,90	7,69	1,51		
10	41,17	6,56	9,55	32,30	6,40	2,66		
12	47,60	6,39	15,64	33,03	6,78	5,84		
14	42,41	6,91	10,19	33,39	6,19	1,55		
16	47,39	6,30	14,85	27,72	7,25	10,67		
18	37,76	8,99	6,34	25,67	8,29	2,10		
20	49,21	6,42	16,93	43,17	6,38	11,22		
22	38,32	6,14	7,09	42,05	6,28	7,56		
24	45,69	6,41	13,68	41,65	6,34	6,44		
26	37,79	8,22	6,41	39,85	6,48	9,27		
28	39,11	7,20	7,23	34,58	7,31	9,29		
30	28,00	12,80	6,86	37,91	6,06	11,59		

### **APÊNDICE P**

Tendência Dados experimentais das coordenada colorimétricas obtidas da aplicação do corante em pó de pitaya em alimentos.

**Tabela P -** Coordenadas colorimétricas para o corante de pitaya em pó aplicado em iogurte natural.

			- 6			
t (dias)	L	a	b	c*	h*	ΔΕ
0	62,3	27,3	-5,9	27,93	347,80	0
2	61,5	26,4	-5,8	27,02	347,60	1,208
4	58,6	24,9	-5,7	25,54	347,10	4,414
6	58,4	24,3	-4,8	24,76	348,82	5,041
8	57,8	23,6	-4,9	24,10	348,27	5,911
10	57,5	23,1	-4,3	23,49	349,45	6,575
12	55,1	22,4	-3,9	22,73	350,12	8,935
14	55,1	23,1	-4,5	23,53	348,97	8,452
16	54,7	22,4	-4,6	22,86	348,39	9,135
18	53,8	23,3	-3,9	23,62	350,49	9,604
20	53,2	22,4	-3,7	22,70	350,62	10,566
22	52,6	21,6	-3,5	21,88	350,79	11,503
24	51,0	21,1	-4	21,47	349,26	13,028
26	47,5	20,9	-3,7	21,228	349,96	16,273
28	49,5	20	-3,5	20,30	350,07	14,929
30	48,2	19,9	-3,2	20,15	350,86	16,151