



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

**EXTRAÇÃO, ESTABILIDADE, REOLOGIA E
HIGROSCOPICIDADE DO CORANTE DE PITAYA
(*HYLOCEREUS COSTARICENCIS*)**

Erika Milene Pinto de Sousa

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

Orientador: Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria

Belém - PA

Março de 2015

EXTRAÇÃO, ANÁLISE DE ESTABILIDADE, HIGROSCOPICIDADE
E REOLOGIA DO CORANTE DE PITAYA (*HYLOCEREUS*
COSTARICENSIS)

Erika Milene Pinto de Sousa

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

Aprovado por:

Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria
(FEQ/UFPA - Orientador)

Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira
(FEQ/UNICAMP – Membro Externo)

Profa. Dra. Cristiane Maria Leal Costa
(FEQ/UFPA – Membro)

Profa. Dra. Alessandra Santos Lopes
(FEA/UFPA - Membro)

Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Júnior
(FEA/UFPA – Membro)

BELÉM, PA – BRASIL
MARÇO/2015

DEDICATÓRIA

É com grande AMOR que dedico este trabalho:

A Deus;

A minha família pela presença viva em minha vida;

A todos meus amigos, em especial a Daniela Lira de Santana, Rosilene Gomes Costa, Elisângela Lima Andrade, Elza Brandão Santana, Lidianne Diniz do Nascimento, Lorena Gomes Corumbá, Maria da Conceição da Costa Valente, que de alguma forma, mesmo que indiretamente contribuíram com a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conduzir em meus caminhos, orientar em minhas decisões e estar sempre presente iluminando minha vida;

Aos meus pais, por torcerem sempre pela minha felicidade e pelo apoio na concretização deste sonho;

Ao Professor Dr. Lênio José Guerreiro de Faria pelos ensinamentos que foram a mim repassados durante anos de convivência, por aceitar me orientar em mais uma etapa acadêmica, pelo carinho, amizade e confiança na realização deste trabalho;

As amigas sempre presentes, Carolina de Lourdes Oliveira Cruz e Silva, Daniela Lira de Santana, Rosilene Gomes Costa, Elisângela Lima Andrade, Elza Brandão Santana, Lidiane Diniz do Nascimento, Lorena Gomes Corumbá, Maria da Conceição da Costa Valente pela importância de suas amizades nesta jornada;

Aos meus amigos de longe e de perto, em especial, Carlos Alexandre Moreira da Silva, Clairon Lima Pinheiro, Lorena de Lima Farah, Silmara Carolina de Oliveira Carvalho, Simone Patrícia Aranha da Paz e Simone Aviz que estavam de uma forma ou de outra sempre torcendo pelo meu sucesso e felicidade;

Aos meus amigos do Laboratório de Produtos Naturais (LEPRON) e Laboratório de Corantes, em particular, Rafaela Oliveira Pinheiro e ao senhor Ferdinando pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho e por estarem presentes em todos os momentos no decorrer do meu Doutorado;

À CAPES pelo incentivo financeiro;

Enfim, a todos aqueles que torceram pela concretização deste trabalho!

Tese de doutorado apresentada ao PRODENA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D. Eng.)

EXTRAÇÃO, ANÁLISE DE ESTABILIDADE, HIGROSCOPICIDADE E REOLOGIA DO CORANTE DE PITAYA (*HYLOCEREUS* *COSTARICENSIS*)

Erika Milene Pinto de Sousa

Março/2015

Orientador: Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais.

RESUMO

Com o avanço de novas tecnologias o mercado de corantes naturais vem se expandindo com o objetivo de substituir os corantes artificiais utilizados, considerados prejudiciais à saúde. Os corantes naturais a base de frutas, conferem ao produto uma aparência mais natural, ao contrário do que acontece com as tonalidades sintéticas. Nesse contexto, realiza-se a extração do corante de pitaya, contido na polpa do fruto, por imersão em água destilada, em seguida faz-se a caracterização física e físico-química da polpa, o estudo da estabilidade a luz e a temperatura da concentração de betacianina e da cor do corante, quantificando os teores de betacianina por meio de espectrofotometria UV e da cor por colorimetria triestímulo, utilizando o sistema CIE $L^*a^*b^*$. Avalia-se também o comportamento reológico da polpa da pitaya diluída em água destilada na proporção de 1:1 por meio de modelos matemáticos com auxílio dos programas ReoWin e Statistica® 7.0. Por fim, é feito o estudo da higroscopicidade do corante em pó obtido por liofilização em diferentes concentrações de maltodextrina, analisando também o corante puro, verificando através de curvas de sorção as melhores condições de armazenamento para corante de pitaya.

Palavras-chave: *Hylocereus costaricensis*, corantes naturais, estabilidade, reologia, higroscopicidade

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

EXTRAÇÃO, ANÁLISE DE ESTABILIDADE, HIGROSCOPICIDADE
E REOLOGIA DO CORANTE DE PITAYA (*HYLOCEREUS*
COSTARICENSIS)

Erika Milene Pinto de Sousa

Março/2015

Advisor: Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources

ABSTRACT

With the advancement of new technologies the natural dyes market is expanding with the purpose to replace the artificial dyes, harmful to health. Natural dyes from fruit, give the product a more natural appearance, opposed what occur with synthetic tones. In this context, perform out extraction of dragon fruit dye contained in the fruit pulp, by immersion in distilled water, then makes up the physical and physico-chemical characterization of pulp, the study of the stability at light and temperature of concentration from betacyanin and dye color, quantifying the betacyanin content by UV spectrophotometry and color by colorimetric tristimulus using the CIE $L^* a^* b^*$. Also evaluates up the rheological behavior of pulp pitaya diluted in distilled water at a ratio of 1: 1 by means of mathematical models with the support of ReoWin and Statistica 7.0 program. Finally, the study it's made a hygroscopicity study obtained by freeze-drying at different concentrations maltodextrin, also analyzing the pure dye by verifying through of sorption curves optimal storage conditions for dragon fruit dye.

Keywords: *Hylocereus costaricensis*, natural dyes, stability, rheology, hygroscopicity

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	1
SÍNTESE DO TRABALHO.....	3
CAPÍTULO 1 - REVISÃO DA LITERATURA.....	5
1.1 - INTRODUÇÃO.....	5
1.2 - CORANTES NATURAIS.....	6
1.2.1 - Classificação dos corantes naturais.....	7
1.3 - PITAYA (<i>Hylocereus costaricensis</i>)	9
1.4 - CONSTITUINTES.....	11
1.4.1 - Betalaínas.....	11
1.4.1.1 - Betacianina.....	13
1.4.1.2 - Betaxantina.....	15
1.4.1.3 - Conversão da betaxantina em betacianina.....	15
1.5 - ESTABILIDADE DOS CORANTES NATURAIS (BETALAÍNAS).....	16
1.5.1 - Oxigênio e Luz.....	16
1.5.2 - Temperatura e acidez.....	17
1.5.3 - Antioxidantes.....	18
1.6 - VIDA DE PRATELEIRA.....	18
1.7 - COLORIMETRIA.....	20
1.8 - REOLOGIA.....	24
1.8.1 - Classificação reológica dos fluidos.....	24
1.8.1.1 - Fluidos Newtonianos e Não - Newtonianos.....	25
1.8.1.1.1 - Fluidos independentes do tempo.....	26
1.8.1.1.2 - Fluidos dependentes do tempo.....	28
1.8.1.1.3 - Fluidos viscoelásticos.....	29
1.8.2 - Modelos reológicos.....	30
1.8.2.1 - Modelo de Ostwald-de-Waele.....	30

1.8.2.2 - Modelo de Bingham.....	31
1.8.2.3 - Modelo de Herschel-Bulkley.....	31
1.8.2.4 - Modelo de Casson.....	32
1.8.2.5 - Modelo de Mizhari-Berk.....	32
1.8.3 - Aplicação de modelos reológicos para sucos e polpas de frutas.....	33
1.9 - ISOTERMAS DE SORÇÃO.....	34
1.9.1 - Determinação experimental de isotermas de sorção.....	36
1.9.2 - Modelos de equilíbrio higroscópico.....	37
CAPÍTULO 2 - EXTRAÇÃO E ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DA POLPA DA PITAYA (<i>HYLOCEREUS COSTARICENCIS</i>)	39
2.1 - INTRODUÇÃO.....	40
2.2 - MATERIAL E MÉTODOS.....	41
2.2.1 - Material.....	41
2.2.2 - Métodos.....	41
2.2.2.1 - Metodologia de extração da polpa.....	41
2.2.2.2 - Análise física do fruto e da polpa da pitaya.....	42
2.2.2.3 - Análise físico-química da polpa de pitaya.....	42
2.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
2.4 - CONCLUSÕES.....	47
CAPÍTULO 3 - ESTABILIDADE DA BETACIANINA E DA COR DO CORANTE DE PITAYA (<i>HYLOCEREUS COSTARICENCIS</i>) EM DIFERENTES LUMINOSIDADES.....	48
3.1 - INTRODUÇÃO.....	49
3.2 - MATERIAL E MÉTODOS.....	50
3.2.1 - Material.....	50
3.2.2 - Métodos.....	50
3.2.2.1 - Pré-processamento.....	50
3.2.2.2 - Extração do corante.....	50
3.2.2.3 - Cálculo da betacianina (BC).....	51
3.2.2.4 - Metodologia do estudo de estabilidade do corante.....	51

3.2.2.5 - Estabilidade da concentração de betacianina do corante de pitaya.....	53
3.2.2.5.1 - Análise estatística da estabilidade da concentração de betacianina do corante de pitaya.....	53
3.2.2.5.2 - Cinética de reação de degradação da estabilidade da concentração de betacianina do corante de pitaya.....	53
3.2.2.6 - Estabilidade da cor do corante de pitaya.....	54
3.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
3.4 - CONCLUSÕES.....	69
CAPÍTULO 4 - ESTABILIDADE DA BETACIANINA E DA COR DO CORANTE DE PITAYA (<i>HYLOCEREUS COSTARICENCIS</i>) EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	70
4.1 - INTRODUÇÃO.....	71
4.2 - MATERIAL E MÉTODOS.....	72
4.2.1 - Material.....	72
4.2.2 - Métodos.....	73
4.2.2.1 - Pré-processamento.....	73
4.2.2.2 - Extração do corante.....	73
4.2.2.3 - Cálculo da betacianina (BC).....	73
4.2.2.4 - Metodologia da estabilidade do corante de pitaya.....	74
4.2.2.5 - Estabilidade da concentração de betacianina do corante de pitaya.....	75
4.2.2.5.1 - Análise estatística da estabilidade da concentração de betacianina do corante de pitaya.....	75
4.2.2.5.2 - Cinética de reação de degradação da estabilidade da concentração de betacianina do corante de pitaya.....	75
4.2.2.6 - Estabilidade da cor do corante de pitaya.....	76
4.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
4.4 - CONCLUSÕES.....	94
CAPÍTULO 5 - COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO CORANTE DE PITAYA (<i>HYLOCEREUS COSTARICENCIS</i>)	95
5.1 - INTRODUÇÃO.....	96
5.2 - MATERIAL E MÉTODOS.....	97
5.2.1 - Material.....	97

5.2.2 - Métodos.....	97
5.2.2.1 - Pré-processamento.....	97
5.2.2.2 - Preparação da polpa de pitaya.....	98
5.2.2.3 - Caracterização físico-química da polpa de pitaya.....	98
5.2.2.4 - Medidas reológicas.....	99
5.2.2.5 - Análise estatística.....	100
5.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	100
5.3.1 - Caracterização da polpa.....	100
5.3.2 - Comportamento reológico da polpa.....	101
5.4 - CONCLUSÃO.....	107
CAPÍTULO 6 - HIGROSCOPICIDADE DO CORANTE DE PITAYA (HYLOCEREUS COSTARICENCIS) EM PÓ E EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MALTODEXTRINA.....	108
6.1 - INTRODUÇÃO.....	109
6.2 - MATERIAL E MÉTODOS.....	119
6.2.1 - Material.....	110
6.2.2 - Métodos.....	110
6.2.2.1 - Pré-processamento.....	110
6.2.2.2 - Preparação das amostras.....	111
6.2.2.3 - Caracterização físico-química das amostras do corante de pitaya em pó.....	111
6.2.2.4 - Higroscopicidade do corante em pó de pitaya.....	112
6.2.2.5 - Análise dos dados experimentais de sorção de umidade.....	113
6.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	115
6.4 - CONCLUSÕES.....	125
REFERÊNCIAS.....	126
APÊNDICE A.....	144
APÊNDICE B.....	147
APÊNDICE C.....	154

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Vista parcial da planta da pitaya.....	10
Figura 2 -	Ilustração externa e interna do fruto de pitaya.....	10
Figura 3 -	Estrutura geral das betalaínas.....	13
Figura 4 -	Estrutura química da betanina.....	14
Figura 5 -	Estrutura química da betaxantina.....	15
Figura 6 -	Formação de indicaxantina a partir de betanina em presença de excesso de prolina.....	16
Figura 7 -	Curvas correspondentes à sensibilidade espectral do olho humano (comprimento de onda em nm)	21
Figura 8 -	Diagrama de cromaticidade.....	23
Figura 9 -	Coordenadas cartesianas do espaço psicométrico CIEL*a*b*.....	23
Figura 10 -	Classificação dos fluidos segundo comportamento reológico.....	26
Figura 11 -	Reograma para fluidos independentes do tempo (SHARMA et al., 2000).....	28
Figura 12 -	Reograma para fluidos dependentes do tempo (SHARMA et al., 2000)	29
Figura 13 -	Formas características das isotermas de sorção.....	36
Figura 14 -	Maquete digital da câmara de luz fluorescente: (a) vista interna frontal, (b) vista traseira com o sistema de exaustão, (c) vista externa lateral.....	52
Figura 15 -	Fluxograma com as etapas de pré-processamento e extração do corante de pitaya.....	52
Figura 16 -	Valores residuais da betacianina em amostras expostas ao abrigo de luz com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	61
Figura 17 -	Valores residuais da betacianina em amostras expostas à iluminação de 940 Lux com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	61
Figura 18 -	Valores residuais da betacianina em amostras expostas à iluminação de 3070 Lux com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	62
Figura 19 -	Valores residuais da betacianina em amostras expostas à iluminação de 7700 Lux com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	62
Figura 20 -	Colorimetria do corante de pitaya exposto ao abrigo de luz com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	65
Figura 21 -	Combinação das coordenadas colorimétricas (ΔE^*) do corante de pitaya exposto ao abrigo de luz com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	65
Figura 22 -	Colorimetria do corante de pitaya exposto à iluminação de 940 Lux com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	66
Figura 23 -	Combinação das coordenadas colorimétricas (ΔE^*) do corante de pitaya exposto a 940 Lux com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	66
Figura 24 -	Colorimetria do corante de pitaya exposto à iluminação de 3070 Lux com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	67
Figura 25 -	Combinação das coordenadas colorimétricas (ΔE^*) do corante de pitaya exposto a 3070 Lux com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	67
Figura 26 -	Colorimetria do corante de pitaya exposto à iluminação de 7700 Lux com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	68
Figura 27 -	Combinação das coordenadas colorimétricas (ΔE^*) do corante de pitaya exposto a 7700 Lux com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	68

Figura 28 -	Fluxograma com as etapas de pré-processamento e extração do corante de pitaya.....	74
Figuras 29, 30, 31 -	Dependência da temperatura (Arrhenius) na degradação do corante de pitaya.....	83
Figura 32 -	Valores residuais da betacianina em amostras expostas à 20 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	87
Figura 33 -	Valores residuais da betacianina em amostras expostas à 40 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	87
Figura 34 -	Valores residuais da betacianina em amostras expostas à 60 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	88
Figura 35 -	Valores residuais da betacianina em amostras expostas à 80 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	88
Figura 36 -	Colorimetria do corante de pitaya a 20 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	90
Figura 37 -	Combinação das coordenadas colorimétricas de cor (ΔE^*) para a temperatura de 20 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	90
Figura 38 -	Colorimetria do corante de pitaya a 40 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	91
Figura 39 -	Combinação das coordenadas colorimétricas de cor (ΔE^*) para a temperatura de 40 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	91
Figura 40 -	Colorimetria do corante de pitaya a 60 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	92
Figura 41 -	Combinação das coordenadas colorimétricas de cor (ΔE^*) para a temperatura de 60 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	92
Figura 42 -	Colorimetria do corante de pitaya a 80 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	93
Figura 43 -	Combinação das coordenadas colorimétricas de cor (ΔE^*) para a temperatura de 80 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	93
Figura 44 -	Relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação da polpa de pitaya com ajuste pelo modelo de Herschel-Bulkley.....	103
Figura 45 -	Distribuição de Resíduos.....	105
Figura 46 -	Gráfico de probabilidade normal dos resíduos.....	105
Figura 47 -	Histerese para a análise reológica da polpa de pitaya.....	106
Figura 48 -	Fluxograma com as etapas de pré-processamento e análise higroscópica do corante de pitaya em pó.....	113
Figura 49 -	Efeito da concentração na adsorção do corante de pitaya em pó a 25 °C.....	120
Figura 50 -	Efeito da concentração na dessorção do corante de pitaya em pó a 25 °C.....	120
Figura 51 -	Histerese das isotermas de sorção com 10% de maltodextrina para o corante em pó de pitaya.....	122
Figura 52 -	Histerese das isotermas de sorção com 20% de maltodextrina para o corante em pó de pitaya.....	122
Figura 53 -	Histerese das isotermas de sorção com 30% de maltodextrina para o corante em pó de pitaya.....	123
Figura 54 -	Histerese das isotermas de sorção com 40% de maltodextrina para o corante em pó de pitaya.....	123

Figura 55 - Histerese das isotermas de sorção com 50% de maltodextrina para o corante em pó de pitaya.....	124
Figura 56 - Histerese das isotermas de sorção com 100% de corante em pó de pitaya.....	124
Figura 57 - Histerese das isotermas de sorção com 100% de maltodextrina para o corante em pó de pitaya.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Tempos de meia-vida para as diferentes ordens de reação.....	20
Tabela 2 -	Resultados das análises físicas realizadas na polpa da pitaya.....	45
Tabela 3 -	Resultados das análises físico-químicas realizadas na polpa da pitaya....	45
Tabela 4 -	Características das câmaras de luz.....	52
Tabela 5 -	Modelos utilizados na predição dos dados de degradação do corante do corante de pitaya.....	53
Tabela 6 -	Concentração de betacianina nas amostras com presença de oxigênio após exposição a diferentes luminosidades em função do tempo, com indicação das médias gerais (em negrito)	55
Tabela 7 -	Concentração de betacianina nas amostras com presença de oxigênio e adição de antioxidante após exposição a diferentes luminosidades em função do tempo, com indicação das médias gerais (em negrito)	56
Tabela 8 -	Concentração de betacianina nas amostras com oxigênio reduzido após exposição a diferentes luminosidades em função do tempo, com indicação das médias gerais (em negrito)	56
Tabela 9 -	Médias gerais das concentrações de betacianina nas amostras com presença de oxigênio, presença de oxigênio e adição de antioxidante e oxigênio reduzido após exposição a diferentes luminosidades.....	57
Tabela 10 -	Parâmetros do modelo para a reação da degradação a luz do corante de pitaya.....	57
Tabela 11 -	Parâmetros cinéticos de fotodegradação do corante de pitaya exposto em luzes fluorescentes de diferentes luminosidades.....	58
Tabela 12 -	Valores residuais de betacianina das amostras.....	59
Tabela 13 -	Modelos utilizados na predição dos dados de degradação do corante.....	75
Tabela 14 -	Concentração de betacianina nas amostras com presença de oxigênio após exposição a diferentes temperaturas em função do tempo, com indicação das médias gerais (em negrito)	78
Tabela 15 -	Concentração de betacianina nas amostras com presença de oxigênio e adição de antioxidante após exposição a diferentes temperaturas em função do tempo, com indicação das médias gerais (em negrito)	79
Tabela 16 -	Concentração de betacianina nas amostras com oxigênio reduzido após exposição a diferentes temperaturas em função do tempo, com indicação das médias gerais (em negrito)	80
Tabela 17 -	Média geral das concentrações de betacianina nas amostras com presença de oxigênio, presença de oxigênio e adição de antioxidante e oxigênio reduzido após exposição a diferentes temperaturas.....	80
Tabela 18 -	Parâmetros do modelo para a reação da degradação do corante de pitaya.....	81
Tabela 19 -	Parâmetros cinéticos da termodegradação da concentração de betacianina presente no corante de pitaya exposto em diferentes temperaturas.....	82
Tabela 20 -	Relação entre E_a e Q_{10} para as temperaturas estudadas.....	83
Tabela 21 -	Valores residuais de betacianina das amostras.....	85
Tabela 22 -	Modelos matemáticos utilizados para avaliar a reologia da polpa de pitaya.....	100

Tabela 23 -	Propriedades físico-químicas da polpa de pitaya.....	101
Tabela 24 -	Resultados de tensão de cisalhamento (τ), taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) e viscosidade aparente (η_{ap}), referentes a curva descendente do estudo reológico da polpa de pitaya.....	102
Tabela 25 -	Modelos matemáticos independentes do tempo utilizados para analisar o comportamento reológico da polpa de pitaya.....	102
Tabela 26 -	Faixa de resíduos.....	104
Tabela 27 -	Parâmetros da análise do gráfico de probabilidade normal dos resíduos..	106
Tabela 28 -	Modelos matemáticos utilizados para avaliar as isotermas de sorção.....	114
Tabela 29 -	Resultados para o teor de umidade inicial (U_i), diâmetros das partículas (d_p), atividade de água (a_w) e umidade de equilíbrio (X_{eq} - % bs) durante o processo de adsorção.....	115
Tabela 30 -	Resultados para o teor de umidade inicial (U_i), diâmetros das partículas (d_p), atividade de água (a_w) e umidade de equilíbrio (X_{eq} - % bs) durante o processo de dessorção.....	116
Tabela 31 -	Estimativa dos parâmetros para o modelo de GAB das amostras de corante de pitaya em pó, obtidos por adsorção.....	117
Tabela 32 -	Estimativa dos parâmetros para o modelo de GAB das amostras de corante de pitaya em pó, obtidos por dessorção.....	117
Tabela A1	Análise de variância para amostras com presença de oxigênio.....	144
Tabela A2	Análise de variância para amostras com presença de oxigênio e adição de antioxidante.....	144
Tabela A3	Análise de variância para amostras com oxigênio reduzido.....	145
Tabela A4	Análise de variância para amostras com presença de oxigênio.....	145
Tabela A5	Análise de variância para amostras com presença de oxigênio e adição de antioxidante	145
Tabela A6	Análise de variância para amostras com oxigênio reduzido.....	146
Tabela B1	Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE $L^*a^*b^*$ para amostras ao abrigo de luz (iluminante D_{65} a 10°) do corante de pitaya com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	147
Tabela B2	Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE $L^*a^*b^*$ para lâmpada fluorescente 940 Lux (iluminante D_{65} a 10°) do corante de pitaya com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	148
Tabela B3	Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE $L^*a^*b^*$ para lâmpada fluorescente de 3070 Lux (iluminante D_{65} a 10°) do corante de pitaya com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	149
Tabela B4	Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE $L^*a^*b^*$ para lâmpada fluorescente de 7700 Lux (iluminante D_{65} a 10°) do corante de pitaya com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	150
Tabela B5	Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE $L^*a^*b^*$ para o corante de pitaya a 20°C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	151
Tabela B6	Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE $L^*a^*b^*$ para o corante de pitaya a 40°C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	152

Tabela B7	Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE L*a*b* para o corante de pitaya a 60 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	153
Tabela B8	Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE L*a*b* para o corante de pitaya a 80 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido.....	153
Tabela C1	Estimativa dos parâmetros para os modelos de equilíbrio higroscópico das amostras de corante de pitaya em pó, obtidos por adsorção.....	154
Tabela C2	Estimativa dos parâmetros para os modelos de equilíbrio higroscópico das amostras de corante de pitaya em pó, obtidos por dessorção.....	155

NOMENCLATURA

ABTS	Ácido 3-ethylbenzthiazoline-6-sulfônico
ADI	Dose diária admissível
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	Association of Analytical Chemists
CIE	Comissão Internacional de Iluminação (Commission Internationale de L'eclairage).
D e C	Medicamentos e cosméticos
DCFI	2,6-diclorofenol indofenol
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
FAO	Organização de Alimentação e Agricultura
FDA	Administração de Alimentos e Medicamentos
FD e C	Alimentos, medicamentos e cosméticos
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
a, b, c	Constantes empíricas
aw	Atividade de água, adimensional
c	Concentração, g/L
d	Diâmetro, mm
DMR	Desvio médio relativo, %
F	Estatística de Fisher, adimensional
K	Constante (modelo GAB)
N	Tamanho da amostra
R	Constante dos gases, J/mol.k
R ²	Coeficiente de determinação, adimensional
T	Temperatura, °C
t	Tempo, h
UR	Umidade relativa, %
X _{eq}	Teor de umidade de equilíbrio, %b.s.
X _m	Conteúdo de umidade equivalente para uma monocamada, %b.s.
a _p	Aparente
b. s.	Base seca
i	Condição inicial
p	Partícula
p	Probabilidade de significância
KS	Parâmetro de Komolgorov-Smirnov (teste de normalidade)
mm	Milímetro
mg	Miligrama
L	Litros
M	Molaridade
W	Watts
ppm	Partes por milhão
N	Normalidade
DNA	Ácido desoxirribonucleico
BHA	Butilhidroxianisol

BHT	Butilhidroxitolueno
ρ	Massa específica, g/cm ³
γ	Taxa de deformação, s ⁻¹
τ	Tensão de cisalhamento, pa
η_{ap}	Viscosidade aparente, cp

INTRODUÇÃO

MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

A demanda do mercado consumidor por corantes naturais aumentou devido às restrições impostas pelos órgãos de controle internacionais à utilização dos corantes artificiais na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica. Com isso, há um crescimento em relação à importância e o interesse pelos corantes naturais, como sucedâneos de muitos aditivos sintéticos empregados atualmente nesses segmentos industriais. O Brasil encontra-se em destaque entre os maiores produtores de frutas do mundo, muitas delas fontes potenciais de corantes. Sua produção superou 33 milhões de toneladas em 2009 (AGRIANUAL, 2010). Além disso, possui 5 milhões de propriedades rurais, que geram 35% de empregos e são a principal fonte de divisas internacionais, correspondendo a 40% das exportações brasileiras (FERNANDES, 2006).

O agronegócio das frutas potencializa diretamente a cadeia produtiva brasileira. Atualmente, a produção brasileira está direcionada para frutas tropicais, subtropicais e temperadas. A fruticultura também tem sido impulsionada pela conscientização da população por uma alimentação mais saudável (VITTI et al., 2003), pela composição nutricional, presença de minerais, vitaminas e outras substâncias essenciais ao bom funcionamento do organismo humano (GOTO e HORA, 2010).

Inicialmente os estudos realizados na pitaya tinham como objetivo investigar sua propagação. Atualmente vêm sendo conduzidos experimentos que abordam a parte nutricional e funcional da planta, da casca, da polpa e das sementes do fruto, os insetos polinizadores que a frequentam, os aspectos fenológicos, a pós-colheita dos frutos, a viabilidade econômica da cultura, a estabilidade luminosa e térmica do corante, o comportamento reológico e caso o produto seja armazenado e utilizado em pó a sua higroscopicidade. Esses estudos são realizados com o objetivo de verificar sua possível aplicação em cosméticos, alimentos e fármacos.

O conhecimento do comportamento reológico de sucos ou polpas de frutas é útil não só para o controle de qualidade do produto, mas principalmente no projeto de tubulações e bombas, sistemas de agitação e mistura, esterilização, estocagem, concentração, resfriamento e outros (VASQUES, 2003). Para fabricação dos produtos derivados de frutas utiliza-se a polpa concentrada, a qual é submetida aos processos de industrialização. Para que cada etapa

do processo seja economicamente viável, é fundamental o conhecimento das propriedades físicas e químicas da polpa submetida a tais processos. E dentre essas propriedades o comportamento reológico ocupa posição de grande destaque.

A inexistência de dados reológicos sobre frutas tropicais na literatura tem levado a indústria nacional a utilizar no processo de fabricação destes sucos, condições semelhantes às aplicadas na produção do suco de laranja. Entretanto, por terem propriedades diferentes, os resultados não alcançam o mesmo nível de qualidade. Para obter sucos concentrados com qualidade capaz de conquistar o paladar exigente dos consumidores, as indústrias devem respeitar as características exclusivas de cada fruta. A crescente necessidade e procura dos parâmetros reológicos para os diversos fluidos manipulados nas indústrias de processamento está ligada também a grande importância econômica que estes fluidos e equipamentos de manipulação representam atualmente (VENDRÚSCOLO, 2005).

O armazenamento de corante natural em pó também é um processo muito importante, pois as condições de temperatura e umidade relativa do ar podem dificultar o crescimento de micro-organismos, especialmente fungos, que ao se desenvolverem geram perdas na qualidade do material, inviabilizando total ou parcialmente sua aplicação industrial. Neste aspecto, torna-se importante conhecer o comportamento higroscópico do corante, sujeito a diferentes condições de temperatura, concentração e umidade, pois o mesmo terá seu conteúdo de umidade alterado, entrando em equilíbrio com as condições ambientais do local de armazenagem. O conhecimento íntegro da umidade de equilíbrio nas diversas condições do ambiente torna-se bastante útil no controle da qualidade do material armazenado. As relações existentes entre o teor de umidade de equilíbrio do corante em pó e a umidade relativa do ambiente, são obtidas à temperatura constante (isotermas), em função dos processos de sorção (adsorção ou dessorção) de umidade.

Logo, com o aumento da produção e consumo de pitaya e também devido a poucas informações disponíveis sobre sua composição química, estabilidade, comportamento reológico e higroscopicidade faz-se necessário não apenas pesquisar, mas realizar trabalhos cujos resultados possam contribuir com a ampliação do conhecimento acerca dessa espécie.

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo geral:

Realizar a caracterização física e físico-química do fruto e da polpa da pitaya (*Hylocereus costaricensis*), extrair o corante contido na polpa do fruto, analisar a estabilidade, o comportamento reológico e estudar higroscopicidade do corante em pó.

Os objetivos específicos, que farão parte da tese no formato de artigos científicos a serem publicados em periódicos da área são:

- Realizar a caracterização física e físico-química do fruto e da polpa de pitaya e a extração do corante contido na polpa do fruto;
- Investigar a estabilidade da betacianina e da cor do corante de pitaya frente a diferentes luminosidades;
- Analisar a estabilidade da betacianina e da cor do corante de pitaya exposto a diferentes temperaturas;
- Estudar o comportamento reológico do corante líquido obtido da polpa do fruto da pitaya;
- Analisar a higroscopicidade do corante de pitaya em pó em diferentes concentrações de maltodextrina a 25 °C.

SÍNTESE DO TRABALHO

O capítulo 1 apresenta uma revisão de literatura, onde são abordados os aspectos gerais a respeito da matéria prima e dos processos utilizados no presente trabalho.

O capítulo 2 enfatiza o método de obtenção do corante e análise físico-química da polpa do fruto da pitaya, os resultados encontrados e discussões e finalmente conclusões inerentes ao trabalho, com o objetivo ampliar o conhecimento acerca da espécie.

O capítulo 3 aborda a estabilidade da concentração de betacianina e da cor do corante de pitaya obtido da polpa do fruto frente a diferentes luminosidades, os resultados encontrados e discussões, além das conclusões referentes ao trabalho, com o objetivo de verificar a estabilidade luminosa do corante.

O capítulo 4 destaca a estabilidade da concentração de betacianina e da cor do corante de pitaya obtido da polpa do fruto frente a diferentes temperaturas, os resultados encontrados e discussões e as conclusões a respeito do trabalho, com o objetivo de analisar a estabilidade térmica do corante.

O capítulo 5 apresenta o comportamento e a modelagem reológica do corante de pitaya, os resultados obtidos e discussões e as conclusões a respeito do trabalho, com o

objetivo de verificar o modelo matemático que melhor descreve o comportamento reológico do corante.

O capítulo 6 ressalta o estudo higroscópico do corante de pitaya em pó a 25 °C em diferentes proporções de maltodextrina e corante, os resultados obtidos e discussões e as conclusões a respeito do trabalho, com o objetivo de verificar as melhores condições de armazenamento do corante de pitaya.

O capítulo 7 apresenta as conclusões gerais e sugestões.

Por fim no capítulo 8 são apresentadas as referências utilizadas neste trabalho.

CAPÍTULO 1

REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é apresentada a revisão da literatura sobre corantes naturais, pitaya e seus constituintes, estabilidade dos corantes naturais (betalaínas), vida de prateleira, colorimetria, reologia e isothermas de sorção.

1.1 - INTRODUÇÃO

A utilização de corantes naturais que possam ser substituintes de corantes artificiais é relevante tendo em vista que corantes artificiais são considerados potencialmente tóxicos e podem causar reações adversas nos consumidores, um exemplo é a tartrazina que apesar de apresentar excelente estabilidade à luz, temperatura e pH, tem despertado uma maior atenção dos toxicologistas e alergistas, sendo apontada como responsável por reações adversas, causando desde leves alergias a asma. Estima-se que cerca de 10 mil pessoas apresentam reações a este corante sintético. Entretanto, é um dos corantes mais empregados em alimentos e é permitido em muitos países, como Canadá, Estados Unidos e União Européia (SASAKI et al., 2002; AHLSTROM; ESKILSSON; BJORKLUND, 2005).

Desde meados da década de 70, alguns corantes artificiais vermelhos, por exemplo, têm sido banidos devido a seus possíveis efeitos toxicológicos (MAZZA e BROUILLARD, 1987). Corantes são substâncias que conferem, intensificam ou restauram a cor de um produto e também são classificados como aditivos alimentares. No Brasil são 13 os corantes orgânicos sintéticos artificiais permitidos em alimentos (ANVISA). Por sua vez, corantes naturais, com cores atrativas e possíveis ações benéficas à saúde, despertam o interesse para estudos sobre sua obtenção, estabilidade e conservação. Além disso, o manejo consciente com objetivos de preservar e incentivar a descoberta de novas espécies nativas e exóticas que são fontes desses corantes também torna esses estudos interessantes.

Corantes naturais despertam o interesse da indústria de diversos segmentos como alimentícia (GIUSTI e WROLSTAD, 2003; COSTA et al, 2000), de cosmético (LONGO et al, 2007; VALLS et al, 2009; YANG e ZHAI, 2010), cosmecêutica (BEN AMOR e ALLAF, 2009), nutracêutica (MAURO et al, 2002; BORDIGNON-LUIZ et al; ERSUS e YURDAGEL, 2007) e farmacêutica (BEN AMOR e ALLAF, 2009; ERSUS e YURDAGEL,

2007). A cor é um aspecto que determina a aceitação de produtos industrializados e estimula os fabricantes a incorporarem corantes aos alimentos, inclusive como indicativo de sua qualidade (MAZZA e BROUILLARD, 1987; GIUSTI e WROLSTAD, 2003).

Por esse motivo, a utilização de corantes naturais de fontes biológicas e pigmentos extraídos das plantas, fungos, bactérias, algas e insetos vêm aumentando nos últimos anos. Algumas das principais categorias de pigmentos vegetais incluem as betalaínas, as antocianinas e outros flavonóides, carotenóides e clorofilas. Entre essas categorias de pigmentos, a antocianina ganhou mais atenção devido às suas propriedades de cor e antioxidantes (STINTZING; SCHIEBER; CARLE (2002), AWIKA; ROONEY; WANISKA (2004). As betalaínas são uma classe de pigmentos naturais que compõem as betaxantinas e as betacianinas.

No entanto, a maioria dos pigmentos naturais é altamente instável e isso tem limitado a sua aplicação, especialmente em produtos submetidos a tratamento térmico (CEVALLOS-CASALS e CISNEROS-ZEVALLOS (2004). Pesquisas feitas com as betalaínas mostraram que elas possuem sensibilidade a temperatura, pH, luz e oxigênio (VON ELBA (1975), SAGUY; KOPELMAN; MIZRAHI (1978), SAGUY, (1979), ATTOE e VON ELBA (1981), COHEN e SAGUY (1983), HUANG e VON ELBE (1987).

Por esses motivos atualmente são estudadas alternativas para controlar ou aumentar a estabilidade das betalaínas possibilitando sua utilização e aplicação em produtos industrializados, como mostram as pesquisas de Drunkler, Falcão e Bordignon-Luiz (2004), Chisté (2008), Volp, Renhe e Stringueta (2009), Bentes (2010), Sousa (2010), Coelho (2003), entre outros.

1.2 - CORANTES NATURAIS

A visualização permite julgar a aparência de um alimento em termos da sua forma, textura e cor. A cor é dos mais importantes fatores responsáveis pela aceitação ou recusa alimentar. A intensidade da cor significa muitas vezes intensidade de sabor. O olho humano só pode perceber a cor quando a sua energia corresponde a um comprimento de onda entre 380 e 780 nm. Assim, a cor é uma parte da energia radiante perceptível ao homem através de sensações visuais geradas por estimulação da retina dos olhos, essa percepção proporciona identificar produtos coloridos (BADUI, 1993).

A homogeneidade da cor nos produtos é fundamental, e os consumidores sempre desejam encontrar os alimentos com as mesmas cores. Por esse motivo existem no mercado vários produtos químicos chamados de corantes que servem para dar cor aos produtos sejam eles alimentos, cosméticos ou fármacos (COULTATE, 1984).

Um corante é um composto químico que transmite cor, pode ser definida como substância obtida de vegetais, animais ou de minerais, ou sintética, utilizados para conferir ou aumentar a cor dos produtos (BADUI, 1993).

Atualmente, há uma tendência mundial quanto à utilização de produtos elaborados com ingredientes naturais, em substituição aos sintéticos, uma vez que o composto natural é considerado inócuo e o artificial é geralmente tóxico (SAONA-RODRIGUEZ; GIUSTI; WROLSTAD, 1998).

Segundo Furtado (2008), o movimento de adesão aos corantes naturais no Brasil justifica um crescimento médio anual no consumo entre 5% e 9%. Observa-se que, de forma geral, além das aplicações tradicionais dos corantes sintéticos em alimentos, cosméticos e fármacos, a utilização de corantes naturais é responsável por agregar valor ao produto final.

A preocupação com a integridade dos alimentos fez com que as empresas reduzissem em média, de um ano para três meses, o prazo de validade de seus produtos, o que garante a estabilidade dos corantes naturais, sem considerar que em ambientes secos e sem a incidência de luz direta os mesmos podem manter a cor por muito tempo, chegando a certos casos até um ano (FURTADO, 2008).

1.2.1 - Classificação dos corantes naturais

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua origem:

- Orgânicos ou naturais: obtidos a partir de plantas e animais, tais como a clorofila, carotenóides, betalaínas, flavonóides e antocianinas;
- Minerais: tais como sulfato de cobre, cromato de potássio e outros, não utilizados em alimentos por apresentarem íons metálicos;
- Artificial: obtêm-se por síntese química (CENZANO, 1994).

De acordo com a sua solubilidade são solúveis em água ou em gordura.

A FDA criou três categorias para certificar os corantes (MARMION, 1991):

1. FD & C: Certificados para uso em alimentos, medicamentos e cosméticos em geral;
2. D & C Corantes: Corantes e pigmentos considerados seguros em medicamentos e cosméticos ingeridos ou utilizados em contato direto com as membranas mucosas;
3. Corantes Ext. D & C: corantes que, por sua toxicidade oral, não são usados em produtos para ingestão, mas são considerados seguros para uso externo.

Os regulamentos da FDA distinguem dois tipos de aditivos de cor (CLYDESDALE, 2000):

- I. Corantes "certificados" (artificiais);
- II. Corantes "não certificados" (Naturais).

Os corantes naturais são utilizados para:

- Restabelecer a coloração original de produtos cujos constituintes afetam a cor inicial, diminuindo-a;
- Compensar a perda de cor devido ao processamento industrial;
- Uniformizar a cor cuja matéria-prima tem flutuação de cor;
- Dar cor a produtos originalmente incolores e não atrativos ao consumidor.

Segundo, ANGELUCI (1980) há uma série de vantagens e desvantagens referentes ao uso de corantes naturais. Dentre as vantagens atribuídas aos corantes naturais destacam-se:

- A não toxicidade à saúde humana;
- A aceitação do mercado consumidor;
- A coloração mais natural, quando aplicados em alimentos;
- A estabilidade em certos alimentos;
- A viabilidade econômica;
- A solubilidade em óleo, compatibilizando a sua aplicação em alimentos mais gordurosos.

Dentre as desvantagens, destacam-se:

- A instabilidade ao calor – os corantes sintéticos são mais estáveis ao calor, apesar de poder haver degradação em alimentos enlatados;
- A instabilidade ao pH – enquanto os corantes artificiais não sofrem alterações de cor com o pH, os naturais têm restrições;
- A instabilidade à luz – com exceção da indigotina, os demais corantes artificiais são altamente estáveis à luz; já os naturais têm maior suscetibilidade à decomposição ou alteração de cor, em presença de luz;
- A instabilidade ao oxigênio – praticamente os corantes artificiais não sofrem oxidação; os naturais, principalmente os carotenos, em presença de oxigênio, luz e metais, são altamente suscetíveis à oxidação.

1.3 - PITAYA (*Hylocereus costaricensis*)

A pitaya pertence à família Cactácea, originária das América do Norte, Central e Sul, e se encontra distribuída nos países: Costa Rica, Venezuela, Panamá, Uruguai, Colômbia, México e Brasil. É uma planta perene comumente encontrada sobre árvores ou pedras; tem raízes fibrosas, abundantes e desenvolve numerosas raízes adventícias que auxiliam na fixação e obtenção de nutrientes; os cladódios são triangulares, suculentos e apresentam espinhos com 2 a 4 mm de largura. A flor é hermafrodita, de coloração branca, grande com cerca de 20 a 30 cm de largura, e se abre durante a noite.

O fruto da pitaya é globoso medindo 10 a 20 cm de diâmetro, podendo ser de coloração amarela ou vermelha, coberto com brácteas. As sementes medem aproximadamente 3 mm de diâmetro e são numerosas, de coloração escura e se encontram distribuídas em toda polpa (CANTO et al., 1993). A planta e o fruto da pitaya são mostrados nas Figuras 1 e 2.



Figura 1 -Vista parcial da planta da pitaya



Figura 2 - Ilustração externa e interna do fruto de pitaya

Há variabilidade entre as espécies quanto ao tamanho e coloração dos frutos, a espécie *Hylocereus costaricensis* apresenta frutos com coloração vermelha tanto na casca quanto na polpa; a *Selenicereus megalanthus* possui a polpa esbranquiçada e a casca na coloração amarela; a *Selenicereus setaceus* a casca é vermelha e a polpa esbranquiçada, como na *Hylocereus undatus*, porém o fruto é de tamanho menor e apresenta espinhos.

Em teste com animais, foi observado que a aplicação tópica do extrato aquoso das flores e do caule tem ação cicatrizante. Acredita-se que aumenta a síntese de colágeno nas células, diminuindo o tempo de epitelização, cicatrização da pele, levando a rápida cura. As sementes da pitaya contêm um óleo que é um suave laxante e reduzem os níveis de colesterol total e LDL (lipoproteína de baixa densidade) em humanos por inibir a absorção do colesterol no intestino. O óleo das sementes da pitaya tem nível elevado de lipídeos funcionais e pode ser

utilizado como uma nova fonte de óleo essencial (LIM; LIM; TEE, 2007). Além disso, são ricas em ácido linoleico, comparativamente, mais que em linhaça e canola.

Na polpa e na casca dos frutos da espécie *Hylocereus* podem ser encontradas as betalaínas (STINTZING; SCHIEBER; CARLE; 2002), pigmentos vegetais avermelhados também presentes na beterraba, que atuam na proteção das células contra agentes cancerígenos e são importantes substâncias antioxidantes para a dieta humana.

1.4 - CONSTITUINTES

1.4.1 - Betalaínas

As betalaínas são compostos N-heterocíclicos e hidrossolúveis, localizados nos vacúolos das plantas. Seu precursor comum é o ácido betalâmico. Na natureza foram identificadas mais de 50 estruturas (CAI; SUN; CORKE, 2005, DELGADO-VARGAS; JIMÉNEZ; PAREDES-LÓPEZ, 2000, SCHOEFE, 2004).

As betalaínas não pertencem ao grupo dos alcalóides, pois na natureza se apresentam na forma ácida devido à presença de vários grupos carboxilas. Produzem coloração vermelha, amarela e laranja em flores e frutas, sendo que a beterraba constitui a principal fonte deste pigmento. Quimicamente, as betalaínas são definidas por uma estrutura que engloba todos os componentes que apresentam uma fórmula geral (Figura 3). A estrutura geral das betalaínas contém o ácido betalâmico acompanhado de um radical R1 ou R2. Estes radicais são uma representação geral para os possíveis substituintes desse ponto da estrutura, que podem ser de um simples hidrogênio a um complexo substituinte. A variação desses grupos é em função das diferentes fontes de onde podem ser obtidos esses pigmentos e determinam sua tonalidade e estabilidade. As betalaínas podem ser divididas em dois grupos estruturais: as betacianinas (vermelho ao vermelho violeta) e as betaxantinas (amarelo), segundo Cai; Sun; Corke (2005) e Schoef (2004).

As betacianinas podem ser classificadas por sua estrutura química em quatro tipos: betanina, amarantina, gonferina e bougainvilina. São descritos aproximadamente 50 tipos de betacianinas (vermelhos) e 20 tipos de betaxantinas (amarelos). As beterrabas contêm cerca de 75 a 95% de betacianina (betanina) (CAI; SUN; CORKE, 2005).

Dentre suas propriedades funcionais, as betalaínas são identificadas como um antioxidante natural (NETZEL, M. et al., 2005; STRACK, D.; VOGT, T.; SCHLIEMANN, W., 2003; TESORIERE, L. et al., 2004). Após estudos de biodisponibilidade, alguns autores

sugerem que as betalaínas, betanina e indicaxantina estão envolvidas na proteção da partícula de LDL - colesterol contra modificações oxidativas. Um estudo investigou os efeitos de uma suplementação em curto prazo de 250 g da polpa da fruta *cactus pear* comparada a suplementação de vitamina C sozinha (75 mg) no status oxidativo corporal (TESORIERE et al., 2004). O consumo desta fruta afetou positivamente o balanço redox do corpo, diminuiu o dano oxidativo aos lipídios e aumentou o status antioxidante. Ainda, a suplementação de vitamina C a um nível comparável promoveu a defesa total antioxidante, mas não afetou significativamente o estresse oxidativo corporal. Os autores concluíram que os componentes do *cactus pear* (betanina e indicaxantina) e as substâncias antioxidantes (vitaminas C e E, carotenóides e polifenóis) podem desenvolver um efeito antioxidante isolado ou sinérgico nos efeitos observados (TESORIERE et al., 2004).

Alguns trabalhos têm sido publicados a respeito do papel fisiológico das betalaínas nos mamíferos. Os primeiros estudos já indicavam que a beterraba vermelha, principal fonte desta substância, não exercia ação hepatotóxica ou mutagênica. Em um estudo investigando a relação estrutura-atividade de várias betaxantinas e betacianinas com sua atividade sobre radicais livres, observou-se uma relação com a estrutura das betalaínas. Desta forma, recentes estudos mostram a beterraba como um dos dez mais potentes antioxidantes. Este potencial antioxidante foi atribuído a características estruturais das betalaínas. Nas betaxantinas, um aumento no número de resíduos hidroxil e imino promoveu a eliminação de radicais livres e nas betacianinas, a glicosilação reduziu a atividade, enquanto a acilação aumentou o potencial antioxidante (STINTZING; CARLE, 2004). Outras propriedades funcionais das betalaínas incluem atividades antivirais e antimicrobianas (LILA, 2004). De fato, a literatura científica relata que as betalaínas possuem elevado efeito anti - radicais livres, representando uma nova classe de antioxidantes cationizados na dieta humana. Em estudo que avaliou a atividade antioxidante de 19 diferentes betalaínas de plantas da família *amaranthaceae*, os resultados confirmaram que todas as betalaínas testadas exibiram forte atividade antioxidante (CAI; SUN; CORKE, 2005).

Em analogia com as plantas, espécies reativas ao oxigênio (radicais hidroxila, peroxila e ânion superóxido) e espécies reativas ao nitrogênio (óxido nítrico) geram sempre reações metabólicas em animais e humanos. A produção excessiva destes radicais livres pode ultrapassar a capacidade antioxidante de enzimas (glutathione peroxidase, catalase e superóxido dismutase) e de compostos antioxidantes (glutathione, tocoferol e ácido ascórbico). Como consequência, proteínas, lipídios e DNA poderão ser alvos de ataques dos radicais livres, levando a desestruturação de enzimas, membranas celulares e material genético

(STINTZING; CARLE, 2004). Desta forma, compostos antioxidantes devem fazer parte da dieta humana. A partir destas perspectivas são evidentes os benefícios que as betalaínas podem trazer aos mecanismos de defesa humano. Porém, estes efeitos bioativos atribuídos a betalaínas devem ser analisados com cautela, pois os estudos levantados são ainda recentes e novas pesquisas devem ser realizadas nesta área (DELGADO-VARGAS; JIMÉNEZ; PAREDES-LÓPEZ, 2000; STINTZING; CARLE, 2004).

Em relação à segurança de uso, não foram estipulados valores máximos de consumo, ou seja, as betalaínas não possuem ADI (dose diária admissível) estabelecida (DOWNHAM; COLLIN, 2000, MASCARENHAS, 1998). No Brasil, o corante natural vermelho de beterraba é de uso permitido em alimentos e bebidas (BRASIL, 2005). A respeito de sua estabilidade, as betalaínas dependem do pH (excelente estabilidade entre pH 4 e 5 e razoável entre pH 3 e 4 e pH 5 e 7) (CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, D., 2002). Seu espectro de cor encontra-se entre o violeta e o vermelho (DOWNHAM; COLLIN, 2000). É instável em presença de luz e oxigênio, sendo destruída quando submetida a altas temperaturas (CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002). A estrutura geral das betalaínas é mostrada na Figura 3.

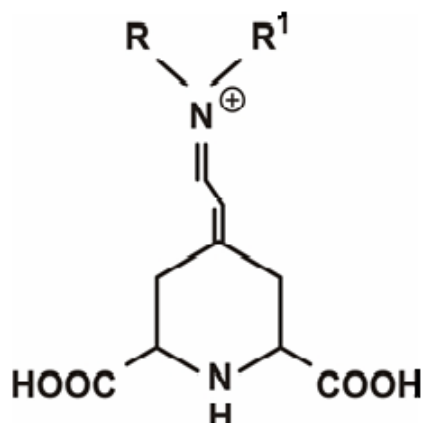


Figura 3 - Estrutura geral das betalaínas

1.4.1.1 - Betacianina

As betacianinas são pigmentos de cor roxa, considerados glicosídeos, seu principal componente é a betanina mostrada na Figura 4, obtida por glicosidação de um dos grupos hidroxila localizado nas posições cinco ou seis. A hidrólise da betacianina forma a betanina

ou epímero (C-15) de isobetanina, ou uma mistura dos dois isômeros. As betacianinas possuem dois carbonos quirais opticamente ativos C-2 e C-15. Sua natureza é altamente iônica por conter três grupos carboxilas (dois com um pKa de 3,4 e outro com um pKa de 2), e um grupo fenólico (pKa 8,5), características estas que tornam as betacianinas difíceis de separar das betaxantinas. Absorvem um comprimento de onda de pico entre 534 e 555 nm. Elas são mais estáveis que as betaxantinas, geralmente, representam 75 a 95 % das betalainas.

A betanina é um pigmento que não é afetado por ácidos monocarboxílicos como o ácido láctico e o ácido acético em concentrações de 100 ppm e 5,9%, respectivamente, porém vários cátions metálicos, especialmente o cobre, aceleraram sua degradação. Os antioxidantes tais como α -tocoferol e ácido ascórbico não possuem efeito protetor na betanina em concentrações de 100 ppm. No entanto, quando as concentrações são de 1000 ppm é reduzida a estabilidade do pigmento devido ao tocoferol e a vitamina C que funcionam como pró-oxidantes a estas concentrações. Alguns sequestradores de metais, tais como o ácido etilenodiaminotetra-cético (EDTA) e ácido cítrico 50% aumentam a estabilidade da betanina (HAVLIKOVA et al. 1985; ACOSTA, 2000). Metade dos aminoácidos é composta por glutamina e ácido glutâmico (COULTATE 1984, DOMINIC, 1989; MARMION, 1991; BADUI, 1993; FENNEMA, 1993). A Figura 4 mostra a estrutura química das betaninas.

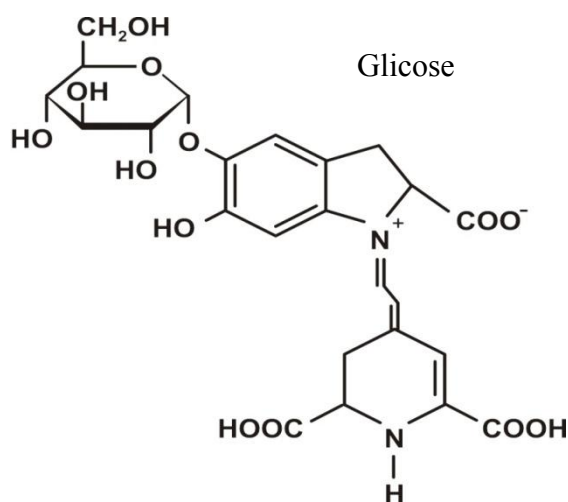


Figura 4 - Estrutura química da betanina

1.4.1.2 - Betaxantina

São pigmentos amarelos relacionados estruturalmente com as betacianinas, o que as difere e a presença de um aminoácido conhecido por prolina na estrutura química das betaxantinas. Absorvem comprimento de onda 480 nm e a presença de betaxantina é indicada pela indicaxantina que pode ser isolada e é muito comum no cacto *Opuntia ficus-indica*. O isolamento e a análise estrutural mostram a relação estrutural entre as duas classes de pigmentos de cactos. Dependendo do fator de diluição utilizado as betaxantinas podem ser mais instáveis do que os betacianinas (COULTATE, 1984; DOMINIC, 1989; BADUI, 1993 e FENNEMA, 1993). A estrutura química da betaxantina pode ser visualizada na Figura 5.

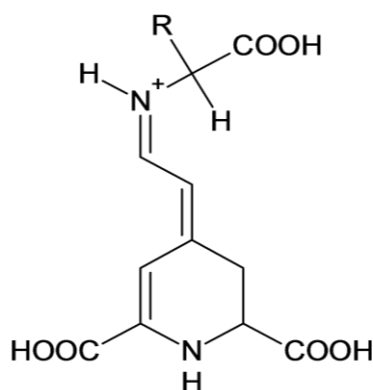


Figura 5 - Estrutura química da betaxantina

1.4.1.3 - Conversão da betaxantina em betacianina

Em 1965 pode-se observar a síntese de betaxantina (indixantina) a partir da betacianina (betanina e um excesso de prolina de 0,6 N de amoníaco sob vácuo). Esta foi a primeira relação estrutural entre betacianinas e betaxantinas. Em seguida, se demonstrou a formação de betaxantinas a partir da betanina por meio da condensação do produto de hidrólise da betanina e do ácido betalâmico (BA) com um aminoácido (FENEMA, 2010).

Não há muita informação sobre a estabilidade das betaxantinas. As betaxantinas são semelhantes às betacianinas em relação ao pH pois sua estabilidade depende deste fator. O mecanismo proposto pela Figura 6 sugere que um excesso de aminoácido apropriado desloca o equilíbrio para a formação da betaxantina correspondente e reduz a quantidade de ácido

betalâmico livre em solução. Isto aumenta a estabilidade da betaxantina formada pela redução da quantidade de ácido betalâmico (BA) disponível para degradação. A conversão de betacianina em betaxantina pode ocorrer em alimentos ricos em proteínas e pode causar a perda da coloração de alimentos que contêm betalaínas (FENEMA, 2010).

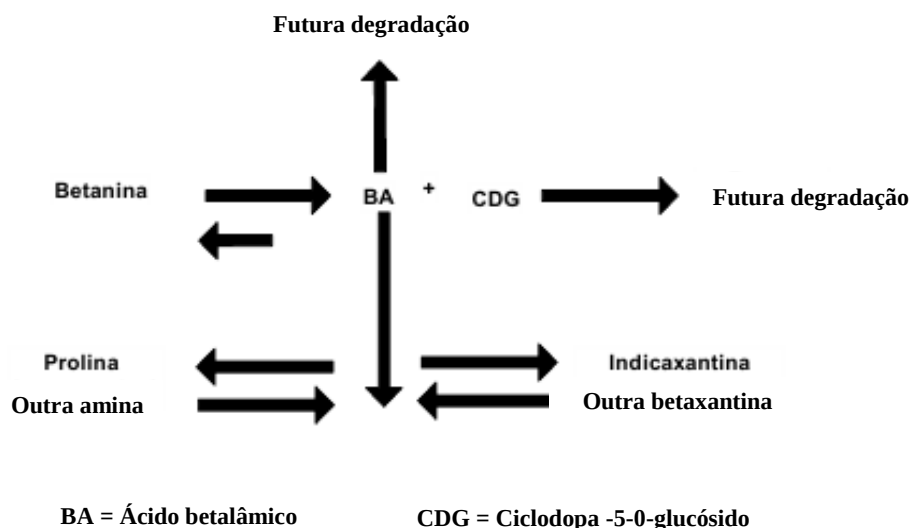


Figura 6 - Formação de indicaxantina a partir de betanina em presença de excesso de prolina

1.5 - ESTABILIDADE DOS CORANTES NATURAIS (BETALAÍNAS)

1.5.1 - Oxigênio e Luz

Um fator importante que contribui com a degradação das betalaínas é a presença de oxigênio. Em soluções com excesso molar de oxigênio, ocorre perda da betanina e esta é representada por uma cinética de primeira ordem. A degradação da betanina se desvia de uma cinética de primeira ordem quando a concentração molar de oxigênio se reduz e fica equivalente à da betacianina. Em ausência de oxigênio a estabilidade da betanina aumenta. O oxigênio molecular também é considerado como um dos agentes responsáveis pela degradação oxidativa da betanina. A luz acelera a oxidação das betalaínas, tornando assim as betaxantinas mais estáveis e a presença de antioxidantes, como o ácido ascórbico, o isoascórbico, melhora sua estabilidade. Portanto, a presença de oxigênio e luz em produtos alimentícios, cosméticos e farmacêuticos que contenham em sua formulação pigmentos naturais, sofre perda na cor do pigmento e aumento no processo de oxidação do mesmo (FENEMA, 2010).

1.5.2 - Temperatura e acidez

Em condições moderadamente alcalinas, a betanina se degrada em ácido betalâmico (BA) e ciclodopa-5-o-glucosídeo (CDG). Estes produtos de degradação também se formam ao aquecer soluções ácidas de betanina, o que ocorre frequentemente durante o processamento térmico de produtos que contém beterraba roxa. Esta reação é dependente do pH e mostra maior estabilidade em pH 4-5. Outro fator também importante é a atividade de água (a_w), quanto menor a_w maior será a estabilidade da betanina, recomenda-se uma a_w de 0,12 para conseguir a máxima estabilidade dos pigmentos presentes na beterraba roxa. Mecanismos de degradação das betaxantinas são difíceis de encontrar. No entanto, como a betacianina e a betaxantina possuem a mesma estrutura geral, é provável que se aplique os mesmos mecanismos de degradação (FENEMA, 2010).

A degradação da betanina é reversível, e pode ocorrer regeneração parcial do pigmento depois do aquecimento. É proposto um mecanismo de regeneração baseado na condensação mediante uma base de Schiff entre o grupo aldeído do BA e a amina nucleofílica do CDG. Essa regeneração é maior em pH intermediário entre 4 e 5. As betacianinas, por possuir em seu carbono quiral C-15, existem duas formas epiméricas. Esta epimerização é produzida pelo tratamento térmico ácido. Logo, durante o tratamento térmico de alimentos que possuem betanina, a proporção de isobetanina deverá ser maior que da betanina. No entanto, a epimerização não modifica a cor. Também pode-se observar que no aquecimento de uma solução aquosa de betanina ocorre o processo de descarboxilação. A causa dessa geração de dióxido de carbono é a perda do carbono quiral e a taxa de descarboxilação aumenta com a acidez. O pH é um dos parâmetros que também influencia na degradação da betanina em presença de oxigênio, seu efeito foi estudado dentro de um intervalo de pH de 4 a 6, e com a menor quantidade de oxigênio, foi observado que nesta gama de pH, o número de moles de oxigênio excede o número de moles de betanina em solução. Isto sugere que mais do que uma molécula de oxigênio pode interagir com as moléculas da betanina. Isto pode ser explicado pelo fato de fora do intervalo de pH de 4 a 6, a betanina é mais facilmente degradada. E também foi verificado que a degradação da betanina na presença de oxigênio é dependente do pH. A quantidade de betanina degradada a 65 °C, quando há regeneração do pigmento e ausência de oxigênio em valores de pH de 3 e 5, é igual, porém, na presença de quantidade de oxigênio, a degradação de betanina apresentou valores superiores também na faixa de pH entre 3 e 5 (LUGO, 1998).

1.5.3 - Antioxidantes

As betalaínas são instáveis em presença de oxigênio e este fato é uma das limitações de seu uso como corante alimentar. A adição de antioxidantes, por conseguinte, deveria aumentar a sua estabilidade. Em sucos de beterraba concentrados ou em extratos, a adição de ácido ascórbico melhora a estabilidade da cor, pois protege a coloração, mesmo quando expostos a tratamentos drásticos como a esterilização. O ácido ascórbico foi classificado como o melhor estabilizador para Garambullo (*Myrtillocactus geometrizans*) (GARCIA BARRERA; REYNOSO; GONZÁLEZ DE MEJIA, 1998). Os resultados encontrados na literatura são diferentes entre o ácido ascórbico e o isoascórbico como estabilizadores de pigmentos. Algumas pesquisas relatam que o ácido isoascórbico é mais eficaz como agente estabilizador, na presença de cátions metálicos. Os cátions Cu^{++} e Fe^{++} atuam como catalisadores na oxidação do ácido ascórbico por oxigênio molecular. Na presença de um quelante de metal (EDTA ou ácido cítrico) a quantidade de oxigênio é reduzida (REYNOSO et al., 1997). Os antioxidantes fenólicos (tais como BHA, BHT e α -tocoferol) inibem a oxidação na cadeia dos radicais livres. Os sulfitos e tiosulfitos, o ácido tiopropiônico e a cisteína são ineficazes para estabilizar a betanina. Estes resultados confirmam que a betanina não degrada por mecanismos de oxidação de radicais livres (LUGO, 1998).

1.6 - VIDA DE PRATELEIRA

Um determinado produto pode sofrer rejeição devido a diversos aspectos, entre eles: a presença de micro-organismos patogênicos e deteriorantes, alterações na aparência, cor, odor, sabor e textura do alimento, perda do valor nutricional e contaminação de metais ou monômeros provenientes da embalagem (PADULA, 2002).

Alterações indesejáveis podem ocorrer em sucos, polpas de frutas e outras matrizes, e estão relacionadas aos aspectos microbiológicos, enzimático, ocorrência de reações químicas, normalmente de natureza oxidativa e também devido às alterações físicas, que comprometem suas características sensoriais (LOPES, 2005).

A perda de qualidade nos alimentos pode ser representada matematicamente pelas Equações 1 e 2 (FU; LABUZA, 1997):

$$\frac{-dC}{dt} = kC^n \quad (1)$$

$$f(C) = kt \quad (2)$$

onde: C - fator de qualidade medido; f(C) - função qualidade; t - tempo decorrido; k - constante da reação; n - ordem da reação; dC/dt - taxa de variação de C em função do tempo.

De acordo com Labuza (1984), a maior parte das degradações nos alimentos que têm sido estudadas é basicamente caracterizada como de ordem zero ou primeira ordem. Alguns exemplos característicos de tipos de alterações são:

- Ordem zero: perda da qualidade global de alimentos congelados e escurecimento não-enzimático (Maillard);
- Primeira ordem: perda de vitaminas, morte/crescimento de micro-organismos, oxidação de pigmentos e alteração da textura em processamentos térmicos.

Nas reações de ordem zero a velocidade da reação é independente da concentração dos reagentes, e estas ocorrem, frequentemente, em alimentos onde há limitação de difusão de certos participantes da reação. As reações de primeira ordem, que dependem da concentração dos reagentes, são as mais comuns e bastante estudadas em alimentos (VITALI; TEIXEIRA NETO, 2002).

Em uma reação de ordem zero, a taxa de alteração é constante com o tempo, enquanto que em uma reação de primeira ordem esta taxa apresenta decréscimo exponencial. As equações das reações de ordem zero (Equação 3) e de primeira ordem (Equação 4), resultantes da integração da Equação 1 para n=0, n=1, respectivamente, são mostradas a seguir (FU; LABUZA, 1997):

$$C = C_0 - kt \quad (3)$$

$$C = C_0 \exp(-kt) \quad (4)$$

onde: C₀ - fator de qualidade inicial (para t=0); C - fator de qualidade no tempo decorrido; k - constante da reação; t - tempo decorrido.

Camarez et al. (2000) utilizaram a Equação 4 para efetuar o cálculo dos parâmetros de degradação das antocianinas do cálice de *Hibiscus sabdariffa*. O gráfico do logaritmo da absorbância dos pigmentos do extrato bruto, em função do tempo, forneceu em todos os casos, linhas retas que indicam que a reação é de primeira ordem.

Kuskoski, Marques e Fett (2000) determinaram as constantes de velocidade das reações (k) de degradação dos pigmentos antociânicos extraídos de baguaçu (*Eugenia umbeliflora* Berg) e de jambolão (*Eugenia jambolona* Lamark) em diferentes sistemas, assim como o tempo de meia-vida (ou $t_{1/2}$, sendo o tempo necessário para que a concentração da espécie considerada diminua para metade do seu valor inicial) por meio da equação de Arrhenius, conforme a Equação 5:

$$-2,303 \log \left[\frac{\text{Absorvância}(t)}{\text{Absorvância}(t_0)} \right] = kt \quad (5)$$

Deve-se dar ênfase ao fato de que as equações utilizadas para descrever a cinética das reações de deterioração dos alimentos não representam o mecanismo real destas reações, e, portanto, deve-se considerar que a ordem de reação é aparente (TAOUKIS; LABUZA; SAGUY, 1997).

Os tempos de meia-vida para as diferentes ordens de reação cinética podem ser encontrados utilizando as equações descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Tempos de meia-vida para as diferentes ordens de reação.

Ordem aparente de reação	Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$)	Referência
0	$t_{1/2} = C_0/(2k)$	TAOUKIS; LABUZA; SAGUY (1997)
1	$t_{1/2} = \ln 2/k$	TAOUKIS; LABUZA; SAGUY (1997)
2	$t_{1/2} = 1/(kC_0)$	TAOUKIS; LABUZA; SAGUY (1997)

C_0 = concentração inicial; k = constante de velocidade da reação de degradação

1.7 - COLORIMETRIA

No ser humano os órgãos do sentido captam cerca de 87% de suas percepções pela visão, 9% pela audição e 4% por meio do olfato, do paladar e do tato. A percepção da cor não se refere apenas a capacidade do homem em distinguir a luz em diferentes comprimentos de onda. A cor é o resultado produzido no cérebro pelo estímulo recebido quando a energia radiante penetra nos olhos, permitindo distinguir diversas cores (ANGELUCCI, 1988). A

percepção das cores é importante, devido este ser um dos critérios utilizados na identificação, aceitação ou rejeição de produtos alimentícios e cosméticos (SILVA et al., 2006).

As cores são adicionadas em determinados produtos, principalmente para restituir a aparência original (afetada durante as etapas de processamento, estocagem, embalagem e distribuição), para torná-lo visivelmente atraente (ajudando a identificar o aroma normalmente associado a determinados produtos) para conferir cor aos desprovidos de cor e para reforçar as cores presentes nesses produtos. A cor é apreciada não só pelo seu valor estético intrínseco, mas também como base para a identificação e avaliação de qualidade. Além de ser um fator decisivo no momento da escolha de um produto, pois o primeiro contato é feito através da cor (STRINGHETA et al., 2001).

A percepção da cor é produzida pela combinação de três fatores: fonte de luz, tipo de objeto e observador. A mudança de um desses fatores altera a maneira de visualizar a cor de um objeto qualquer. A distinção individual da cor é algo intrínseco do ser humano. No entanto, preferências pessoais nem sempre são adequadas às necessidades das indústrias para a quantificação deste atributo. Logo, é necessária uma linguagem universal para discutir a cor e suas variações. Esta linguagem comum é fornecida pelos instrumentos de análise de cor (PONTES, 2004). A resposta do olho humano foi padronizada em 1931 e levou ao que é conhecido como sistema CIE: Comissão Internacional de Iluminação (Commission Internationale de l'Eclairage), o qual foi adotado no mundo todo. A Figura 7 mostra as curvas correspondentes à sensibilidade espectral do olho humano.

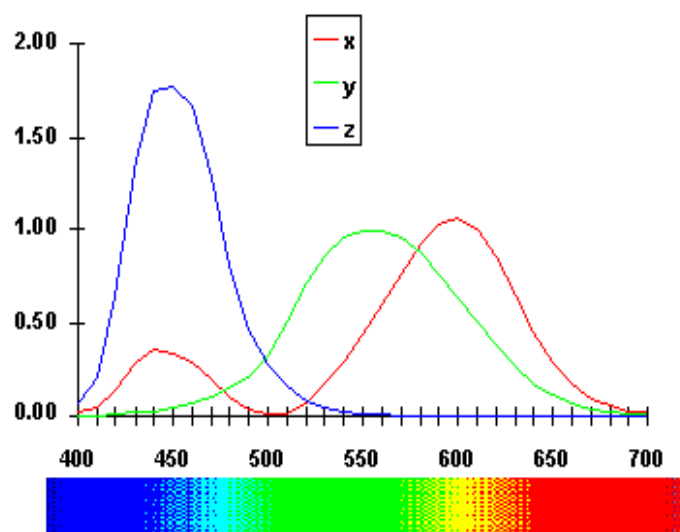


Figura 7 - Curvas correspondentes à sensibilidade espectral do olho humano (comprimento de onda em nm)

A colorimetria triestímulos consiste na especificação da sensação da cor por unidades matemáticas, através da localização de um ponto em um espaço tridimensional. Dessa forma, a medida de cor por instrumento simula transformações físicas que acontece no sistema visual humano. Trata-se de um processo de decomposição de um fluxo de energia radiante de um objeto em três componentes de um dispositivo sensível, os quais correspondem às três cores primárias vermelho, verde e azul. Esta decomposição se faz dividindo opticamente o fluxo em três partes distintas e dirigindo cada uma na direção de um fotossensor acoplado a um filtro óptico específico. A resposta espectral do fotossensor e a transmitância do filtro afetam a decomposição (LING et al., 1996).

O colorímetro triestímulos é um instrumento simples, que necessita apenas de uma fonte de luz, de três filtros que dupliquem a resposta do olho humano e de um sistema de detecção, conforme as cores primárias, os componentes da luz branca, os quais podem ser combinados para obter qualquer cor.

O método utilizado para expressar a cor de um objeto ou fonte de luz usando notações científicas (números) é denominado de sistema ou espaço de cores. Com isso, obtém-se uma representação gráfica familiar dos valores triestímulos X, Y e Z. A transformação dos valores triestímulos ocorre por meio das Equações 6 e 7, obtendo-se os valores de x, y que são graficados conforme mostrado na Figura 8.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (6)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (7)$$

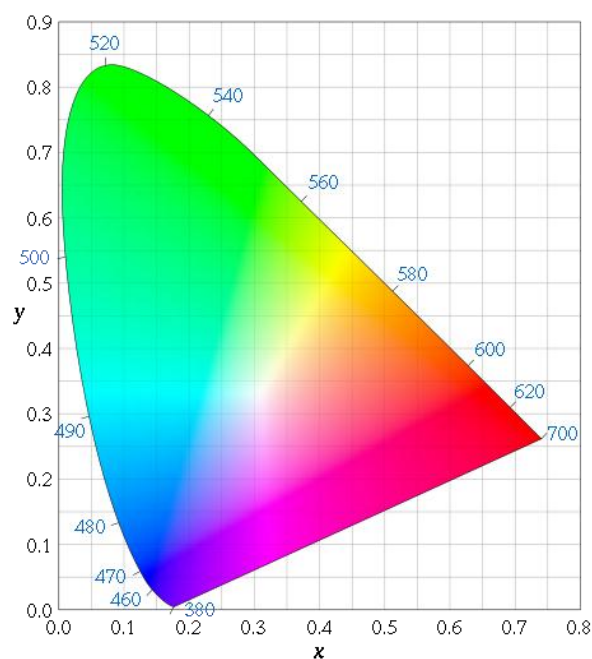


Figura 8 - Diagrama de cromaticidade

Os espaços recomendados pela CIE, denominados $L^*a^*b^*$, descritos como espaços psicométricos $CIE L^*a^*b^*$, nestes as cores são descritas ou por luminosidade (L^*), coordenada a^* (conteúdo de vermelho a verde) e coordenada b^* (conteúdo de amarelo a azul) ou pelo uso de coordenadas cilíndricas de luminosidade (L^*), tonalidade (h°) e croma (C^*), relacionadas diretamente com as coordenadas de Munsell, conforme a Figura 9.

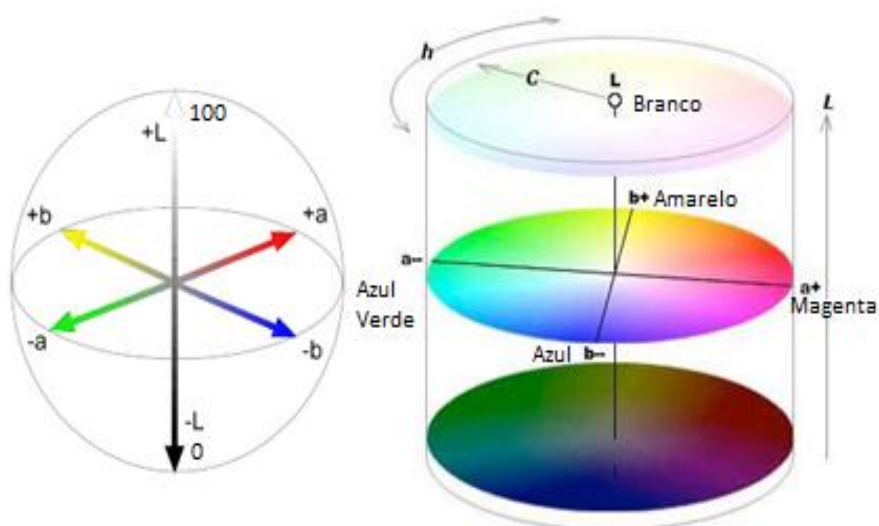


Figura 9 - Coordenadas cartesianas do espaço psicométrico $CIE L^*a^*b^*$

Adaptado de sametbulu.wordpress.com

1.8 - REOLOGIA

O termo reologia vem do grego *rheo* (fluxo) e *logos* (ciência) e foi recomendado por Bingham e Crawford para descrever as deformações de sólidos e a fluidez de líquidos (LABA, 1993; LEONARDI et al., 2001). A reologia é uma ciência que surgiu no início do século XX e tem como objetivo analisar a deformação e o escoamento dos materiais.

A operação fundamental em um teste reológico é aplicar uma força no material a ser analisado e medir sua deformação, ou, igualmente, aplicar uma deformação e medir a resistência. A medida da viscosidade é a medida da resistência ao movimento (deformação, γ) das várias camadas paralelas de um fluido, movendo-se de forma laminar com um gradiente de velocidade constante sob a ação de uma tensão deformante (τ) durante o movimento.

Na área de alimentos, o conhecimento do comportamento reológico tem várias aplicações como em projetos e avaliações de processos, controle de qualidade, correlação com avaliação sensorial, testes de vida de prateleira, entre outros. Os alimentos apresentam comportamento reológico variado, devido à sua complexa estrutura e composição (TABILO-MUNIZAGA e BARBOSA-CÁNOVAS, 2005). Muitas das propriedades texturais que os humanos percebem quando consomem alimentos são basicamente reológicas na natureza, isto é, cremosidade, maciez, suavidade e dureza. A estabilidade e aparência dos alimentos frequentemente dependem das características reológicas e de seus componentes.

A crescente necessidade e procura dos parâmetros reológicos para os diversos fluidos manipulados nas indústrias de processamento está ligada também a grande importância econômica que estes fluidos e equipamentos de manipulação representam atualmente (VIDAL, 2000).

1.8.1 - Classificação reológica dos fluidos

Um fluido define-se como uma substância que se deforma continuamente quando se submete a um esforço constante, sem se importar quão pequeno seja este esforço. De todas as propriedades dos fluidos, a viscosidade requer uma maior atenção no estudo do fluxo de um fluido (STREETER, 1996). A viscosidade é a propriedade do fluido que descreve a intensidade da resistência devido às forças cisalhantes dentro do fluido (SHARMA et al., 2000).

A viscosidade é considerada um dos principais parâmetros reológicos e mede a resistência do fluido ao escoamento, quando uma taxa de deformação é aplicada. O

comportamento de um alimento durante o seu processo pode variar significativamente, pois a consistência e a composição do material podem ser alteradas devido a etapas de mistura, aquecimento, resfriamento, homogeneização, fermentação, cristalização, entre outros, contribuindo, assim, na modificação da viscosidade (BHATTACHARYA, 1997; LEWIS, 2003).

Em muitas operações da indústria de alimentos, a análise da viscosidade de um fluido é importante para controle de qualidade das matérias-primas e para avaliação do efeito das variações, tanto nas condições de processamento sobre os produtos durante a fabricação, como no produto final. O conhecimento da viscosidade contribui para a otimização de processos, redução dos custos nos ingredientes e melhoria da consistência do produto (LEWIS, 1993).

1.8.1.1 - Fluidos Newtonianos e Não - Newtonianos

O comportamento reológico dos fluidos é dividido em Newtoniano e não-Newtoniano, dependendo da relação que apresentam entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação aplicada (BHATTACHARYA, 1997, em TABILO-MUNIZAGA e BARBOSA-CÁNOVAS, 2005). Essa relação foi estabelecida por Newton em 1687, e é representada pela Equação 8 (BIRD, et al., 1960):

$$\tau = \mu\gamma \quad (8)$$

em que:

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

γ - taxa de deformação (s^{-1})

μ - viscosidade (Pa.s)

Os fluidos Newtonianos apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação aplicada, dependendo apenas da temperatura e da composição do fluido. De modo contrário, os fluidos não-Newtonianos apresentam uma relação não linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação aplicada, e podem apresentar dependência ou independência do tempo, ou viscoelasticidade. Um exemplo da classificação dos diferentes tipos de fluidos é mostrado na Figura 10.

Para fluidos não-Newtonianos o termo viscosidade é substituído por η_{ap} que é a viscosidade aparente, e é função do gradiente de velocidade, mostrado na Equação 9 (VIDAL, 2000):

$$\eta_{ap} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (9)$$

onde:

η_{ap} - viscosidade aparente (Pa.s)

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

$\dot{\gamma}$ - taxa de cisalhamento (s^{-1})

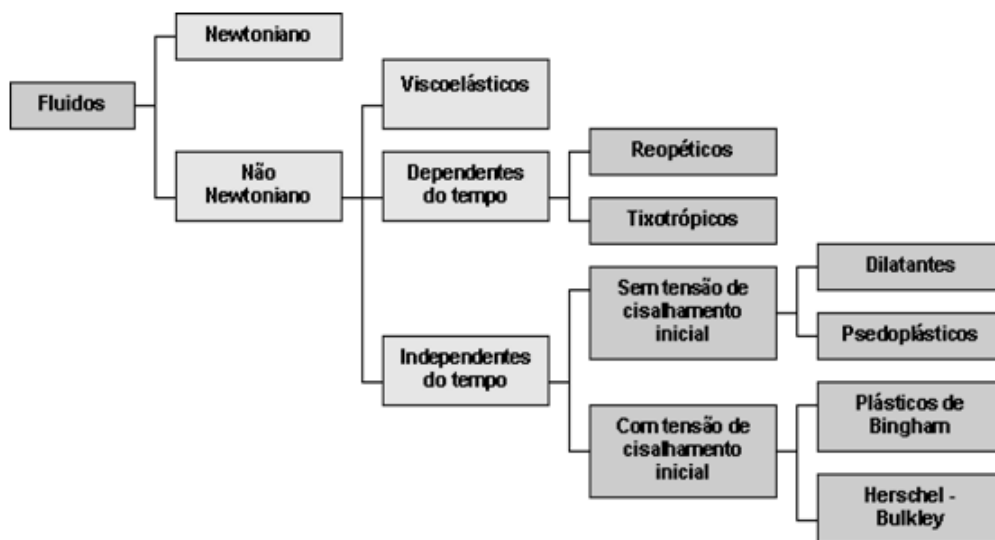


Figura 10 - Classificação dos fluidos segundo comportamento reológico

1.8.1.1.1 - Fluidos independentes do tempo

Os fluidos que não dependem do tempo são classificados em:

Fluidos pseudoplásticos: neste grupo encontram-se a maioria dos fluidos com comportamento não - Newtoniano. São fluidos independentes do tempo, sem tensão residual, que começam a escoar sob a ação de tensões de cisalhamento infinitesimais (VIDAL, 2000).

Este tipo de fluido demonstra um decréscimo na viscosidade com um aumento na tensão

de cisalhamento (MCCLEMENTS, 2005), sendo que a taxa de cisalhamento versus a tensão de cisalhamento forma uma linha convexa (SHARMA et al., 2000). Esses fluidos em repouso apresentam um estado desordenado, e quando submetidos a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas tendem a se orientar na direção da força aplicada. Quanto maior a tensão aplicada, maior será a ordenação. Consequentemente, a viscosidade aparente será menor (HOLDSWORTH, 1971).

Alguns exemplos de fluidos pseudoplásticos são: sucos de frutas concentrados, purê de maçã, pasta de amido e proteínas (RHA, 1978). Em geral, os purês de frutas e vegetais são fluidos pseudoplásticos. A consistência desses produtos é um importante parâmetro de qualidade industrial (IBARZ, 1996).

Fluidos dilatantes: nesses fluidos se tem um aumento da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento, observada em fluidos contendo alto nível de sólidos defloculados, como lamas de argila, compostos de doceria, amido de milho em água e misturas de areia/água, além de alguns tipos de mel (POSSA; de LIMA, 2000).

Fluidos de Bingham: alguns fluidos requerem uma tensão inicial para começar o escoamento. Neste caso, são denominados Fluidos ou Plásticos de Bingham. Esses materiais possuem uma estrutura interna capaz de impedir o escoamento para valores de tensão de cisalhamento inferiores a um valor limite (τ_0). Quando a tensão de cisalhamento é maior que o valor limite, a estrutura interna colapsa, favorecendo o escoamento do material como um fluido (SKELLAND, 1967). Alguns exemplos de fluidos alimentícios que representam esse comportamento são: maionese, margarina e substâncias de cobertura, onde o fluxo não é desejado sob condições estáticas (COSTA, 2006). A Figura 11 mostra os reogramas para os fluidos independentes do tempo.

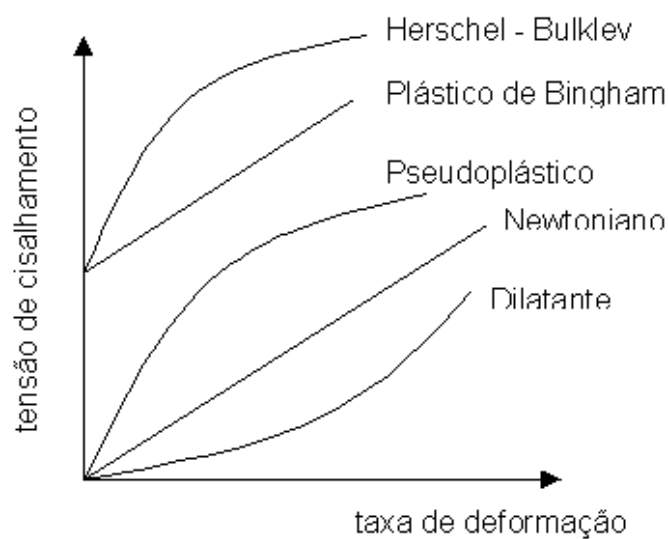


Figura 11 - Reograma para fluidos independentes do tempo (SHARMA et al., 2000)

1.8.1.1.2 - Fluidos dependentes do tempo

Os fluidos dependentes do tempo são classificados como tixotrópicos e reopéticos e exibem histerese, isto é, a viscosidade dos sistemas sujeitos a uma força por um tempo t não é a mesma, quando medida no mesmo tempo t , depois de cessada a ação desta força (NOGUEIRA, 2002).

Fluidos tixotrópicos: um fluido tixotrópico é aquele no qual a viscosidade aparente diminui com o tempo quando o fluido é submetido a uma taxa de cisalhamento constante. Quando o fluido fica em repouso, retorna à condição original. Fluidos desse tipo são conhecidos por conter pequenas partículas cristais ou biopolímeros que são mantidos juntos por forças fracas. O cisalhamento do material separa as partículas agregadas e então ocorre uma menor resistência ao escoamento e a viscosidade decresce com o tempo até um valor constante ser alcançado (MCCLEMENTS, 2005). Têm-se como exemplos desse fluido as tintas e muitas argilas, particularmente a bentonita, que se “liquefaz” por agitação e se “solidifica” quando em repouso, além de pastas de frutas, gelatinas, manteigas, entre outros (POSSA; de LIMA, 2000).

Fluidos reopéticos: caracterizam-se por apresentar aumento na viscosidade aparente do fluido com o tempo, quando sujeitos a uma taxa constante de cisalhamento. Há diferentes razões

para este comportamento. A mais importante é que o cisalhamento aumenta a frequência das colisões entre as moléculas ou partículas dos fluidos, que pode levar a um aumento de agregados e consequentemente um aumento na viscosidade aparente (MCCLEMENTS, 2005). Este tipo de comportamento não é comum em alimentos, mas pode ocorrer em soluções de amido altamente concentradas e suspensões de bentonita, além de alguns tipos de sóis (POSSA; de LIMA, 2000; COSTA, 2006).

A Figura 12 apresenta as curvas de escoamento para os fluidos dependentes do tempo.

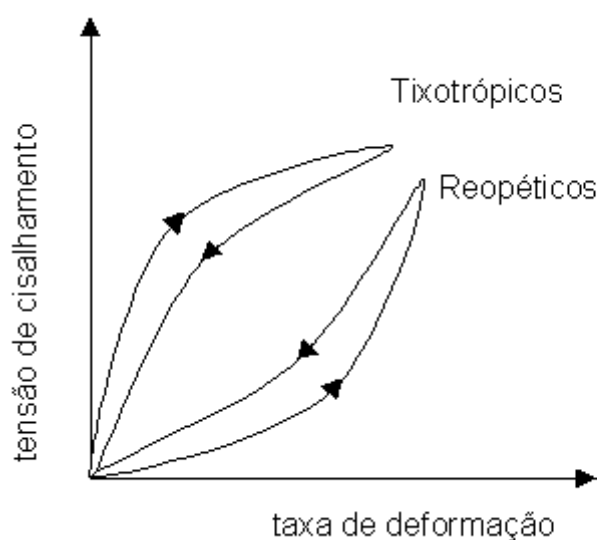


Figura 12 - Reograma para fluidos dependentes do tempo (SHARMA et al., 2000)

1.8.1.1.3 - Fluidos viscoelásticos

Muitos fluidos, como os produtos alimentícios, não são líquidos puros ou mesmo sólidos puros, mas possuem propriedades reológicas que são parcialmente viscosas e parcialmente elásticas (MCCLEMENTS, 2005). Quase todas as soluções de polímeros, mesmo diluídas, apresentam comportamento viscoelástico, e muitas vezes, este comportamento não é detectado por instrumentos não preparados para essas medidas. Clara de ovo é o exemplo típico do comportamento viscoelástico (VIDAL, 2000).

1.8.2 - Modelos reológicos

Os modelos reológicos são usados para uma melhor descrição do comportamento reológico dos fluidos, permitindo relacionar as propriedades reológicas com grandezas práticas, como concentração, temperatura e índice de maturação, cujo conhecimento é indispensável no controle intermediário em linhas de produção, no projeto e dimensionamento dos processos. Visto que, quando se estuda o comportamento dos produtos, tenta-se representá-los pelos modelos para que se permita fazer um estudo comparativo dos resultados obtidos (BRANCO et al., 1995). O modelo reológico mais simples é o Newtoniano, que apresenta uma relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação. Entretanto, a maioria dos fluidos não apresenta esse tipo de comportamento e requer modelos mais complexos para sua caracterização (HOLDSWORTH, 1971; TABILO-MUNIZAGA e BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

Na literatura existem muitos modelos reológicos propostos. A escolha do modelo a ser utilizado é uma função das características do fluido (RAO e ANANTHESWARAM, 1982). Os modelos mais comumente utilizados são os de: Ostwald-de-Waele, Bingham, Herschel-Bulkley, Casson e Mizrahi-Berk.

1.8.2.1 - Modelo de Ostwald-de-Waele (ou Power Law)

O modelo de Ostwald-de-Waele, também conhecido como Lei da Potência, é muito utilizado para descrever o comportamento de alimentos devido a sua simplicidade e ampla aplicabilidade (BRANCO, 2001). A representação matemática do modelo é dada pela Equação 10.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (10)$$

onde:

k - índice de consistência (Pa.s)

n - índice de comportamento (adimensional)

$\dot{\gamma}$ - taxa de deformação (s^{-1})

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

A viscosidade aparente é determinada com a Equação 11.

$$\eta_{ap} = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (11)$$

O valor de n é uma medida da pseudoplasticidade do fluido. Quando $n > 1$, o fluido apresenta comportamento dilatante. Se $n < 1$, o material apresenta um comportamento pseudoplástico e, ainda, quanto menor o valor de n , maior a pseudoplasticidade do fluido. Para valores de n igual à unidade, o fluido se comporta como Newtoniano e $\eta = k$ (SANTOS, 2004).

1.8.2.2 - Modelo de Bingham

O modelo Fluido de Bingham é uma adaptação do modelo de Ostwald-de-Waele para fluidos Newtonianos. O que difere é a presença de uma tensão inicial de cisalhamento, sendo que o fluido só inicia o processo de escoamento quando a tensão de cisalhamento aplicada supera essa tensão inicial (VIDAL, 2000). A Equação 12 descreve o modelo de Fluido de Bingham.

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl}\dot{\gamma} \quad (12)$$

onde:

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

τ_0 - tensão inicial de cisalhamento (Pa)

η_{pl} - viscosidade plástica de Bingham

$\dot{\gamma}$ - taxa de deformação (s^{-1})

1.8.2.3 - Modelo de Herschel-Bulkley

Representado pela equação 13, este modelo é uma forma modificada do modelo proposto por Ostwald-de-Waele, diferindo apenas pela existência de uma tensão inicial, a partir da qual o fluido começa a escoar (COSTA, 2006).

$$\tau = \tau_0 + K\gamma^n \quad (13)$$

onde:

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

τ_0 - tensão inicial de cisalhamento (Pa)

γ - taxa de deformação (s^{-1})

k - índice de consistência (Pa.s)

n - índice de comportamento

1.8.2.4 - Modelo de Casson

Casson (1959) desenvolveu este modelo para uma suspensão de partículas interagindo em um meio Newtoniano, obtendo a Equação 14, mostrada abaixo:

$$\tau^{1/2} = K_{oc} + K_c\gamma^{1/2} \quad (14)$$

onde:

γ - taxa de deformação (s^{-1})

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

K_{oc} - tensão inicial (Pa)

K_c - viscosidade plástica de Casson (Pa.s)

Este modelo tem sido utilizado na estimativa da tensão inicial em alimentos, sendo adotado como método oficial para explicar o comportamento reológico do chocolate pelo “Internacional Office of Cocoa and Chocolate” (BRANCO, 2001). Vidal (2000) estudando o comportamento reológico de polpa de manga despectinizada, em diferentes temperaturas, observou que o modelo de Casson melhor ajustou os dados reológicos.

1.8.2.5 - Modelo de Mizhari-Berk

Mizhari-Berk (1972) mostraram que o modelo de Casson não se adapta a baixos valores de taxa de deformação para o suco de laranja concentrado, o mesmo foi mostrado por outros

pesquisadores para o concentrado de tomate. Dessa forma, o modelo de Mizhari-Berk surgiu como uma modificação da equação de Casson, e foi criado para ser utilizado no estudo do escoamento de suco de laranja concentrado e suspensões de partículas interagindo entre si em um meio pseudoplástico. A Equação 15 desenvolvida por Mizhari-Berk foi:

$$\tau^{1/2} = K_{OM} + K_M \gamma^{n_M} \quad (15)$$

onde:

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

K_M - índice de consistência ($\text{Pa}^{1/2}\text{s}^n$)

n_M - índice de comportamento do fluido

K_{OM} - raiz quadrada da tensão inicial de cisalhamento ($\text{Pa}^{1/2}$)

γ - taxa de deformação (s^{-1})

1.8.3 - Aplicação de modelos reológicos para sucos e polpas de frutas

Muitos estudos sobre o comportamento reológico de sucos e polpas de frutas estão sendo realizados.

Pelegrine et al. (2000) estudaram a viscosidade aparente das polpas de manga (Keitt) e abacaxi (Pérola) e verificaram que todas as polpas apresentaram comportamento pseudoplástico, sendo a pseudoplasticidade maior para as polpas integrais.

Gomes et al. (2001) estudaram o comportamento de propriedades físicas, químicas e reológicas do suco de acerola armazenado a baixa temperatura, e verificaram 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. (2004) em estudo sobre a viscosidade de sucos concentrados de uvas encontraram comportamento Newtoniano para estes dois 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.

Tiziani e Vodovotz (2005) em estudo realizado sobre o efeito das propriedades reológicas devido à adição de proteína de soja em suco de tomate reportaram que o fluido

apresentou-se em uma fase de transição de tixotrópico a reopético, que pode ter ocorrido devido à formação de agregados durante o aquecimento do fluido.

1.9 - ISOTERMAS DE SORÇÃO

Umidade de equilíbrio pode ser definida como o teor de umidade de um material higroscópico exposto a um ambiente em condições de temperatura e umidade relativa controladas, após um período de tempo prolongado. De acordo com Faria (1998) o material está higroscopicamente em equilíbrio com o ambiente quando a tensão de vapor d'água correspondente à umidade do material for igual à tensão de vapor d'água do ar ambiente. Para cada espécie e/ou variedade de material, a tensão de vapor tem um valor característico de acordo com a temperatura e o teor de umidade do material.

A importância da obtenção de dados experimentais de equilíbrio higroscópico dos produtos agrícolas ocorre tendo-se em vista a importância desse conceito, nas inúmeras aplicações no campo da secagem, na armazenagem e no manuseio dos produtos agrícolas, há algumas pesquisas que visam à obtenção de equações que expressem o teor de umidade de equilíbrio para cada produto, como uma função da umidade relativa e temperatura do ar (FARIA, 1998).

Em pesquisas a respeito de armazenagem de produtos agrícolas, frequentemente é necessário calcular o teor de umidade por meio dessas equações e nos cálculos de secagem, independente do sistema empregado, os valores do teor de umidade e equilíbrio devem ser determinados. Vale ressaltar, ainda, a importância do conhecimento dessas equações de equilíbrio higroscópico, para os cálculos da entalpia de vaporização da água dos produtos biológicos nos processos de secagem. Os valores de teor de umidade de equilíbrio dos produtos biológicos dependem, principalmente, da temperatura e da umidade relativa do ar, como também das características (maturidade e histórico) do próprio produto (FARIA, 1998).

As isotermas de sorção de umidade consistem na representação gráfica do teor de umidade de um produto, geralmente expressa em massa de água em relação à matéria seca, em função da sua atividade de água. As informações resultantes destas curvas tornam-se úteis nos processos de concentração e secagem de produtos, pois a maior ou menor facilidade de eliminação da umidade está relacionada à atividade de água e com a estabilidade (FENNEMA, 1993)

A atividade de água (a_w) é definida como a razão entre a pressão de vapor de água do produto (P) e a pressão de vapor da água pura sob uma mesma temperatura (P_0), expressa pela Equação 16, e varia de 0 a 1:

$$a_w = \frac{P}{P_0} \quad (16)$$

A atividade de água é um parâmetro ligado diretamente à umidade de materiais agrícolas e permite a determinação de fatores relacionados à sua conservação e à proliferação de micro-organismos. O fenômeno de sorção é muito importante na secagem e na armazenagem de produtos naturais. Em todos os casos, a natureza específica da estrutura sólida governa qualitativamente a sorção, mas em geral não existe uma equação que descreva por completo este comportamento (DINÇER e ESIN, 1996).

O teor de umidade de equilíbrio de um material higroscópico, para determinada condição de temperatura e umidade relativa, depende do caminho utilizado para atingir a condição de equilíbrio. Assim, para uma mesma umidade relativa, pode haver duas isotermas, denominadas isotermas de adsorção e de dessorção, obtidas em função das condições experimentais iniciais. Isso porque o material pode estar com teor de umidade menor ou maior que a umidade de equilíbrio para as condições do ambiente. Esse fenômeno é denominado histerese. As isotermas geralmente têm formato sigmoidal e, segundo Teixeira Neto (1987), a isoterma de dessorção apresenta valores de umidades de equilíbrio superiores aos da isoterma de adsorção.

As curvas características das isotermas de sorção, representadas na Figura 13, são classificadas, segundo Brunauer, Emmet e Teller (1938), nas seguintes formas principais:

Tipo I: Isoterma tipo Langmuir, caracteriza uma adsorção pura em camada monomolecular.

Tipo II: Isoterma característica de formação de múltiplas camadas de moléculas de adsorbato sobre a superfície do sólido. Frequentemente encontrada para sólidos não porosos (HINES e MADDOX, 1985), sendo típica para produtos alimentícios.

Tipo III: Embora similar ao tipo II, são raramente observadas em sólidos não porosos. Seu formato sugere também adsorção em camada polimoleculares.

Tipo IV e Tipo V: Refletem a condensação capilar, quando a pressão de saturação do vapor do adsorbato é atingida.

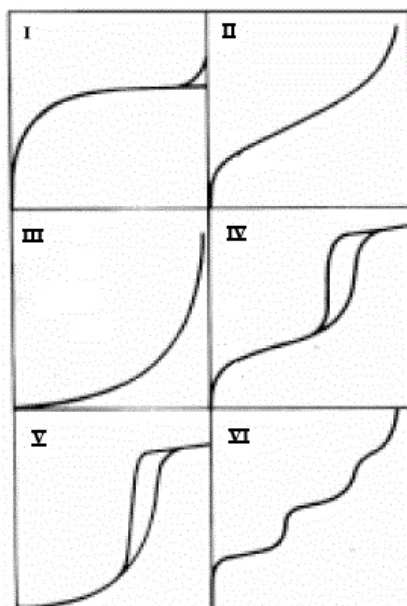


Figura 13 - Formas características das isothermas de sorção (BRUNAUER et al., 1940)

1.9.1 - Determinação experimental de isothermas de sorção

As isothermas de equilíbrio podem ser determinadas por meio de métodos gravimétricos e higrométricos. No método higrométrico, o conteúdo de umidade do material é mantido constante até que o ar circundante atinja um valor constante de equilíbrio. Já no método gravimétrico, a temperatura do ar e a atividade de água são mantidas constantes até que o conteúdo de umidade da amostra atinja o valor de equilíbrio. O ar pode ser circulado (método dinâmico) ou estagnado (método estático) (MOREIRA, 2000).

No método gravimétrico estático os ambientes com diferentes umidades relativas para equilíbrio das amostras são organizados em dessecadores ou em frascos herméticos. A umidade relativa do ambiente pode ser dada por diferentes tipos de soluções salinas, ácido sulfúrico em várias concentrações, ou por outras substâncias, como glicerol. Dá-se geralmente preferência às soluções saturadas de sais, pois permitem a manutenção da umidade relativa constante com maior facilidade, mesmo que absorvam ou percam umidade, a umidade relativa do ambiente não se altera desde que as soluções ainda estejam saturadas (COSTA, 2010). Na literatura há dados de umidade relativa em função da temperatura para várias soluções saturadas de sais, destacando-se os trabalhos de Kitic et al. (1986), Greenspan (1977), Young

(1967). Embora o método estático seja muito trabalhoso e demorado é bastante comum na prática.

O método dinâmico consiste em forçar o ar, com umidade relativa e temperatura controlada, a passar pela amostra até que não ocorra variação de massa da mesma. Dessa forma, o estado de equilíbrio higroscópico é obtido em um período de tempo inferior àquele necessário quando se utiliza o método estático, nas mesmas condições de temperatura e umidade relativa (KNEULE, 1976; STRUMILLO e KUDRA, 1986).

Já 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_w são práticos, rápidos e eficientes, e o princípio de medição do aparelho é a determinação do ponto de orvalho em espelho resfriado (AQUALAB, 1997). Outro equipamento é conhecido como DVS (Dynamic Vapour Sorption), e consiste numa técnica gravimétrica de medida rápida e automatizada da quantidade de solvente (vapor d'água) sorvido pela amostra. Realiza a medida variando a concentração de vapor circundante à amostra e medindo a variação de massa da mesma até alcançar o equilíbrio (SURFACE MEASUREMENT SYSTEMS, 2010).

1.9.2 - Modelos de equilíbrio higroscópico

As isotermas de sorção são representações gráficas da relação existente entre o teor de água de um determinado produto e a umidade relativa de equilíbrio, a uma dada temperatura, obtida a partir de dados experimentais e podem ser ajustadas por vários modelos teóricos, semi-empíricos e empíricos.

Os principais critérios usados na seleção de modelos são o grau de ajuste aos dados experimentais e a simplicidade do modelo (FURMANIAK, TERZYK e GAUDEN, 2007). O modelo que descreve o melhor comportamento é usado para prever a atividade de água em função do conteúdo de umidade de equilíbrio do material.

A literatura fornece diversos modelos matemáticos utilizados para ajustar isotermas de sorção em produtos agrícolas. Os dois trabalhos pioneiros de Boquet, Chirife (1978) e Iglesias (1979) são exemplos de descrição e avaliação de modelos matemáticos bi e tri-paramétricos, respectivamente. Entretanto, na maioria dos casos, esses modelos não são capazes de expressar com precisão o teor de umidade de equilíbrio dos produtos agrícolas em todas as faixas de temperatura e umidade relativa de interesse, além de serem muitas vezes

equivalentes entre si, pois as propriedades de sorção podem mudar em consequência das interações químicas e físicas induzidas por processos de calor ou outros tipos de pré-tratamento conforme indicado em Boquet, Chirife e Iglesias (1980).

Uma lista de modelos matemáticos que descrevem o comportamento higroscópico e que têm sido amplamente empregadas na predição de dados de sorção de umidade pode ser encontrada em TELIS-ROMERO et al. (2005); ASCHERI et al. (2007); IRTWANGE, SATIMEHIN e ALAKALI (2008); HENAO, QUEIROZ e HAJ-ISA (2008), bem como a definição dos termos usados nestas equações.

CAPÍTULO 2

EXTRAÇÃO E ANÁLISE FÍSICA E FÍSICO-QUÍMICA DO FRUTO DA PITAYA (*HYLOCEREUS COSTARICENCIS*)

A pitaya é uma fruta exótica, originada na América Latina, e comercializada nas feiras livres e supermercados na cidade de Belém/PA. Porém, pouco se conhece a respeito de suas características físicas e físico-químicas. Sua polpa rica em vitaminas e oligossacarídeos consegue diminuir o colesterol, retardar o envelhecimento celular e regular níveis de açúcar no sangue. Portanto, com o objetivo de conhecer a composição centesimal, foram obtidas frutas de uma feira livre na cidade Belém/PA e realizada a sanitização com água clorada e lavagem com água corrente, extração da polpa e armazenamento em freezer a -18°C. Por fim, foram realizadas análises físicas e físico-químicas nas amostras em triplicata que resultaram em valores médios como: 7,89 cm de diâmetro longitudinal; 7,34 cm de diâmetro transversal; 2,84 cm de espessura da casca; massa do fruto de 454,14g; massa da casca de 111,97 g; massa da polpa de 342,17 g; densidade aparente e real da “amostra seca” de 0,38 e 0,86 g/ cm³, respectivamente; 86,87% de umidade (base úmida); pH igual a 4,45; 10,75°Brix; 3,08% de acidez total (em ácido cítrico); 13,13% de sólidos totais; 0,59% de cinzas; 1,18% de proteínas; 7,58% de fibras totais; 0,81% de lipídeos totais; 3,80% de carboidratos; valor energético de 27,17 Kcal/100g; 6,64% de açúcares totais; 6,44% de açúcares redutores; 1,70 mg/100g de antocianinas totais; 4,86 mg/100g de vitamina C; 6,14 mg/100g de compostos fenólicos; 25,10 mg/L de betacianina e atividade de água igual a 0,935.

2.1 - INTRODUÇÃO

Algumas espécies de cactos são importantes fontes de frutas e hortaliças. A família das cactáceas pertence à ordem Caryophyllales, composto por 130 gêneros. Encontram-se entre 1500 a 1800 espécies na América (WALLACE e GIBSON, 2002; MIHALTE et al., 2010).

Os cactos do gênero *Hylocereus* são nativos das regiões tropicais da América do Norte, Central e América do Sul (ESQUIAVEL, 2004). Seus frutos podem apresentar características diversificadas, como formato, presença de espinhos, cor da casca e da polpa, refletindo em alta variabilidade genética (JUNQUEIRA et al., 2007).

A pitaya é uma planta perene, epífita, terrestre ramificada, com caule classificado como cladódio, na forma triangular e com espinhos de 2 a 4 cm de comprimento (CANTO et al., 1993). As flores são hermafroditas e grandes com cerca de 30 cm de comprimento, aromáticas e brancas (BARBEAU, 1990), laterais, noturnas e perfumadas ao abrir a noite, quando são polinizadas por insetos (DONADIO, 2009). A fruta possui formato globoso medindo de 10 a 12 cm de diâmetro e com massa variando de 200 g até 900 g (NERD e MIZRAHI, 1997). A casca apresenta tonalidades desde vermelho púrpuro até vermelho amarelado, com escamas foliares, variando em número e comprimento. As sementes são negras com 2 a 3 mm de largura, em grande quantidade e elevada capacidade de germinação (ORTIZ, 2000).

Os principais pigmentos encontrados na pitaya são as betalaínas, pigmentos nitrogenados e hidrossolúveis, semelhante ao grupo das antocianinas e flavonóides, com estruturas químicas diferentes. As betalaínas possuem algumas vantagens em relação às antocianinas, sendo mais solúveis em água, a força tintorial é três vezes mais elevada do que das antocianinas e possui uma gama mais ampla de estabilidade de pH (STINTZING e CARLE, 2007). As betalaínas são divididas em betacianina (vermelho-roxo) e betaxantinas (amarelo-laranja) que compreendem cerca de 55 estruturas diferentes e prometem uma grande variação de matriz de cores para a indústria de alimentos, fármacos e cosméticos (STINTZING; SCHIEBER; CARLE, 2002).

No Brasil é comum serem encontradas, em estágio nativo no Cerrado e Caatinga, espécies do gênero *Selenicereus* e *Hylocereus* (JUNQUEIRA et al., 2002). A pitaya é uma fruta nutritiva e sua polpa constitui cerca de 70 a 80% do fruto. A planta possui propriedades medicinais, as variedades de polpa vermelha são ricas em antioxidantes, neutraliza substâncias tóxicas como metais pesados, reduzem o colesterol e a pressão sanguínea, além de ricas em fósforo e cálcio (GUNASENA; PUSHPAKUMARA; KARYAWASAM, 2007). Devido aos fatores citados acima a pitaya é um produto de grande aceitação nos mercados

consumidores, o que tem despertado o interesse nos produtores. O alto valor pago pelo quilograma da fruta, que até 2002 variou de R\$ 10,00 a R\$ 60,00, dependendo da época do ano e da demanda, também constitui um grande atrativo para o plantio dessa frutífera (JUNQUEIRA et al., 2002). Outro fator importante está na produção brasileira de frutíferas que de 2002 para 2006 aumentou 23%, comprovando que a fruticultura é uma atividade em expansão (BUAINAIN e BATALHA, 2007).

Devido à escassez de estudos mais conclusivos sobre a pitaya, torna-se fundamental a ampliação do conhecimento acerca dessa espécie. Portanto, este trabalho tem como objetivo principal caracterizar de forma física e físico-química a polpa do fruto da pitaya.

2.2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 - Material

Foram obtidos 20 frutos da pitaya em uma feira livre na cidade metropolitana de Belém/PA, pertencentes a espécie *Hylocereus costaricensis*, cada fruto possuía, em média, 350 g. A obtenção desses frutos ocorreu no período de novembro de 2012.

2.2.2 - Métodos

2.2.2.1 - Pré-processamento dos frutos de pitaya

Após a obtenção dos frutos foi realizada a lavagem e sanitização dos mesmos com solução de cloro ativo 150 mg/L, conforme recomendado por Andrade e Macêdo (1996). Foi feita a pesagem de cada fruto em balança eletrônica (marca Bioprecisa, modelo BS3000A, com precisão de 0,1g). As frutas foram descascadas e cortadas. As sementes e a polpa foram separadas e pesadas. A polpa foi colocada em um liquidificador industrial por 2 minutos, homogeneizada e filtrada a vácuo. O filtrado foi armazenado em um recipiente de polietileno envolvido com papel alumínio e acondicionado em freezer a -18°C até o início das análises físicas e físico-químicas (REBECCA et al., 2008). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

A extração da polpa e as análises físicas foram realizadas no Laboratório de Corantes (LABCOR) e no Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais (LEPRON), na Universidade Federal do Pará.

As análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Agroindústria da Embrapa Amazônia Oriental, Belém/PA.

2.2.2.2 - Análise física do fruto e da polpa da pitaya

Diâmetro longitudinal e transversal do fruto: medido com auxílio de um paquímetro manual e os resultados expressos em centímetros (cm).

Massa do fruto: foi medida de maneira individual, em balança eletrônica, marca Bioprecisa, modelo BS3000A, com precisão de 0,1g e os resultados expressos em gramas (g).

Massa da casca e polpa: a casca é separada da polpa, ambas foram pesadas separadamente em balança eletrônica, marca Bioprecisa, modelo BS3000A, com precisão de 0,1g e os resultados expressos em gramas (g).

Espessura da casca: após a retirada e pesagem da casca foi medida sua espessura com auxílio de um paquímetro manual e os resultados expressos em centímetros (cm).

Cor: foi medida via colorímetro triestímulo, marca Minolta, modelo CR 310, com iluminante D₆₅ e no sistema CIE L*a*b*.

Massa específica real e aparente da polpa de pitaya: a determinação da densidade real e aparente da polpa da pitaya foi realizada em cinco réplicas no Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais (LEPRON) da Universidade Federal do Pará, por meio do método de picnometria de comparação, utilizando a água como fluido de comparação, segundo metodologia proposta em Webb e Orr (1997).

2.2.2.3 - Análise físico-química da polpa de pitaya

Umidade: o método utilizado 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).

Proteínas: 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 nº 920.152 da AOAC (1997).

Lípídeos totais: obtido para a polpa de acordo com o método Bligh-Dyer (1959).

Cinzas: as amostras foram carbonizadas e posteriormente calcinadas em forno mufla da marca FORNITEC-Ind. e Com. LTDA, modelo 2017 a 550 °C até peso constante, segundo método nº 940.26 da AOAC (1997).

Fibras totais: determinada pelo método 985.29 enzimático-gravimétrico, oficialmente adotado pela AOAC (1997).

Carboidratos: o conteúdo de carboidratos foi determinado por diferença: calculou-se a média da porcentagem de água, proteínas, lipídeos e cinzas e o restante foi considerado carboidrato. Os valores de carboidratos incluem a fibra alimentar total, segundo AOAC (1997).

Valor energético total: calculado a partir dos percentuais dos resultados dos nutrientes energéticos, aplicando os fatores de conversão de Atwater de 4 Kcal/100g para carboidratos e proteínas e 9 Kcal/100g para lipídeos, de acordo com USDA (1963), utilizando a Equação 17:

$$VET = (4C) + (4A) + (9B) \quad (17)$$

onde:

C - carboidratos, A - proteína total e B - extrato etéreo.

Sólidos totais: determinados por secagem direta em estufa a vácuo da marca QUIMIS®, modelo Q819V2, a 70 °C até peso constante, segundo método nº 920.151 da AOAC (1997).

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 nº 932.12 da AOAC (1997).

Acidez total titulável: determinada de acordo com método nº 942.15B da AOAC (1997).

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

Antocianinas totais: efetuada pelo método de pH diferencial, descrito por GIUSTI e WROLSTAD (2001), utilizando os tampões cloreto de potássio 0,025 M, pH 1 e acetato de sódio 0,4 M, pH 4,5, com medidas de absorbância de 510 nm e 700 nm.

Vitamina C: determinado pelo método nº 43.065 da AOAC (1997), utilizando-se o solvente extrator ácido oxálico e reagente DCFI.

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.

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.

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.

Atividade antioxidante: determinada em base úmida utilizando o método do radical ABTS.

Betacianina (BC): a absorvância para as amostras foi medida a 538 nm utilizando um espectrofotômetro UV-Visível, marca GBS, modelo 916 para determinar a concentração total de betacianina calculada pela Equação 18 (HERBACH et al., 2007):

$$BC (mgL^{-1}) = \frac{A(MM)1000(FD)}{\epsilon l} \quad (18)$$

onde:

A - Absorvância

FD - Fator de diluição

MM - Massa molecular de 550 g mol^{-1}

ϵ - Coeficiente de extinção molar 60000 L mol^{-1} cm de H₂O

l - Comprimento do percurso ótico da cubeta: 1cm

2.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises físicas e físico-químicas foram realizadas na polpa da pitaya, considerada a parte mais utilizada da fruta, possui coloração vermelha e é levemente doce. Os resultados das análises realizadas em base úmida podem ser visualizados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 - Resultados das análises físicas realizadas na polpa da pitaya

Análises Físicas	Resultados*	Literatura
Diâmetro longitudinal (cm)	7,89 ± 0,43	7 a 8 (1) e (2)
Diâmetro transversal (cm)	7,34 ± 0,43	7 a 8 (1) e (2)
Espessura da casca (cm)	2,84 ± 0,03	-
Massa do fruto (g)	454,14 ± 0,04	350 a 450 (3)
Massa da casca (g)	111,97 ± 0,02	-
Massa da polpa	342,17 ± 0,03	-
Densidade aparente “amostra seca” (g/cm ³)	0,38 ± 0,12	-
Densidade real “amostra seca” (g/cm ³)	0,86 ± 0,10	-
	L= 30,96 ± 0,01	23,10 (1)
	a = 11,73 ± 0,01	7,73 (1)
Cor	b= 0,85 ± 0,01	1,32 (1)

* média (triplicata) ± desvio padrão

(1) PINTO et al. (2010)

(2) ESQUIVEL et al. (2007a)

(3) NERD e MIZRAHI (1997)

Tabela 3 - Resultados das análises físico-químicas realizadas na polpa da pitaya

Análises Físico-químicas	Resultados*	Literatura
pH	4,45 ± 0,01	4,3 e 4,7(3)
Sólidos solúveis totais (°Brix)	10,75 ± 0,07	7 e 11 (3)
Acidez total titulável (% ácido cítrico)	3,08 ± 0,03	0,11 e 0,14 (5)
Umidade (%)	86,87 ± 0,02	85,52 (1)
Sólidos totais (%)	13,13 ± 0,02	-
Cinzas (%)	0,59 ± 0,02	-
Proteínas (%)	1,18 ± 0,01	1,2 e 1,3 (3)
Fibras totais (%)	7,58 ± 0,09	0,34 (1)
Lipídios totais (%)	0,81 ± 0,12	0,36 (1)
Carboidratos (%)	3,80 ± 0,10	-
Valor energético (Kcal/100g)	27,17 ± 1,29	-
Açúcares totais (%)	6,64 ± 0,24	7,93 (1)
Açúcares redutores (%)	6,44 ± 0,12	-
Antocianinas totais (mg/100g)	1,70 ± 0,36	13,25 (6)
Vitamina C (mg/100g)	4,86 ± 0,01	0,26 e 0,58 (2)
Compostos fenólicos totais (mg/100g)	6,14 ± 0,35	42,4 (7)
Betacianina (mg/100g)	25,1 ± 0,02	10,3 (7)
Atividade de água	0,93 ± 0,01	0,95 (4)
Atividade antioxidante (µg trolox/g)	2,63 ± 0,05	8,0 (5)

*média (triplicata) ± desvio padrão

(1) OLIVEIRA et al. (2010)

(2) ESQUIVEL et al. (2007b)

(3) LE BELLEC et al. (2006)

(4) YUSOF et al. (2010)

(5) LIM, Y. Y.; LIM, T. T.; TEE, J. J. (2007)

(6) LIMA (2013)

(7) WU et al. (2006)

Na caracterização física os valores de diâmetro longitudinal (7,89 cm) e transversal (7,34 cm) mostraram-se de acordo com estudos de PINTO et al. (2010) e ESQUIVEL et al. (2007a) para a espécie *Hylocereus polyrhizus*, na qual encontraram valores de diâmetro longitudinal e transversal na faixa de 7 a 8 cm. A espessura da casca apresentou valor de 2,84 cm.

NERD e MIZRAHI (1997) citam que o peso da pitaya de espécie *Hylocereus undatus* pode alcançar 900 g, contudo, situa-se entre 350 e 450 g, em média. Neste trabalho obteve-se o peso do fruto de 454,14 g, massa da casca de 111,97 g e massa da polpa de 342,17 g. Segundo ESQUIVEL et al. (2007b) a porcentagem de sementes na polpa varia para os diferentes genótipos estudados entre 3 e 5% e a porcentagem do mesocarpo varia entre 60 e 80% do peso do fruto maduro dependendo do genótipo do fruto.

Analizou-se a coloração da polpa da pitaya. O valor da L* indica a luminosidade da amostra (clara ou escura), com valores de 0 a 100. O valor de a* indica a variação do verde ao vermelho e o valor de b* representa variação do azul ao amarelo. Os valores encontrados neste trabalho foram de 30,96 para L*, 11,73 para a* e 0,85 para b*. PINTO et al. (2010) obteve para a espécie *Hylocereus polyrhizus*, L* no valor de 23,10, a* no valor de 7,73 e 1,32 para b*.

Foi encontrada a densidade aparente e real da amostra seca com valores de 0,38 e 0,86 g/cm³, respectivamente e porosidade no valor de 0,55g.

De acordo com a caracterização físico-química, a polpa da pitaya é composta principalmente por água (86,87%), este valor aproxima-se dos resultados fornecidos na literatura. OLIVEIRA et al. (2010) encontraram para a espécie *Hylocereus polyrhizus* o valor para o teor de água na polpa de 85,52%, levando em consideração que o teor de água nas frutas depende de fatores como clima, estação do ano, colheita, entre outros.

As frutas são consideradas fontes energéticas e nutritivas. Grande parte de sua matéria seca é composta por açúcares (carboidratos), a polpa utilizada nas análises apresentou teor de açúcares totais (6,64%), cerca de 50% de sólidos totais (13,13%) e açúcares redutores (6,44%). OLIVEIRA et al. (2010) obtiveram o valor de 7,93% de açúcares totais para *Hylocereus polyrhizus*.

O valor energético da polpa encontrado foi de 27,17 Kcal/100g e vitamina C foi de 4,86 mg/100g. O valor encontrado neste trabalho para vitamina C foi superior ao encontrado por ESQUIVEL et al. (2007b) na faixa de 0,26 e 0,58 g/L. Um fator de grande importância nos alimentos são as fibras totais, neste contexto, a polpa da pitaya apresentou um valor de 7,58%,

superior ao de OLIVEIRA et al. (2010) que foi de 0,34%. A espécie analisada pelos autores citados foi a *Hylocereus polyrhizus*.

A polpa apresentou baixo teor de lipídeos totais no valor de 0,81 e 1,18% de proteínas. OLIVEIRA et al. (2010) encontraram valores para a espécie *Hylocereus polyrhizus* de 0,36% de lipídeos totais. E para a mesma espécie LE BELLEC et al. (2006) obtiveram valores de proteínas entre 1,2 e 1,3%.

O teor de sólidos solúveis totais foi de 10,75° Brix; o valor de pH foi 4,45; 0,59% de cinzas; 3,80% de carboidratos e atividade de água no valor de 0,93. LE BELLEC et al. (2006) encontraram para *Hylocereus polyrhizus* valores de pH entre 4,3 e 4,7 e teor de sólidos solúveis totais entre 7 e 11 °Brix. YUSOF et al. (2010) obtiveram para a mesma espécie o valor de atividade de água de 0,95.

LIM; LIM; TEE (2007) encontraram o valor de acidez total titulável entre 0,11% e 0,14% de ácido cítrico e ESQUIVEL et al. (2007b) determinaram valores entre 3,1g/L e 6,8g/L para *Hylocereus polyrhizus*. No presente trabalho foi encontrado o valor de 3,08% de ácido cítrico.

Os valores obtidos para antocianinas totais, betacianinas, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante foram 1,70 mg/100g; 6,14 mg/100g; 25,1 mg/L; 2,63 µg trolox/g, respectivamente. LIMA (2013) obteve para a espécie *Hylocereus costaricensis* o valor de 13,25 mg/100g para antocianinas totais. WU et al. (2006) obtiveram 10,3 mg/100g de betacianina e 42,4 mg/100g de compostos fenólicos para *Hylocereus polyrhizus*. LIM; LIM; TEE (2007) obtiveram 8,0 mg/100g de atividade antioxidante para a espécie *Hylocereus undatus*.

Os resultados da caracterização física apresentados foram compatíveis aos da literatura. No entanto, alguns resultados referentes à caracterização físico-química apresentaram diferenças observadas entre os valores expostos neste trabalho e na literatura, essas diferenças podem estar relacionadas às características intrínsecas de cada material, temperatura ambiente, variedade de espécies, metodologia adotada para as análises ou até mesmo erros experimentais.

2.4 - CONCLUSÕES

Após análise dos resultados obtidos neste trabalho algumas conclusões podem ser sumarizadas.

1. A pitaya utilizada neste trabalho apresentou resultados similares ao da literatura na caracterização física e físico-química;
2. A polpa de pitaya mostrou-se rica em diversos nutrientes, em especial, betacianina, compostos fenólicos, vitamina C, fibras totais, atividade antioxidante;
3. Apresentou comparativamente a outras espécies de pitaya valor energético baixo.

CAPÍTULO 3

ESTABILIDADE DA BETACIANINA E DA COR DO CORANTE DE PITAYA (*HYLOCEREUS COSTARICENCIS*) EM DIFERENTES LUMINOSIDADES

Neste trabalho o corante de pitaya (*Hylocereus costaricensis*) obtido por meio da polpa do fruto foi utilizado com o objetivo de avaliar o comportamento da estabilidade da concentração de betacianina e da cor desse corante frente a diferentes luminosidades. Após a obtenção dos frutos foi realizada a sanitização com água clorada, lavagem com água corrente e armazenamento em freezer a -18 °C. Posteriormente, foi realizado o processo de extração do corante utilizando como solvente água destilada. As amostras ao abrigo de luz foram envolvidas com papel alumínio para evitar contato com luz, porém as demais amostras foram submetidas à incidência direta de luz em câmaras compostas por lâmpadas fluorescentes de 15, 30 e 60 W (luminosidades de 940, 3070 e 7700 Lux, respectivamente). Esses testes acelerados foram realizados por 432 horas. A estabilidade do pigmento principal da pitaya, a betacianina, foi avaliada por meio de leituras diárias de absorbância em espectrofotômetro e em relação a cor do corante foi utilizado um colorímetro triestímulo, no sistema CIE L*a*b. Logo, constatou-se que a alteração mais significativa foi o decréscimo da concentração de betacianina ocorrido com o aumento da luminosidade. No entanto, a cor do corante não mostrou alterações durante o estudo. Com relação à cinética de degradação do corante o modelo que se mostrou mais apropriado foi o de primeira ordem.

3.1 - INTRODUÇÃO

As cores são importantes na estética de diversos produtos. Por consequência de alguns métodos durante o processamento, tais como tratamento térmico, mudanças de pH, exposição à luz e condições de armazenamento, muitos produtos sofrem perda de cor. Para atenuar essa perda de coloração e melhorar a aparência dos produtos são utilizados corantes sintéticos. No entanto, alguns desses corantes são considerados ofensivos a saúde humana (SASAKI et al., 2002; AHLSTROM; ESKILSSON; BJORKLUND et al., 2005). Portanto, em estudos feitos por Heuer et al. (1994, 1992) e Huang e Von Elbe (1985) nota-se que há um interesse em se obter mais informações sobre a estabilidade dos corantes naturais, possíveis substituintes dos corantes sintéticos.

A pitaya é uma fruta exótica, pertencente à família Cactaceae, sendo conhecida mundialmente como "Fruta-do-Dragão". Possui grande variabilidade de espécies, seus frutos podem apresentar características diversificadas, tais como: formato, presença de espinhos, cor da casca e da polpa, refletindo em alta variabilidade genética (JUNQUEIRA et al., 2007).

Os principais pigmentos encontrados na pitaya são as betalaínas, pigmentos nitrogenados e hidrossolúveis, semelhante ao grupo das antocianinas e flavonóides, com estruturas químicas diferentes. As betalaínas possuem algumas vantagens em relação às antocianinas, sendo mais solúveis em água, a força tintorial é três vezes mais elevada do que das antocianinas e possui uma gama mais ampla de estabilidade de pH (STINTZING e CARLE, 2007). São divididas em betacianinas (vermelho-roxo) e betaxantinas (amarelo-laranja) que compreendem cerca de 55 estruturas diferentes e promovem grande variação de matriz de cores para a indústria de alimentos, fármacos e cosméticos (STINTZING; SCHIEBER; CARLE, 2002). As betalaínas são estáveis em pH 4 e 5; e razoavelmente estáveis em pH 5 a 7 e instáveis em presença de luz e oxigênio, além destes fatores a atividade de água também afeta a estabilidade dos pigmentos. A concentração de betacianina pode ser estabilizada pela adição de ácido ascórbico, isoascórbico e ácido cítrico, onde melhores resultados foram obtidos em pH 4 e adição de 1,0% ácido ascórbico (HERBACH et al., 2006).

No Brasil é comum serem encontradas, em estágio nativo no Cerrado e Caatinga, espécies do gênero *Selenicereus* e *Hylocereus*, (JUNQUEIRA et al., 2002). Devido ao seu sabor doce e suave, de polpa firme e repleta de sementes e suas propriedades nutricionais e funcionais, a pitaya é um produto de grande aceitação nos mercados consumidores, o que têm despertado o interesse nos produtores (JUNQUEIRA et al., 2002). A produção brasileira de

frutíferas aumentou 23% de 2002 a 2006, comprovando que a fruticultura é uma atividade em expansão (BUAINAIN e BATALHA, 2007).

A pesquisa sobre técnicas de estabilização de corantes naturais é de grande relevância, pois busca melhorar sua estabilidade ampliando seu uso e, conseqüentemente, diminuindo seu custo (NILSSON, 1970). Portanto, este trabalho destaca-se pelo tempo de exposição a que submete o corante de pitaya, objetivando-se realizar um estudo mais conclusivo sobre a estabilidade da concentração de betacianina e da cor do corante de pitaya (*Hylocereus costaricensis*) em diferentes luminosidades.

3.2 - MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 - Material

O material utilizado está descrito na página 41.

3.2.2 - Métodos

3.2.2.1 - Pré-processamento

O pré-processamento dos frutos de pitaya foi realizado de acordo com a descrição feita na página 41.

3.2.2.2 - Extração do corante

O processo de extração do corante de pitaya foi realizado no Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais (LEPRON) e no Laboratório de Corantes (LABCOR), na Universidade Federal do Pará, por meio da imersão da polpa do fruto em água (solvente), na proporção de 1:1 (peso:volume) por 10 minutos, de acordo com Rebecca et al. (2008). O procedimento experimental se deu pela remoção da polpa, homogeneização da solução, filtração a vácuo e retirada de amostras para medidas iniciais de concentração de betacianina e cor.

3.2.2.3 - Cálculo da betacianina (BC)

A betacianina foi calculada por meio da equação 18, disposta na página 44.

3.2.2.4 - Metodologia do estudo de estabilidade do corante

As amostras foram inseridas em 20 tubos de ensaio com presença de oxigênio, 20 tubos de ensaio com presença de oxigênio e adição de 1% de antioxidante (ácido ascórbico P.A., marca VETEC) e 20 ampolas transparentes fechadas com oxigênio reduzido, para cada luminosidade. Os tubos de ensaio e as ampolas possuíam o volume total de 20 mL e foram preenchidos com 15 mL de amostra. As amostras armazenadas ao abrigo de luz foram envolvidas com papel alumínio para evitar contato com luz. As ampolas foram lacradas com a utilização de um maçarico de modo a obter a redução do oxigênio. Os tubos de ensaio e as ampolas contendo as amostras foram armazenados em câmaras ao abrigo de luz e com lâmpadas fluorescentes de diferentes luminosidades a temperatura ambiente de 28 °C, e, posteriormente, foram realizadas leituras diárias da concentração de betacianina (absorbância) e da cor. As câmaras contendo as luzes foram construídas de forma manual suas características estão descritas na Tabela 4. As partes constituintes das câmaras de luz podem ser visualizadas na Figura 14.

Tabela 4 - Características das câmaras de luz

Sistema modelo	Tipo de luz	Potência (W)	Luminosidade (Lux)	Dimensão (cmxcmxcm)	Exaustão	Distância (cm)
Câmara	Fluorescente	15	940	38x28x46	Sim	30
Câmara	Fluorescente	30	3070	38x28x46	Sim	30
Câmara	Fluorescente	60	7700	38x28x46	Sim	30

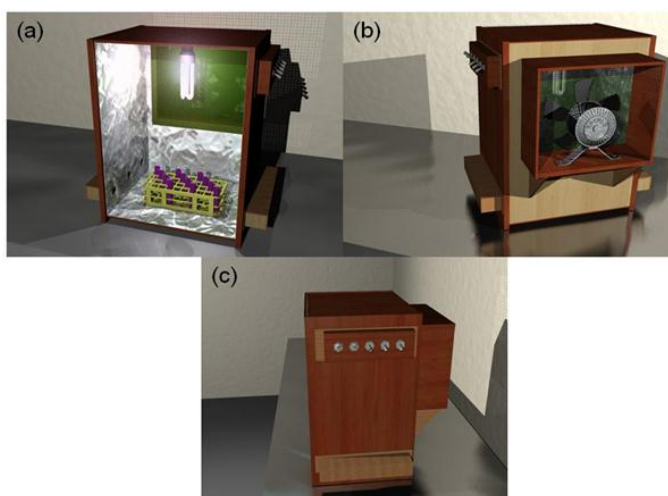


Figura 14 - Maquete digital da câmara de luz fluorescente: (a) vista interna frontal, (b) vista traseira com o sistema de exaustão, (c) vista externa lateral

As etapas de pré-processamento e extração do corante podem ser visualizadas no fluxograma mostrado na Figura 15.



Figura 15 - Fluxograma com as etapas de pré-processamento e extração do corante de pitaya

3.2.2.5 - Estabilidade da concentração de betacianina do corante de pitaya

3.2.2.5.1 - Análise estatística da estabilidade da concentração de betacianina do corante de pitaya

Nos resultados obtidos da estabilidade a luz da concentração de betacianina do corante de pitaya foi realizada a análise de variância (ANOVA) a 5% de significância estatística, segundo o teste F e o teste de Tukey.

3.2.2.5.2 - Cinética de reação de degradação da estabilidade da concentração de betacianina do corante de pitaya

O estudo da estabilidade da concentração de betacianina do corante de pitaya obtido da polpa do fruto foi realizado frente a um dos fatores de influência degradativa, a luminosidade. As amostras com presença de oxigênio, presença de oxigênio e adição de antioxidante e com oxigênio reduzido, foram analisadas com o objetivo de estabelecer a cinética de degradação

do corante. Pode-se estimar, assim, a ordem aparente da reação, a constante de velocidade da reação de degradação do corante (k) e o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$).

Foram testados três modelos de ordem da reação na predição dos dados de degradação do corante de pitaya, mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Modelos utilizados na predição dos dados de degradação do corante de pitaya

Ordem da reação	Modelos	Referência
Ordem zero	$C = C_0 - kt$	FU; LABUZA (1997)
Primeira ordem	$C = C_0 e^{-kt}$	FU; LABUZA (1997)
Segunda ordem	$C = \frac{1}{k \cdot t + \frac{1}{C_0}}$	MAHAN; MYERS (1993)

C = concentração final; C_0 = concentração inicial; k = constante; t = tempo.

Os critérios utilizados para avaliar o modelo cinético de reação foram: coeficiente de determinação (R^2), análise do gráfico em 2 dimensões (pontos experimentais e curva representativa do modelo), análise de resíduos (faixa e distribuição) e o desvio relativo médio (DMR), calculado pela Equação 19. Segundo Lomauro, Bakshi e Labuza (1985), um valor de $DMR < 5\%$ corresponde a um bom ajuste da equação aos dados experimentais.

$$DMR = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|V_e - V_p|}{V_p} \quad (19)$$

Em que, n representa o número de experimentos; V_e e V_p são os valores experimentais e preditos, respectivamente.

3.2.2.6 - Estabilidade da cor do corante de pitaya

A estabilidade da cor do corante de pitaya foi realizada por meio de testes acelerados de fotodegradação ao abrigo de luz e utilizando câmaras compostas por lâmpadas fluorescentes de 15, 30 e 60 W (940, 3070 e 7700 Lux), contendo sistema de exaustão, medida de temperatura e umidade do ar, com o objetivo de avaliar a modificação de cor do corante líquido. O ensaio experimental foi programado para 480 h (20 dias) para que ocorressem modificações nos parâmetros da cor (via colorímetro triestímulo, marca Minolta, modelo CR 310 - sistema CIE $L^*a^*b^*$) do corante de pitaya. As medidas colorimétricas obtidas por meio de ensaios, ou seja, utilizando sempre as mesmas amostras, foram realizadas utilizando

iluminante D₆₅ (padrão de luz do dia) para cobrir uma área espectral maior e leitura no ângulo 10°.

A referência de cor das amostras indicada para t=0 é considerada padrão para a estimativa das coordenadas colorimétricas. As medidas de cor para ΔL^* , Δa^* e Δb^* foram realizadas de acordo com as Equações 20, 21 e 22. Os valores das coordenadas colorimétricas estão dispostos no Apêndice B.

$$\Delta L^* = L_{ensaio}^* - L_{padr\tilde{a}o}^* \quad (20)$$

$$\Delta a^* = a_{ensaio}^* - a_{padr\tilde{a}o}^* \quad (21)$$

$$\Delta b^* = b_{ensaio}^* - b_{padr\tilde{a}o}^* \quad (22)$$

O valor da diferença absoluta das três coordenadas é dado por ΔE^* , indicado na Equação 23.

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (23)$$

3.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas 6, 7 e 8 têm-se os resultados das médias dos valores da concentração de betacianina em função do tempo de exposição dos extratos corantes. Na Tabela 9 são apresentados os valores das médias gerais das concentrações de betacianina das amostras com presença de oxigênio, presença de oxigênio e adição de antioxidante e com oxigênio reduzido exposto a diferentes luminosidades, analisados de acordo com a análise de variância (ANOVA) a 5% de significância estatística, segundo o teste F e Teste de Tukey. Os resultados da análise de variância (ANOVA) a 5% de significância estatística são mostrados no Apêndice A.

Tabela 6 - Concentração de betacianina nas amostras com presença de oxigênio após exposição a diferentes luminosidades em função do tempo, com indicação das médias gerais (em negrito)

Tempo (h)	Luminosidade (Lux)			
	Ao abrigo de luz	940	3070	7700
0	214,50	201,67	201,67	201,67
24	177,83	123,75	123,06	185,40
48	157,67	137,96	117,56	156,75
72	211,52	128,79	137,04	145,06
96	154,46	147,58	136,35	141,40
120	198,00	140,94	143,92	153,31
144	158,58	120,31	171,88	153,54
168	167,75	141,63	119,63	116,88
192	152,40	137,50	124,21	164,77
216	157,44	138,88	132,69	126,04
240	214,50	143,46	149,88	159,04
264	177,83	121,23	166,38	145,29
288	157,67	146,67	161,56	186,08
312	-	139,10	143,69	164,77
336	-	156,98	156,75	162,48
360	-	-	167,29	155,15
Média	175,02	142,18	147,10	157,35

Tabela 7 - Concentração de betacianina nas amostras com presença de oxigênio e adição de antioxidante após exposição a diferentes luminosidades em função do tempo, com indicação das médias gerais (em negrito)

	Luminosidade (Lux)			
Tempo (h)	Ao abrigo de luz	940	3070	7700
0	243,83	266,06	266,06	266,06
24	228,71	245,90	238,33	217,25
48	227,33	228,02	227,56	222,75
72	200,75	200,06	227,56	187,92
96	216,79	216,79	245,67	229,17
120	218,63	248,65	231,00	207,63
144	225,50	225,50	226,88	206,48
168	170,50	171,19	189,29	181,27
192	228,71	228,94	209,92	187,69
216	177,38	177,38	205,56	144,38
240	-	184,48	214,27	177,60
264	-	209,92	173,48	167,29
288	-	186,31	197,08	198,92
312	-	194,10	189,52	188,83
336	-	198,69	199,83	162,48
360	-	208,77	224,13	184,25
384	-	230,31	199,60	223,21
408	-	226,88	174,17	196,63
432	-	199,83	192,96	176,69
Média	144,08	213,04	211,45	196,13

Tabela 8 - Concentração de betacianina nas amostras com oxigênio reduzido após exposição a diferentes luminosidades em função do tempo, com indicação das médias gerais (em negrito)

	Luminosidade (Lux)			
Tempo (h)	Ao abrigo de luz	940	3070	7700
0	214,50	201,67	201,67	201,67
24	115,04	115,50	139,79	145,29
48	145,29	145,98	129,48	138,88
72	147,58	147,81	135,21	107,71
96	138,19	138,19	112,98	121,92
120	111,83	111,83	126,04	106,10
144	136,13	135,44	123,06	128,79
168	139,79	139,79	148,04	133,15
192	152,17	106,33	127,19	135,44
216	140,25	140,25	131,54	118,02
240	-	124,44	-	-
Média	213,81	137,02	147,10	157,35

Tabela 9 - Médias gerais das concentrações de betacianina nas amostras com presença de oxigênio, presença de oxigênio e adição de antioxidante e oxigênio reduzido após exposição a diferentes luminosidades

Amostras	Luminosidade (Lux)			
	Ao abrigo de luz	940	3070	7700
Com presença de oxigênio	175,02 ^a	142,18 ^b	147,10 ^b	157,35 ^{ab}
Com presença de oxigênio e antioxidante	144,08 ^a	213,04 ^b	211,45 ^b	196,13 ^b
Com oxigênio reduzido	213,81 ^a	137,02 ^b	147,10 ^b	157,35 ^b

Médias com letras iguais, em uma mesma linha, não se diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância)

Na Tabela 10 encontram-se os parâmetros de ajuste utilizados na escolha do melhor modelo matemático para classificação da ordem da reação de degradação do pigmento (betacianina) e também os parâmetros cinéticos de degradação da concentração de betacianina.

Tabela 10 - Parâmetros do modelo de primeira ordem e parâmetros cinéticos da reação de degradação a luz do corante de pitaya

Com O ₂					Com O ₂ e adição de antioxidante				Com O ₂ reduzido			
Primeira ordem					Primeira ordem				Primeira ordem			
Parâmetros	Ao abrigo de luz	940 Lux	3070 Lux	7700 Lux	Ao abrigo de luz	940 Lux	3070 Lux	7700 Lux	Ao abrigo de luz	940 Lux	3070 Lux	7700 Lux
C ₀ (mg/100g)	187,91	162,98	141,93	173,24	241,29	273,80	243,02	227,72	180,80	175,87	159,68	161,09
k x 10 ⁻³ (h ⁻¹)	1,06	0,98	0,38	0,44	1,55	0,71	0,82	0,79	1,53	1,54	1,63	1,69
R ²	0,68	0,56	0,50	0,49	0,89	0,67	0,87	0,68	0,66	0,78	0,59	0,59
DMR (%)	0,84	1,48	1,11	0,81	1,30	0,80	0,42	0,82	0,53	0,99	1,29	1,29
t _{1/2} (h)	653,91	707,29	1824,07	1575,33	447,19	976,26	845,30	877,40	453,04	450,09	425,24	410,15
t _{1/2} (dias)	27,25	29,47	76,00	65,64	18,63	40,68	35,22	36,56	18,88	18,75	17,72	17,09

C₀ = concentração inicial; k = constante de degradação do corante; R² = coeficiente de determinação; DMR (%) = desvio relativo médio (percentual); t_{1/2} = tempo de meia-vida

As reações de ordem zero e segunda ordem apresentaram valores mais altos de resíduos e distribuição com comportamento sistemático (distribuição não-aleatória ou viciada, em torno do zero), ou seja, os resíduos não são independentes dos valores preditos, e, por extensão, dos valores observados e do tempo do experimento e também os correspondentes valores de R² (variância explicada pelas equações de regressão - modelos propostos) são

relativamente baixos. Logo, o comportamento dessas reações impossibilita a utilização dos modelos propostos de ordem zero e de segunda ordem de representar adequadamente o perfil da fotodegradação das amostras utilizadas. Em contrapartida, o modelo da reação de primeira ordem, conforme esperado, foi o que melhor ajustou os dados experimentais da cinética de degradação estudada. Para as amostras com presença de oxigênio e adição de antioxidante o R^2 obtido foi de 0,89. Os desvios relativos médios (DMR) foram menores que 5% correspondendo a um bom ajuste do modelo proposto aos dados experimentais e apresentou menores valores de resíduos, que, graficados contra os valores preditos e observados da concentração de betacianina, apresentou distribuição aleatória.

Conforme visualizado na Tabela 10, a constante de velocidade da reação de degradação (k) variou de $0,38 \times 10^{-3}$ a $1,69 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, sendo que matematicamente quanto maior o valor da constante, menor será o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), e no presente estudo o menor valor foi 410,15h e o maior foi 1824,07h.

Valim e Mercadante (2005) estudaram o efeito da luz e oxigênio na estabilidade de antocianinas de camu-camu e encontraram constante de velocidade de degradação de primeira ordem, em presença de ar e luz, de $3,50 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $t_{1/2}$ de 19,80 h.

Ozela e Stringheta (2005) encontraram $t_{1/2}$ de 210 h em presença de luz para o extrato antociânico de bortalha (*Basella rubra* L.).

O comportamento da concentração de betacianina frente a diferentes temperaturas foi analisado utilizando os valores residuais das amostras, estes estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores residuais de betacianina das amostras

t (h)	Com O ₂				Com O ₂ e adição de antioxidante				Com O ₂ reduzido			
	Luminosidade				Luminosidade				Luminosidade			
	Ao abrigo de luz	940 Lux	3070 Lux	7700 Lux	Ao abrigo de luz	940 Lux	3070 Lux	7700 Lux	Ao abrigo de luz	940 Lux	3070 Lux	7700 Lux
0	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
24	83%	61%	61%	92%	54%	92%	90%	82%	94%	57%	69%	72%
48	74%	68%	58%	78%	68%	86%	86%	84%	93%	72%	64%	69%
72	99%	64%	68%	72%	69%	75%	86%	71%	82%	73%	67%	53%
96	72%	73%	68%	70%	64%	81%	92%	86%	89%	69%	56%	60%
120	92%	70%	71%	76%	52%	93%	87%	78%	90%	55%	63%	53%
144	74%	60%	85%	76%	63%	85%	85%	78%	92%	67%	61%	64%
168	78%	70%	59%	58%	65%	64%	71%	68%	70%	69%	73%	66%
192	71%	68%	62%	82%	71%	86%	79%	71%	94%	53%	63%	67%
216	73%	69%	66%	63%	65%	67%	77%	54%	73%	70%	65%	59%
240	-	71%	74%	79%	-	69%	81%	67%	-	62%	-	-
264	-	60%	83%	72%	-	79%	65%	63%	-	-	-	-
288	-	73%	80%	92%	-	70%	74%	75%	-	-	-	-
312	-	69%	71%	82%	-	73%	71%	71%	-	-	-	-
336	-	78%	78%	81%	-	75%	75%	61%	-	-	-	-
360	-	74%	83%	77%	-	78%	84%	69%	-	-	-	-
384	-	-	-	-	-	87%	75%	84%	-	-	-	-
408	-	-	-	-	-	85%	65%	74%	-	-	-	-
432	-	-	-	-	-	75%	73%	66%	-	-	-	-

No estudo das Figuras 16, 17, 18 e 19 onde se observa que a concentração de betacianina decresce nas primeiras 24 horas em todas as amostras expostas a condições diversas. No entanto, no decorrer do experimento nota-se que as amostras obtiveram estabilidade e as amostras que apresentaram melhores resultados foram as com presença de oxigênio e adição de antioxidante.

Nas amostras expostas ao abrigo de luz a concentração de betacianina com presença de oxigênio decai para 73%, com adição de antioxidante para 65% e com oxigênio reduzido para 73%. Nas amostras submetidas a luminosidade de 940 Lux a concentração de betacianina em presença de oxigênio decresce para 74%, com adição de antioxidante para 75% e oxigênio reduzido para 62%. Nas amostras a 3070 Lux com presença de oxigênio a concentração de betacianina diminuiu para 83%, com adição de antioxidante para 73% e oxigênio reduzido para 65% e nas amostras a 7700 Lux com presença de oxigênio o decréscimo foi para 77%, com adição de antioxidante para 66% e oxigênio reduzido para 59%.

Portanto, durante o experimento pode-se observar que houve degradação da concentração de betacianina com o aumento da luminosidade. Algumas amostras sofreram evaporação no decorrer do experimento, assim como presença de fungos, o que resultou na interrupção das análises. As amostras com adição de antioxidante (ácido ascórbico) permaneceram por mais horas (432 horas).

Logo, pode-se concluir que apesar de sofrer degradação significativa nas primeiras 24 horas a concentração de betacianina apresentou flutuações consideradas estáveis durante todo o experimento e o uso de antioxidante proporcionou aumento na estabilidade e resistência do corante de pitaya.

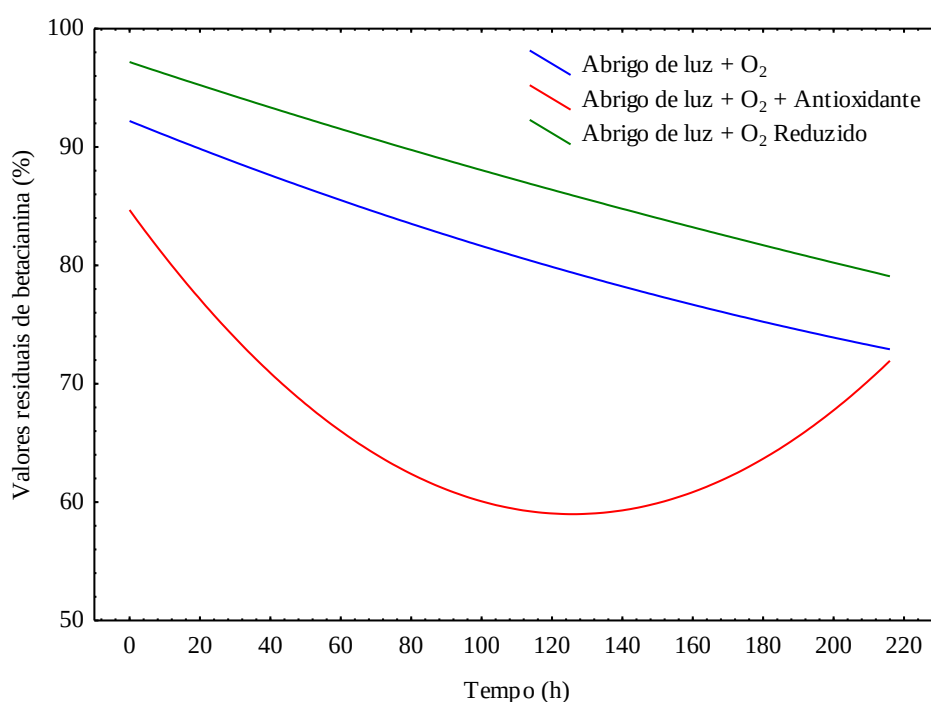


Figura 16 - Valores residuais da betacianina em amostras expostas ao abrigo de luz com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

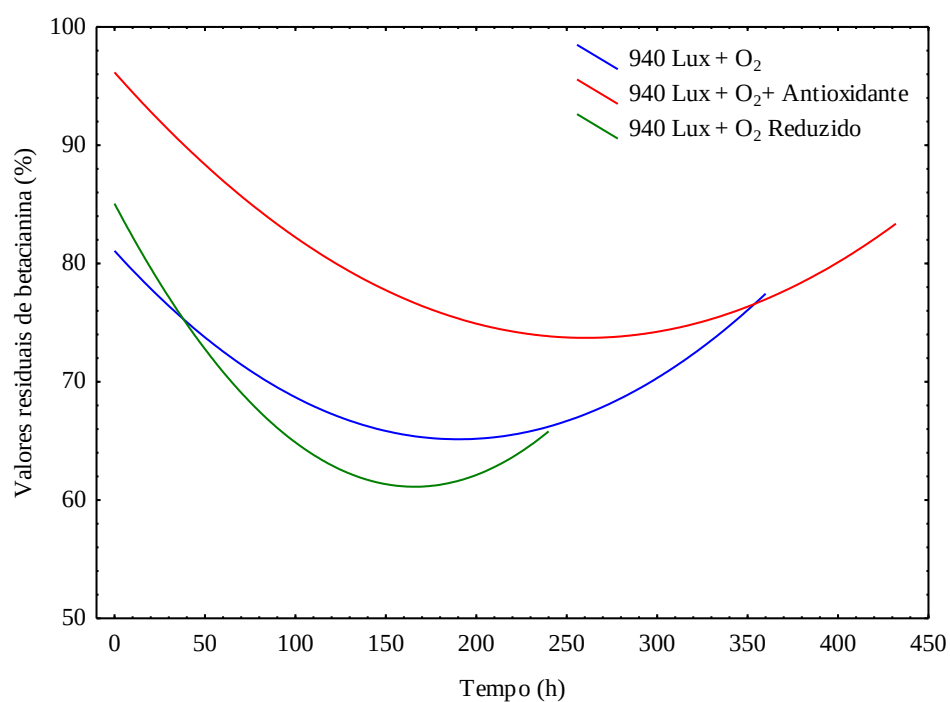


Figura 17 - Valores residuais da betacianina em amostras expostas à iluminação de 940 Lux com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

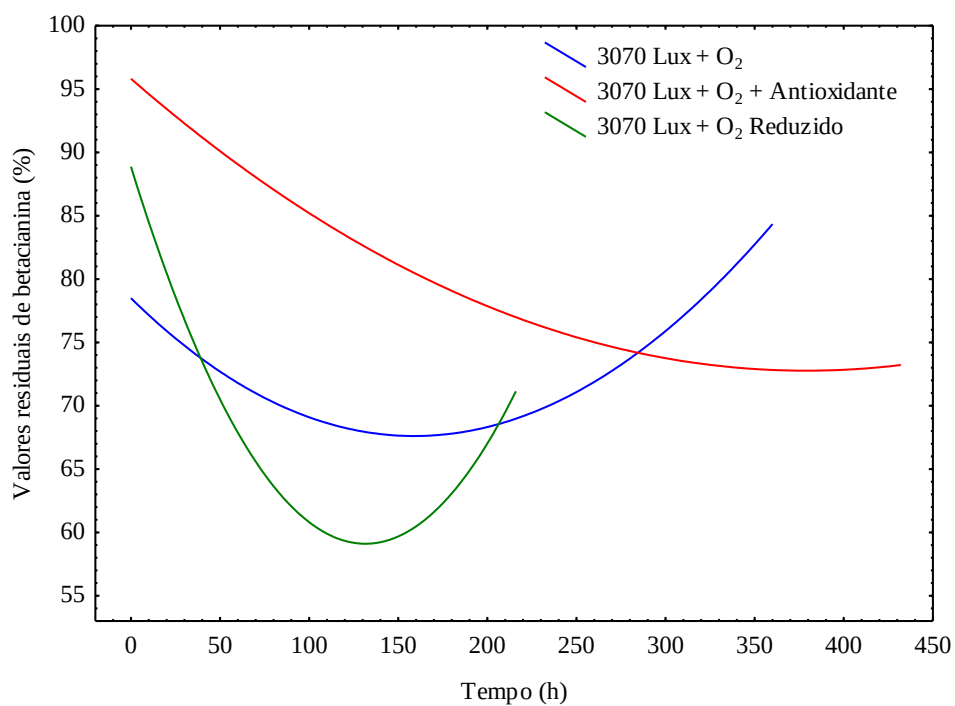


Figura 18 - Valores residuais da betacianina em amostras expostas à iluminação de 3070 Lux com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

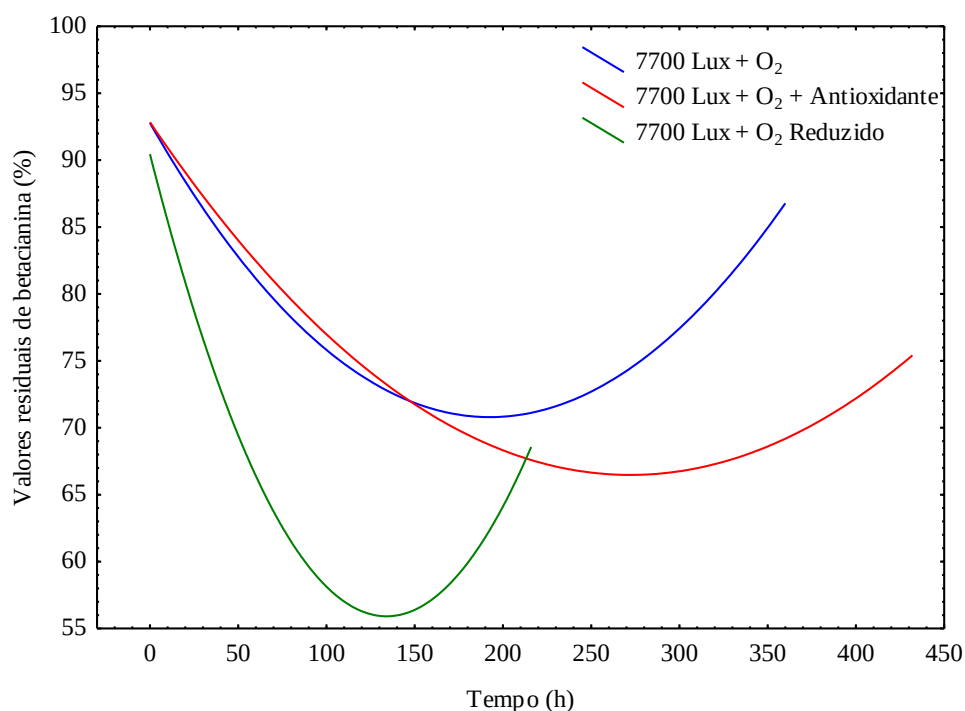


Figura 19 - Valores residuais da betacianina em amostras expostas à iluminação de 7700 Lux com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

As pesquisas feitas por YIZHONG (1998) e REBECCA et al. (2008), mostram que há degradação do pigmento (betacianina) quando o corante é exposto a luminosidade em presença de oxigênio. Logo, em um processo degradativo durante um determinado período de armazenamento, as betacianinas podem sofrer duas mudanças básicas quanto a sua coloração, ou seja, podem tornar-se gradativamente menos intensas pela perda de saturação e/ou mudar de tonalidade pela formação de compostos de degradação, resultando em cores diferentes do original.

De acordo com as Figuras 20, 22, 24 e 26 o ensaio experimental do corante de pitaya mostrou que por meio de medida de parâmetros de cor - sistema CIE L*a*b* pode-se obter os resultados dos parâmetros da cor do corante. A coordenada L* (luminosidade), conforme se observa na Figura 20, indica que as amostras com adição de antioxidante apresentaram-se mais claras que as amostras com presença de oxigênio e com oxigênio reduzido, que mostraram pouca modificação, ou seja, foram estáveis em relação à cor. Nas Figuras 22 e 24 houve decréscimo de luminosidade em 120 h para as amostras com adição de antioxidante e oxigênio reduzido, e, no decorrer do experimento, todas as amostras apresentaram oscilações não significativas para a cor do corante. Na Figura 24, pode-se observar que as amostras com oxigênio reduzido sofreram um decréscimo na coordenada L* em 96 h e nas amostras com

presença de oxigênio houve um acréscimo de luminosidade em 144 h. Em relação à resistência do corante, na Figura 20, todas as amostras duraram 216 h. Na Figura 22 as amostras com oxigênio reduzido permaneceram por 240 h, as amostras com presença de oxigênio 360 h e com adição de antioxidante 432 h. Nas Figuras 24 e 26, as amostras com presença de oxigênio permaneceram por 360 h, com adição de antioxidante duraram 432 h e com oxigênio reduzido permaneceram por 216 h.

A coordenada a^* (coloração vermelha), em relação às amostras com presença de oxigênio e de acordo com as Figuras 20, 22, 24 e 26 mostrou-se relativamente estável, com algumas oscilações, como na Figura 24, onde há um decréscimo em 120 e 240 h; porém, mesmo com essas oscilações, não houve grandes variações de cor permanecendo por 360 h. Nas amostras com adição de antioxidante, pode-se visualizar que a coordenada a^* mostrou um comportamento semelhante às amostras com presença de oxigênio e todas as amostras permaneceram por 432 h. Nas amostras com oxigênio reduzido, observa-se um decréscimo acentuado da coordenada a^* e essas amostras permaneceram por 216 h, exceto as amostras com oxigênio reduzido que apresentaram decréscimo em todas as análises, as amostras expostas a 7700 Lux resistiram por 240 h.

Em relação a tonalidade vermelha ter se apresentado mais frequente nas amostras durante o experimento, deve-se as betacianinas que apresentam-se em maiores concentrações, sendo esse componente um dos responsáveis pela coloração vermelho-púrpura encontrada nos frutos de pitaya. Não houve variações acentuadas nessa coordenada colorimétrica. Uma mudança significativa nessa tonalidade indicaria maior degradação do corante.

A coordenada b^* (coloração amarela) presente nas Figuras 20, 22, 24 e 26 para as amostras com presença de oxigênio e com adição de antioxidante apresentaram comportamento semelhante, ou seja, mostraram-se estáveis em relação à cor do corante. A diferença entre as amostras se deu por meio do tempo de permanência, ou seja, as amostras com presença de oxigênio e com adição de antioxidante resistiram por 360 e 432 h, respectivamente. A coordenada b^* sofreu um acréscimo acentuado a partir de 24 h e as amostras com oxigênio reduzido permaneceram por 240 h em 940 Lux e 216 h em 3070 Lux e em 7700 Lux.

Quanto à mudança geral de cor sofrida pelas amostras, mostrada nas Figuras 21, 23, 25 e 27 é interessante observar o ΔE^* que expressa o enfraquecimento da coloração ao longo do tempo de armazenamento e degradação na cor, porém, neste trabalho, essa degradação não foi visualmente significativa. Segundo Constant et al. (2002), pode haver formação de complexos mais estáveis que conferem maior estabilidade às betacianinas, mantendo o nível de

pigmentos por períodos maiores, apesar de diminuir a intensidade da cor. No entanto, nas condições estudadas a cor do corante de pitaya mostrou-se resistente frente a diferentes intensidades luminosas. Os resultados referentes as coordenadas colorimétricas estão dispostos em Tabelas no Apêndice B.

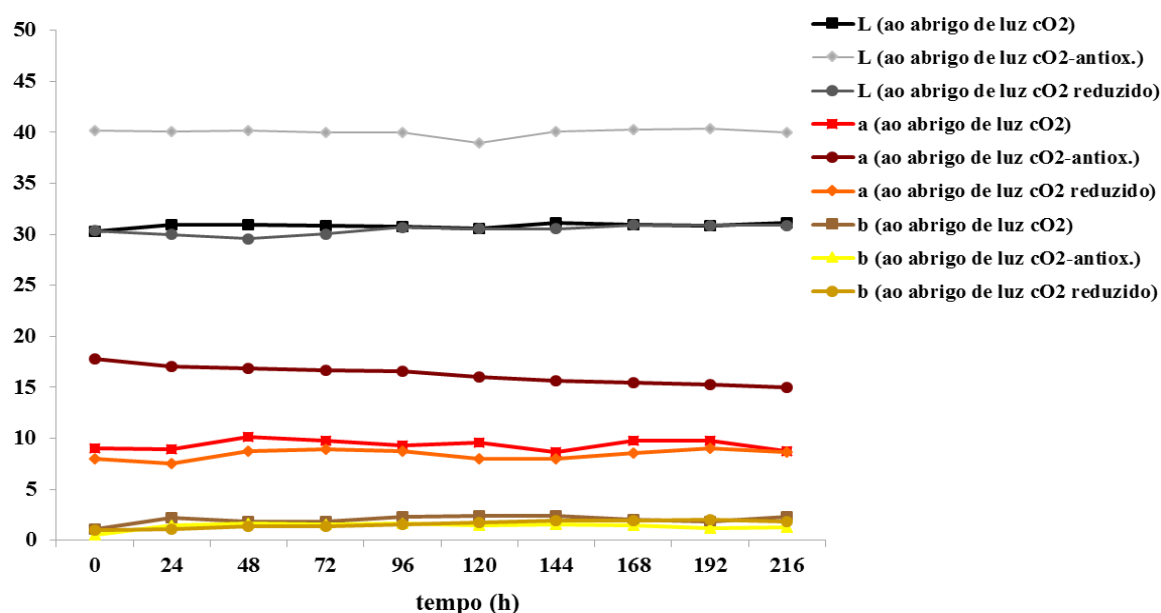


Figura 20 - Colorimetria do corante de pitaya exposto ao abrigo de luz com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

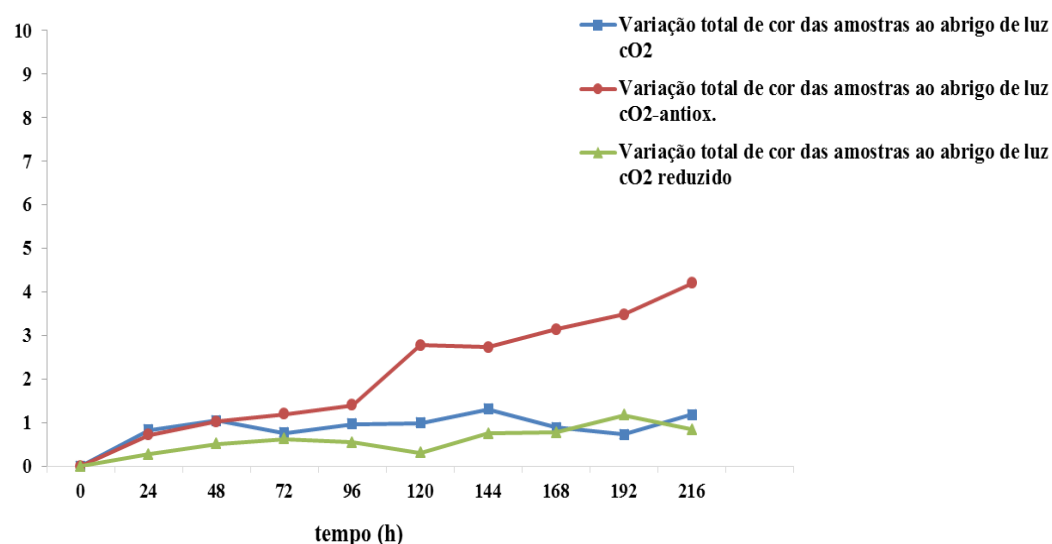


Figura 21 - Variação total de cor (ΔE^*) do corante de pitaya exposto ao abrigo de luz com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

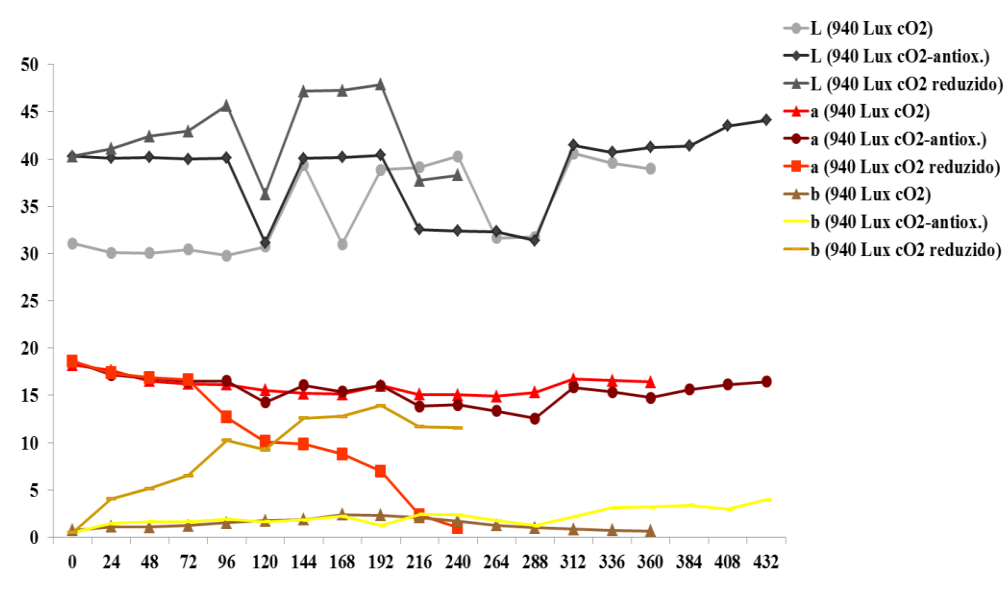


Figura 22 - Colorimetria do corante de pitaya exposto à iluminação de 940 Lux com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

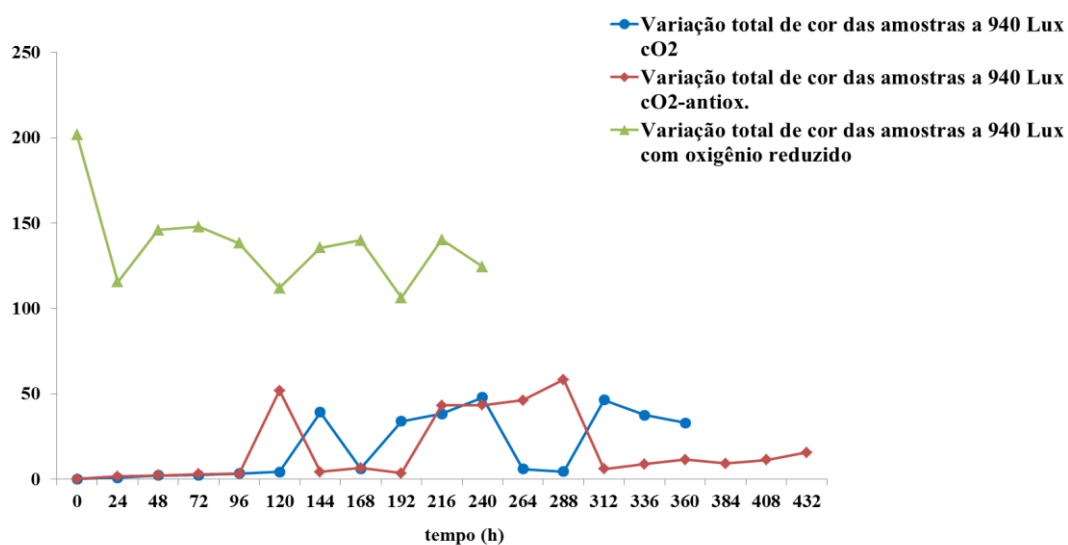


Figura 23 - Variação total de cor (ΔE^*) do corante de pitaya exposto a 940 Lux com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

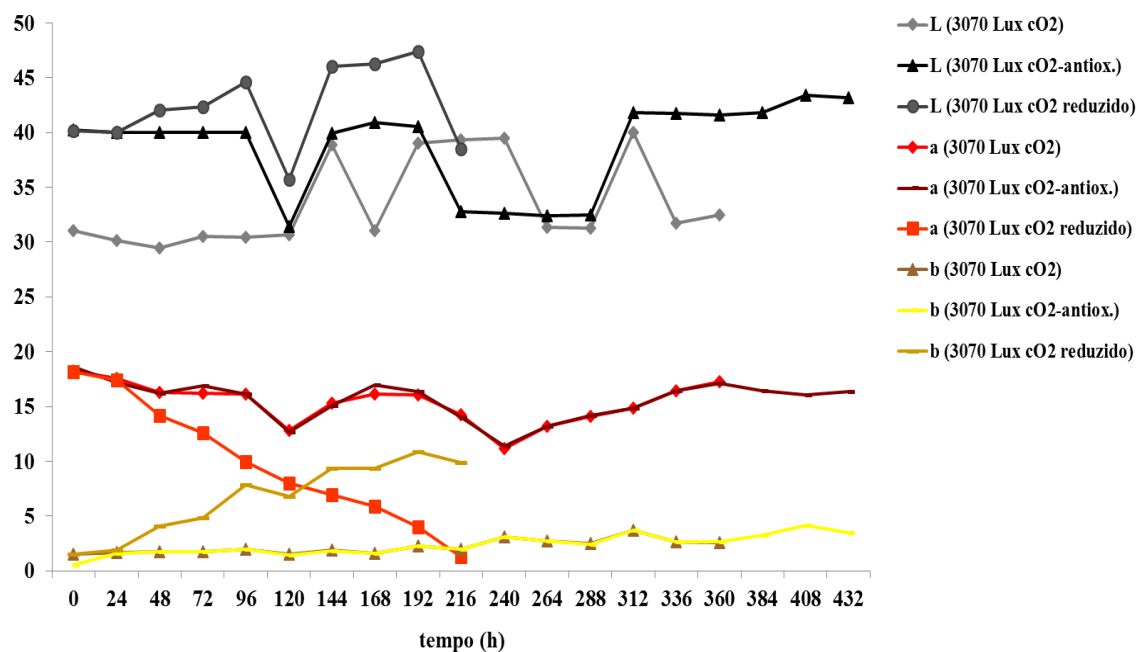


Figura 24 - Colorimetria do corante de pitaya exposto à iluminação de 3070 Lux com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

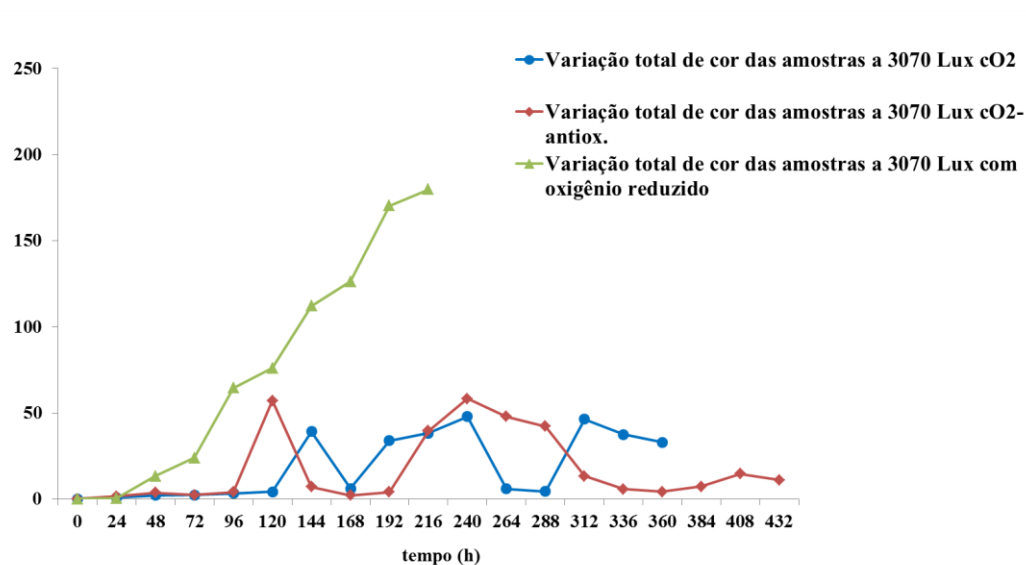


Figura 25 - Variação total de cor (ΔE^*) do corante de pitaya exposto a 3070 Lux com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

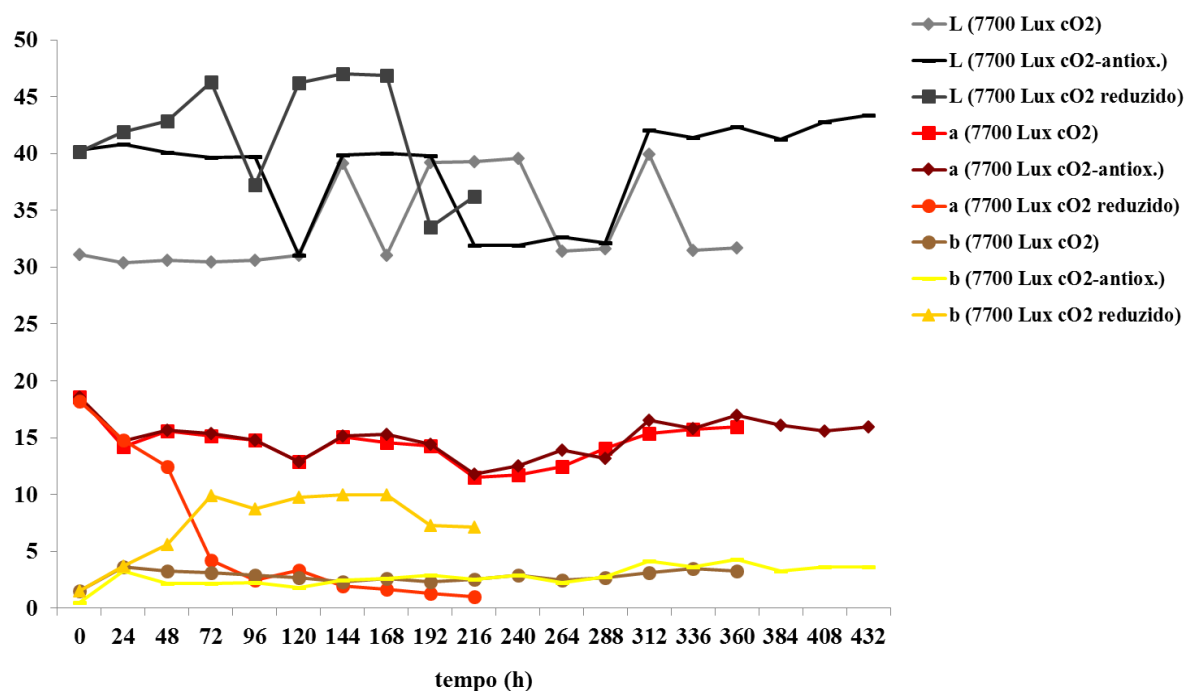


Figura 26 - Colorimetria do corante de pitaya exposto à iluminação de 7700 Lux com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

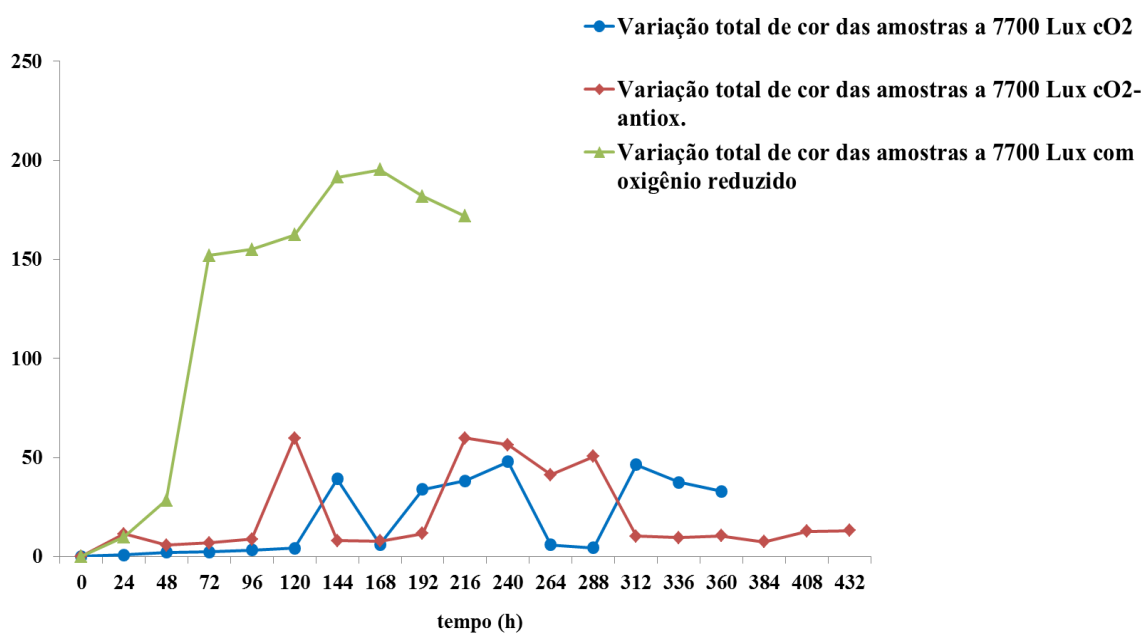


Figura 27 - Variação total de cor (ΔE^*) do corante de pitaya exposto a 7700 Lux com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

3.4 - CONCLUSÕES

Após análise dos resultados obtidos neste trabalho algumas conclusões podem ser sumarizadas.

1. O sistema de câmaras utilizado para o estudo da fotodegradação do corante de pitaya foi adequado e com instrumentação compatível às medições de variáveis de controle de processo;
2. A concentração de betacianina, em média, não sofre degradação apreciável entre as diferentes luminosidades, mas é sensível em comparação com os teores apresentados ao abrigo da luz;
3. Com relação à estabilidade microbiológica, as amostras com presença de oxigênio e adição de antioxidante apresentaram maior resistência ao aparecimento de fungos.

CAPÍTULO 4

ESTABILIDADE DA BETACIANINA E DA COR DO CORANTE DE PITAYA (*HYLOCEREUS COSTARICENCIS*) EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Neste trabalho a estabilidade da concentração de betacianina e da cor do corante de pitaya (*Hylocereus costaricensis*) obtido por meio da polpa do fruto foi avaliada frente à diferentes temperaturas. Após a obtenção dos frutos foi realizado a sanitização com água clorada, lavagem com água corrente e armazenamento em freezer a -18 °C. Posteriormente, foi realizado o processo de extração do corante da polpa do fruto utilizando como solvente água destilada. As amostras foram submetidas à incidência direta de calor em estufas DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e sem circulação de ar nas seguintes temperaturas 20, 40, 60 e 80 °C. Esses testes acelerados foram realizados por 456 h. A concentração de betacianina e a cor do corante de pitaya foram medidas por meio de leituras em espectrofotômetro e colorímetro triestímulo, sistema CIE L*a*b, respectivamente. Foi verificado que em baixas temperaturas não há alterações significativas na concentração de betacianina e na cor do corante. O corante só apresentou alterações quando exposto a temperatura de 80 °C, na qual foi observada sua evaporação e mudança de coloração. Com relação a cinética, o modelo de primeira ordem foi o que melhor representou resultados obtidos.

4.1 - INTRODUÇÃO

O interesse dos consumidores e a motivação para a aquisição de produtos, como alimentos, cosméticos, fármacos, entre outros, estão diretamente relacionados com algumas características como aspecto visual e aroma, dentre outras. Tendo em vista o interesse por pigmentos versáteis, com vantagens como baixo custo, baixa toxidez e obtenção de fontes naturais, as betalaínas aparecem com potencial para utilização em diversas aplicações industriais. O seu uso é restrito devido a sua instabilidade em algumas condições observadas durante o processamento industrial como temperatura, luz, presença de oxigênio. O estudo da degradação térmica de betalaínas é relevante nesse contexto já que o processamento industrial de alimentos, sucos e outros produtos nos quais corantes naturais podem ser utilizadas, geralmente envolvem etapas de aquecimento. Ainda que não haja etapas de aquecimento, a degradação das betalaínas ao longo do tempo é outro aspecto relevante para aplicações em cosméticos e nutracêuticos, por exemplo. Nesses produtos, as betalaínas e outros corantes naturais podem ser utilizadas explorando sua capacidade como corante, bem como por suas propriedades terapêuticas (COELHO, 2003).

A Pitaya (*Hylocereus costaricensis*) é uma fruta exótica, pertencente à família Cactaceae, originada na América Latina e conhecida mundialmente como “Fruta-do-Dragão”. Possui sabor doce e suave, sua polpa é firme e repleta de sementes. Apresenta propriedades nutricionais e funcionais e de acordo com HOR et al. (2012) estudos realizados em ratos mostraram que o corante não apresentou toxicidade e também é considerado um agente efetivo para potencializar a fertilidade masculina (ABDUL-AZIZ e MAT-NOOR, 2010). Dessa forma, é um produto de grande aceitação nos mercados consumidores, despertando assim o interesse dos produtores e indústrias, em especial a indústria alimentícia, onde são usados pigmentos naturais como as antocianinas, cúrcuma, licopeno, caramelo, páprica, entre outros. Os principais pigmentos encontrados na pitaya são as betalaínas, pigmentos nitrogenados e hidrossolúveis, semelhante ao grupo das antocianinas e flavonóides, com estruturas químicas diferentes (STINTZING et al., 2004; MOHAMMER, M. R.; STINTZING, F. C.; CARLE, R., 2005; JUNQUEIRA et al., 2007).

As betalaínas são divididas em betacianinas (vermelho-roxo) e betaxantinas (amarelo-laranja) que compreendem cerca de 55 estruturas diferentes. Sendo que em um fruto, há pelo menos sete betalaínas conhecidas, entre elas a betanina, isobetanina, betanidina e isobetanidina, todas as quais possuem espectros de absorção idêntica que contribuem à cor roxa observada na polpa do fruto. As betalaínas possuem vantagens em relação às

antocianinas, por serem mais solúveis em água e apresentarem força tintorial três vezes mais elevada, além de possuírem uma gama mais ampla de estabilidade (faixa de pH de 3,0 a 7,0) (STINTZING e CARLE, 2007).

Os resultados obtidos trazem informações úteis para a utilização do corante de pitaya. Sendo a temperatura um fator crítico na degradação dos pigmentos presentes no corante, portanto, estudos para melhorar as condições de processamento industrial e armazenamento desses compostos são relevantes já que seu uso vem crescendo em decorrência de pesquisas sobre potenciais benefícios de seu uso em produtos de consumo humano e outras aplicações. Diversos estudos sobre a estabilidade de corantes naturais em diferentes condições já foram realizados. Estudos com sucos, extratos e concentrados para avaliar a influência de fatores como: pH, luz, oxigênio, enzimas, açúcares, ácido ascórbico, dióxido de enxofre, sulfitos, metais e copigmentos que são fatores que reconhecidamente afetam a estabilidade de dos corantes naturais e podem limitar suas aplicações industriais (WANG e XU, 2007; ERSUS e YURDAGEL, 2007; GIUSTI e WROLSTAD, 1999).

Os tratamentos térmicos são utilizados para esterilizar os extratos e manter suas cores características, inativando enzimas em processos de pasteurização (HARBOUNE et al, 1998) e branqueamento (SAMPAIO, 2004), por exemplo. Como esses tratamentos chegam a ser indispensáveis, a composição e a concentração dos extratos devem ser monitoradas para assegurar sua qualidade e dos produtos finais contendo corantes naturais. Há estudos sobre a estabilidade térmica do corante de pitaya, porém o tempo de exposição é relativamente pequeno. Logo, se faz necessário obter dados mais conclusivos sobre este corante expondo-o a diferentes temperaturas por um período de tempo prolongado. Portanto, este trabalho destaca-se pelo tempo de exposição do corante a diferentes temperaturas, ampliando o conhecimento acerca dessa espécie objetivando-se realizar o estudo da estabilidade térmica da concentração de betacianina, assim como a sua cinética de degradação e da cor do corante de pitaya em diferentes temperaturas.

4.2 - MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 - Material

O material utilizado foi o mesmo descrito na página 41.

4.2.2 - Métodos

4.2.2.1 - Pré-processamento

O pré-processamento realizado está descrito na página 41.

4.2.2.2 - Extração do corante

A extração do corante ocorreu de acordo com o procedimento descrito na página 51.

4.2.2.3 - Cálculo da betacianina (BC)

A betacianina foi calculada de acordo com a equação 18 encontrada na página 44.

4.2.2.4 - Metodologia da estabilidade do corante de pitaya

A metodologia da estabilidade do corante de pitaya se deu conforme descrito na página 51. No entanto, as amostras foram colocadas em estufa incubadora para DBO (demanda bioquímica de oxigênio) da (marca Quimis, modelo 315 D16, faixa de trabalho de 0 a 50 °C e precisão de $\pm 0,3$ °C) para a temperatura de 20 °C e estufa sem circulação de ar da (marca Odontobrás e modelo EL 1.4) para as demais temperaturas e finalmente foram realizadas leituras diárias de absorvância e cor.

As etapas de pré-processamento e extração do corante podem ser visualizadas no fluxograma mostrado na Figura 28.

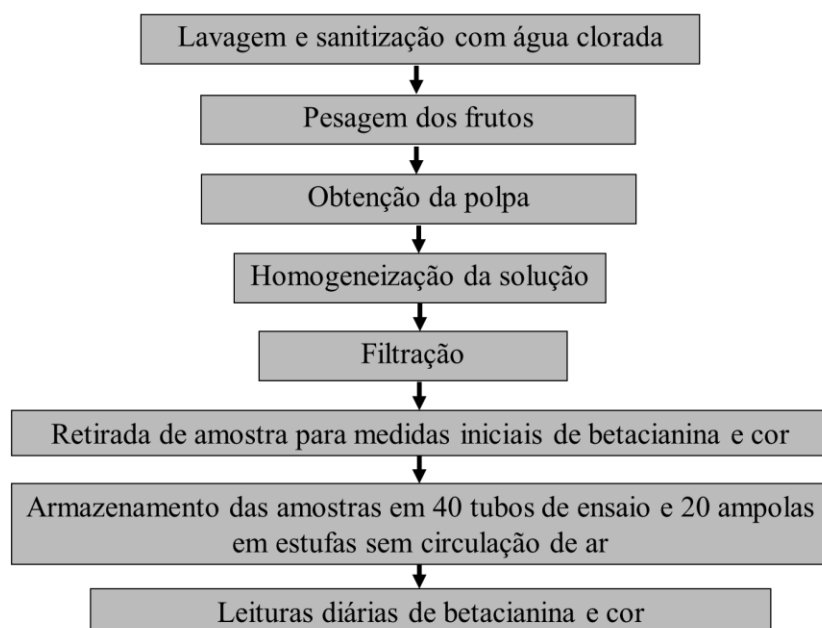


Figura 28 - Fluxograma com as etapas de pré-processamento e extração do corante de pitaya

4.2.2.5 - Estabilidade da concentração de betacianina do corante de pitaya

4.2.2.5.1 - Análise estatística da estabilidade da concentração de betacianina do corante de pitaya

A análise estatística dos dados de estabilidade da concentração de betacianina utilizada está descrita na página 53.

4.2.2.5.2 - Cinética de reação de degradação da estabilidade da concentração de betacianina do corante de pitaya

O estudo da cinética de degradação térmica da concentração de betacianina do corante de pitaya obtido da polpa do fruto foi realizado de acordo com o procedimento descrito na página 53. Os critérios utilizados para avaliar o modelo cinético de reação de termodegradação são descritos na página 53.

A dependência da temperatura na degradação das betacianinas foi determinada segundo a equação de Arrhenius (FU; LABUZA, 1997), calculando assim a energia de ativação (E_a). Foi calculado também o valor do quociente de temperatura (Q_{10}) conforme as equações 24 e 25 a seguir:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (24)$$

$$Q_{10} = (k_2/k_1)^{10/(T_2-T_1)} \quad (25)$$

onde: k , k_2 e k_1 - constante da velocidade de degradação; k_0 - fator pré-exponencial; E_a - Energia de ativação (cal/mol); R - constante geral dos gases (1,986 cal/mol K); T - temperatura absoluta em K (273+°C); Q_{10} - quociente de temperatura; T_2 e T_1 - Temperatura em °C.

4.2.2.6 - Estabilidade da cor do corante de pitaya

A estabilidade da cor do corante de pitaya foi realizada por meio de testes acelerados utilizando uma DBO (demanda bioquímica de oxigênio) para a temperatura de 20 °C e uma estufa sem circulação de ar para as temperaturas de 40, 60 e 80 °C.

4.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas 12, 13 e 14 têm-se os resultados das médias dos valores da concentração de betacinina, em função do tempo de exposição. Na Tabela 15 são apresentados os valores das médias gerais das concentrações das amostras com presença de oxigênio, presença de oxigênio e adição de antioxidante e com oxigênio reduzido expostas a diferentes temperaturas, analisados de acordo com a Análise de variância (ANOVA) a 5% de significância estatística, segundo o teste F e Teste de Tukey. Os resultados da análise de variância (ANOVA) a 5% de significância estatística são mostrados no Apêndice A.

Tabela 12 - Concentração de betacianina nas amostras com presença de oxigênio após exposição a diferentes temperaturas em função do tempo, com indicação das médias gerais (em negrito)

Tempo (h)	Temperatura (°C)			
	20	40	60	80
0	221,83	221,83	298,60	201,67
24	176,46	120,08	229,85	19,02
48	148,73	97,63	213,58	44,69
72	135,90	94,65	174,40	59,81
96	123,98	102,67	166,60	50,65
120	114,58	106,79	187,69	201,67
144	108,63	88,92	192,27	19,02
168	169,81	88,00	134,06	44,69
192	121,00	117,10	134,52	-
216	106,33	93,04	122,83	-
240	96,25	47,90	-	-
264	90,75	85,02	-	-
288	114,13	128,33	-	-
312	88,92	45,38	-	-
336	102,21	26,58	-	-
360	99,69	79,29	-	-
384	87,77	-	-	-
408	118,02	-	-	-
432	97,63	-	-	-
456	123,52	-	-	-
Média	122,31	96,45	185,44	75,17

Tabela 13 - Concentração de betacianina nas amostras com presença de oxigênio e adição de antioxidante após exposição a diferentes temperaturas em função do tempo, com indicação das médias gerais (em negrito)

Tempo (h)	Temperatura (°C)			
	20	40	60	80
0	199,83	199,83	266,06	148,96
24	168,44	151,25	198,69	75,17
48	160,65	145,75	198,23	58,21
72	171,88	155,38	218,40	69,67
96	148,27	239,25	163,63	101,52
120	151,02	126,96	159,04	95,56
144	176,92	153,54	169,35	-
168	156,29	154,00	117,79	-
192	159,27	161,79	155,83	-
216	143,00	124,21	114,58	-
240	158,13	112,06	137,50	-
264	153,54	103,58	-	-
288	140,48	77,00	-	-
312	132,23	108,85	-	-
336	134,52	123,75	-	-
360	152,85	108,63	-	-
384	176,92	123,98	-	-
408	164,31	96,25	-	-
432	156,98	111,83	-	-
456	153,77	-	-	-
Média	158,22	135,68	172,65	90,71

Tabela 14 - Concentração de betacianina nas amostras com oxigênio reduzido após exposição a diferentes temperaturas em função do tempo, com indicação das médias gerais (em negrito)

Tempo (h)	Temperatura (°C)			
	20	40	60	80
0	221,83	221,83	298,60	201,67
24	150,10	120,77	193,42	35,75
48	138,88	90,75	141,40	40,79
72	109,31	100,83	128,79	31,85
96	133,15	108,85	147,13	34,15
120	108,17	93,73	116,65	84,79
144	114,13	65,08	99,46	-
168	103,13	78,83	131,08	-
192	110,46	58,21	92,35	-
216	108,63	60,04	100,60	-
240	111,83	53,17	86,17	-
264	109,31	47,21	94,19	-
288	77,92	65,31	82,04	-
312	79,98	62,79	90,98	-
336	94,65	70,13	107,94	-
360	101,52	51,10	113,90	-
384	103,35	65,08	93,27	-
408	97,17	54,31	109,08	-
432	90,29	59,13	107,25	-
456	104,04	-	-	-
Média	113,39	80,38	122,86	71,50

Tabela 15 - Média geral das concentrações de betacianina nas amostras com presença de oxigênio, presença de oxigênio e adição de antioxidante e oxigênio reduzido após exposição a diferentes temperaturas

Amostras	Temperatura (°C)			
	20	40	60	80
Com presença de oxigênio	122,31 ^a	96,45 ^{ab}	185,44 ^c	75,17 ^{ab}
Com presença de oxigênio e antioxidante	158,22 ^a	135,68 ^a	172,65 ^{ac}	90,71 ^{ad}
Com oxigênio reduzido	113,39 ^a	80,38 ^{ab}	122,86 ^{ac}	71,50 ^{abc}

Médias com letras iguais, em uma mesma linha, não se diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Na Tabela 16 encontram-se os parâmetros de ajuste utilizados na escolha do melhor modelo matemático para classificação da ordem da reação de degradação da concentração de betacianina e os parâmetros da cinética de degradação da betacianina.

Tabela 16 - Parâmetros do modelo para a reação de degradação do corante de pitaya e parâmetros cinéticos da termodegradação

Com O ₂					Com O ₂ e adição de antioxidante				Com O ₂ reduzido			
Primeira ordem					Primeira ordem				Primeira ordem			
Parâmetros	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
C ₀ (mg/100g)	177,85	160,48	266,94	197,54	176,48	174,80	235,89	108,41	164,03	157,75	200,31	194,46
k x 10 ⁻³ (h ⁻¹)	2,32	4,02	3,68	5,87	0,80	1,68	2,94	2,98	1,98	3,89	2,56	4,39
R ²	0,86	0,81	0,91	0,79	0,80	0,85	0,89	0,53	0,79	0,81	0,71	0,74
DMR (%)	1,09	1,94	0,94	4,98	0,44	0,97	1,03	4,85	1,35	2,20	1,64	4,95
t _{1/2} (h)	298,51	172,51	188,35	118,00	863,20	412,59	236,00	232,91	349,72	178,05	270,97	157,93
t _{1/2} (dias)	12,44	7,19	7,85	4,92	35,97	17,19	9,83	9,70	14,57	7,42	11,29	6,58

C₀ = concentração inicial; k = constante de degradação do corante; R² = coeficiente de determinação; DMR = desvio relativo médio; t_{1/2} = tempo de meia-vida.

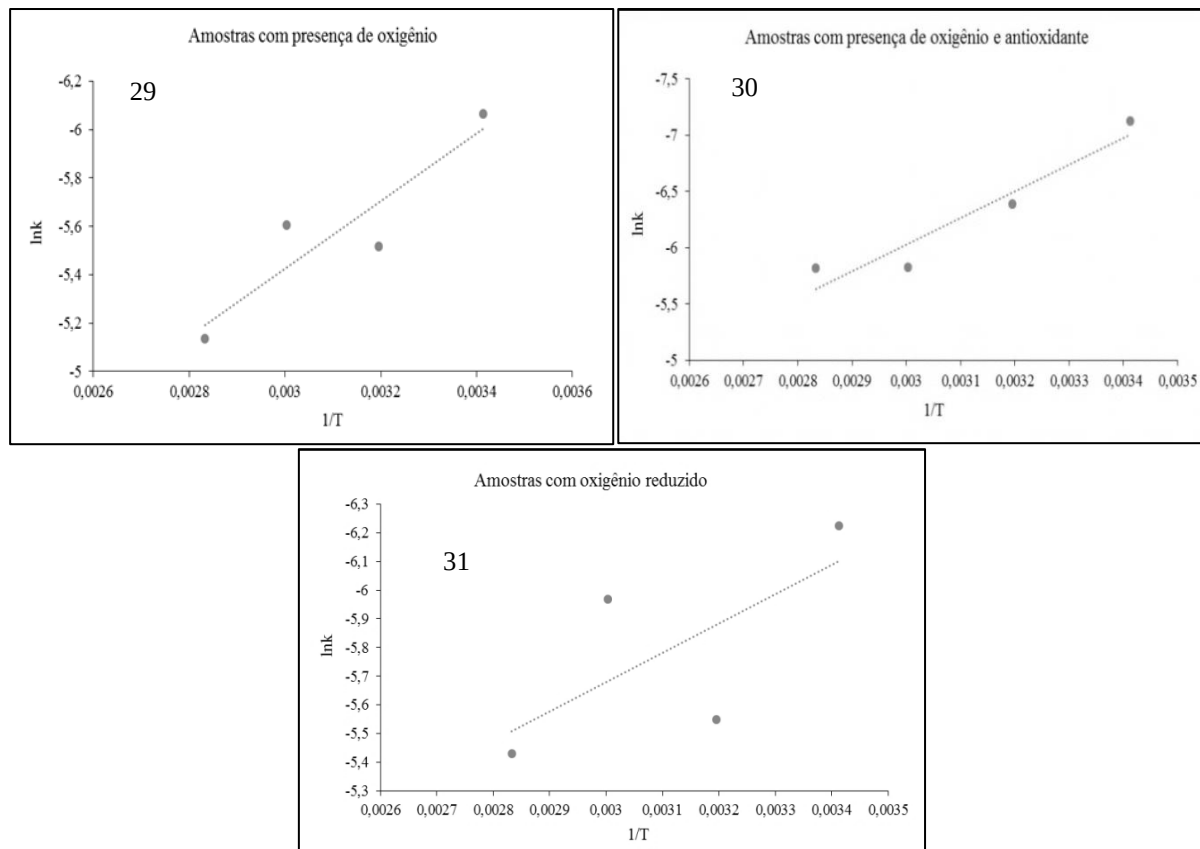
O modelo da reação de primeira ordem foi o que melhor ajustou os dados experimentais da cinética de degradação estudada, o R² obtido foi de 0,91 para amostras a 60 °C com presença de oxigênio, os valores de DMR foram menores que 5% e apresentou menores valores de resíduos com distribuição aleatória dos mesmos.

As reações de ordem zero e segunda ordem apresentaram valores mais altos de resíduos e apresentaram distribuição com comportamento sistemático, ou seja, os resíduos não são independentes dos valores preditos. Esse comportamento impossibilita a utilização desses modelos para representar adequadamente o perfil da degradação térmica do corante. Tais modelos também apresentaram menor coeficiente de determinação (R²), e desvio relativo médio (DMR) maior que 5%.

Conforme visualizado na Tabela 16, a constante de velocidade da reação de degradação (k), variou de 0,80x10⁻³ a 5,87x10⁻³ h⁻¹, sendo que quanto maior o valor da constante, menor será o tempo de meia-vida (t_{1/2}), e no presente estudo o menor valor foi 118,00 horas e o maior foi 863,20 horas. Observa-se também que a temperatura de 80 °C foi a que apresentou maior efeito degradativo sobre as betacianinas presentes no corante de pitaya. Tal fato comprova a ação de degradação da temperatura em pigmentos presentes em corantes naturais, conforme citado por diversos autores (FRANCIS, 1989; FU; LABUZA, 1997; GONNET, 1998; MALACRIDA; MOTTA, 2006).

A velocidade das transformações em alimentos é proporcional ao aumento da temperatura, fato comprovado pela dependência da temperatura na degradação do corante pelo comportamento linear mostrado nas Figuras 29, 30 e 31 para amostras com presença de

oxigênio, presença de oxigênio e adição de antioxidante e com oxigênio reduzido, nas temperaturas de 20, 40, 60 e 80 °C. Quando plota-se no gráfico o $\ln k$ em função do inverso da temperatura ($1/T$), ambos derivados da equação de Arrhenius.



Figuras 29, 30, 31- Dependência da temperatura (Arrhenius) na degradação do corante de pitaya

O comportamento da dependência da degradação da betacianina com as temperaturas estipuladas apresentou coeficientes de determinação de 0,84; 0,91 e 0,48, respectivamente. Sendo, portanto, eficaz na determinação da energia de ativação do sistema, principalmente para as amostras com presença de oxigênio e presença de oxigênio e adição de antioxidante que apresentaram maiores valores de R^2 e, por consequência, os valores de Q_{10} são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 - Relação entre Ea e Q₁₀ para as temperaturas estudadas

Com O ₂				Com O ₂ e adição de antioxidante				Com O ₂ reduzido			
Ea (Kcal/mol)	Q ₁₀			Ea (Kcal/mol)	Q ₁₀			Ea (Kcal/mol)	Q ₁₀		
	20-40 °C	40-60 °C	60-80 °C		20-40 °C	40-60 °C	60-80 °C		20-40 °C	40-60 °C	60-80 °C
2,78	1,31	0,96	1,26	4,69	1,45	1,32	1,01	2,03	1,96	0,81	1,31

Ea = energia de ativação; Q₁₀ = quociente de temperatura

Os valores de energia de ativação e de Q₁₀ expressam de formas diferentes, como a velocidade de uma transformação depende da temperatura. As reações com elevada energia de ativação (dependendo da faixa de temperatura estudada) são mais sensíveis às mudanças de temperatura. De acordo com a Tabela 17, as energias de ativação (2,78; 4,69 e 2,03 Kcal/mol) das amostras do corante de pitaya, para a variação de temperatura de 20 - 80 °C, encontram-se abaixo daqueles citados por Tancher (1983) para vários sucos de frutas (22,10 - 25,10 Kcal/mol). Para a polpa de morango, por exemplo, a energia de ativação para a degradação do pigmento vermelho estudado por Moura et al. (2001) é de 8,00 Kcal/mol, superior ao apresentado neste estudo.

Os valores de Q₁₀ são proporcionais a sensibilidade do corante em relação às elevações de temperatura durante o tratamento térmico. Logo, o corante de pitaya armazenado em diferentes temperaturas mostrou-se estável às alterações/flutuações na temperatura, pois os valores obtidos são próximos e considerados baixos.

O comportamento da concentração de betacianina frente a diferentes temperaturas foi analisado utilizando os valores residuais das amostras, estes estão dispostos na Tabela 18.

Tabela 18 - Valores residuais de betacianina das amostras

Com O ₂					Com O ₂ e adição de antioxidante				Com O ₂ reduzido			
t (h)	Temperatura (°C)				Temperatura (°C)				Temperatura (°C)			
	20	40	60	80	20	40	60	80	20	40	60	80
0	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
24	80%	54%	77%	9%	84%	76%	75%	75%	68%	54%	65%	18%
48	67%	44%	72%	22%	80%	73%	75%	75%	63%	41%	47%	20%
72	61%	43%	58%	30%	86%	78%	82%	82%	49%	45%	43%	16%
96	56%	46%	56%	25%	74%	75%	61%	61%	60%	49%	49%	17%
120	52%	48%	63%	-	76%	64%	60%	60%	49%	42%	39%	42%
144	49%	40%	64%	-	89%	77%	64%	64%	51%	29%	33%	-
168	77%	40%	45%	-	78%	77%	44%	44%	46%	36%	44%	-
192	55%	53%	45%	-	80%	81%	-	59%	50%	26%	31%	-
216	48%	42%	41%	-	72%	62%	-	43%	49%	27%	34%	-
240	43%	22%	-	-	79%	56%	-	52%	50%	24%	29%	-
264	41%	38%	-	-	77%	52%	-	-	49%	21%	32%	-
288	51%	58%	-	-	70%	39%	-	-	35%	29%	27%	-
312	40%	20%	-	-	66%	54%	-	-	36%	28%	30%	-
336	46%	12%	-	-	67%	62%	-	-	43%	32%	36%	-
360	45%	36%	-	-	76%	54%	-	-	46%	23%	38%	-
384	40%	-	-	-	89%	62%	-	-	47%	29%	31%	-
408	53%	-	-	-	82%	48%	-	-	44%	24%	37%	-
432	44%	-	-	-	79%	56%	-	-	41%	27%	36%	-

Observa-se nas Figuras de 32, 33, 34 e 35 que a concentração da betacianina, decresce nas primeiras 24 h, principalmente nas amostras com presença de oxigênio reduzido. Nas amostras a 20 °C com presença de oxigênio a concentração de betacianina diminuiu para 44% e permaneceram por 432h. Nas amostras com presença de oxigênio e adição de antioxidante a concentração de betacianina diminuiu para 79% e nas amostras com oxigênio reduzido para 41%. Essas amostras resistiram por 432 horas. No entanto, as amostras com presença de oxigênio a 40 °C permaneceram por 360 h e a concentração de betacianina decresceu para 36%. As amostras com oxigênio e adição de antioxidante diminuíram para 56% e com

oxigênio reduzido a concentração de betacianina decresceu para 27%. Essas amostras duraram 432h. As amostras com presença de oxigênio a 60 °C duraram 216 h e a concentração de betacianina decresceu para 41%. Nas amostras com presença de oxigênio e adição de antioxidante a concentração de betacianina decaiu para 44%. Nas amostras com oxigênio reduzido a concentração de betacianina decresceu para 36%. As amostras com presença de oxigênio e adição de antioxidante permaneceram por 168h e as amostras com oxigênio reduzido permaneceram por 432h. As amostras expostas a 80 °C foram as que sofreram maior degradação (mudança de coloração) e evaporação, pois nas amostras com presença de oxigênio a concentração de betacianina diminuiu para 25% permanecendo por 96 h. As amostras com adição de antioxidante permaneceram por 240h e com oxigênio reduzido duraram 120 h e a concentração de betacianina diminuiu para 52% e 42%, respectivamente. A extração de corantes é um fenômeno de transporte de massa, onde compostos presentes na estrutura vegetal migram para um solvente até que o equilíbrio seja alcançado, um aumento no transporte de massa pode ser alcançado pelo aumento da temperatura e mudanças de gradiente de concentração (CORRALES et al, 2008). A temperatura tem um efeito importante no processo de extração, pois o aquecimento aumenta a solubilidade de compostos fenólicos e o seu coeficiente de difusão, aumentando a eficiência da extração (CACACE e MAZZA, 2003; CORRALES et al, 2009).

Logo, pode-se concluir que durante o experimento a concentração de betacianina mostrou-se mais estável com o uso de antioxidante, porém este fator não foi eficiente em altas temperaturas onde houve degradação na cor do corante de pitaya, já que o aquecimento pode iniciar processos de degradação e comprometer características importantes do corante. De acordo com trabalhos de Ruiz (2006) e Woo et al. (2010) pode-se comprovar o decréscimo da concentração de betacianina em função da temperatura, limitando sua utilização em processos onde são utilizadas altas temperaturas.

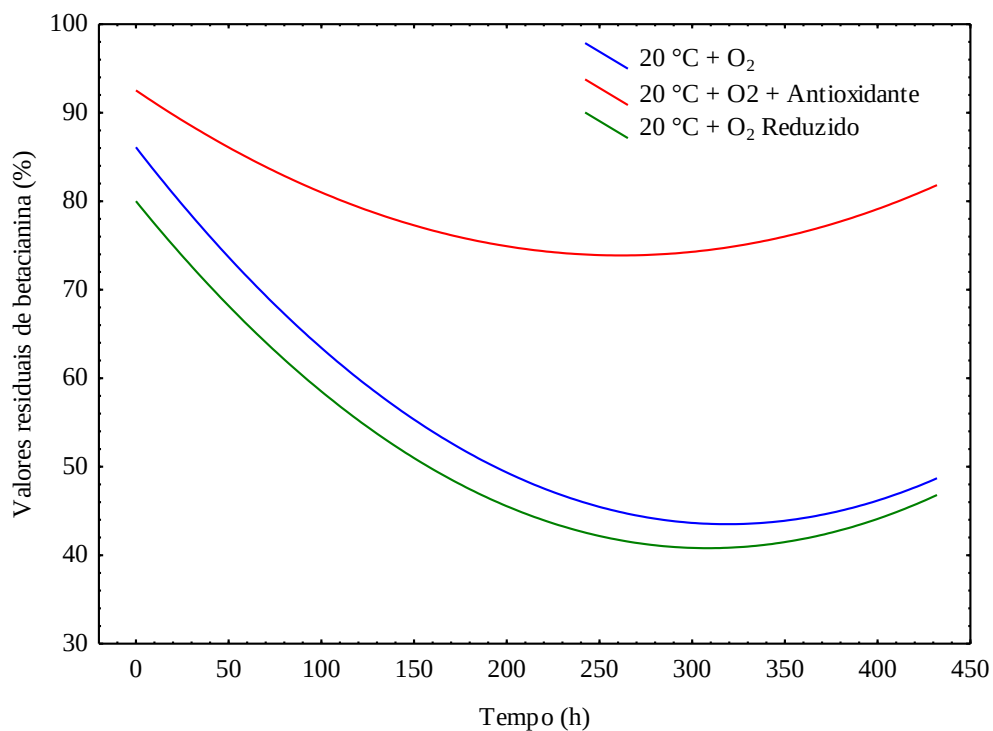


Figura 32 - Valores residuais da betacianina em amostras expostas à 20 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

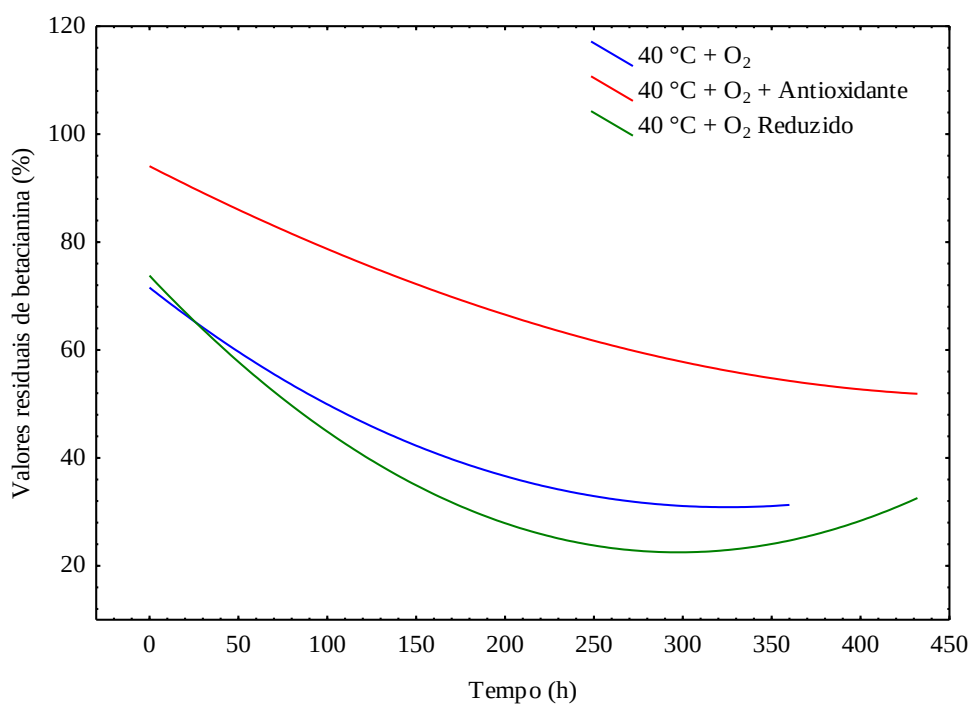


Figura 33 - Valores residuais da betacianina em amostras expostas à 40 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

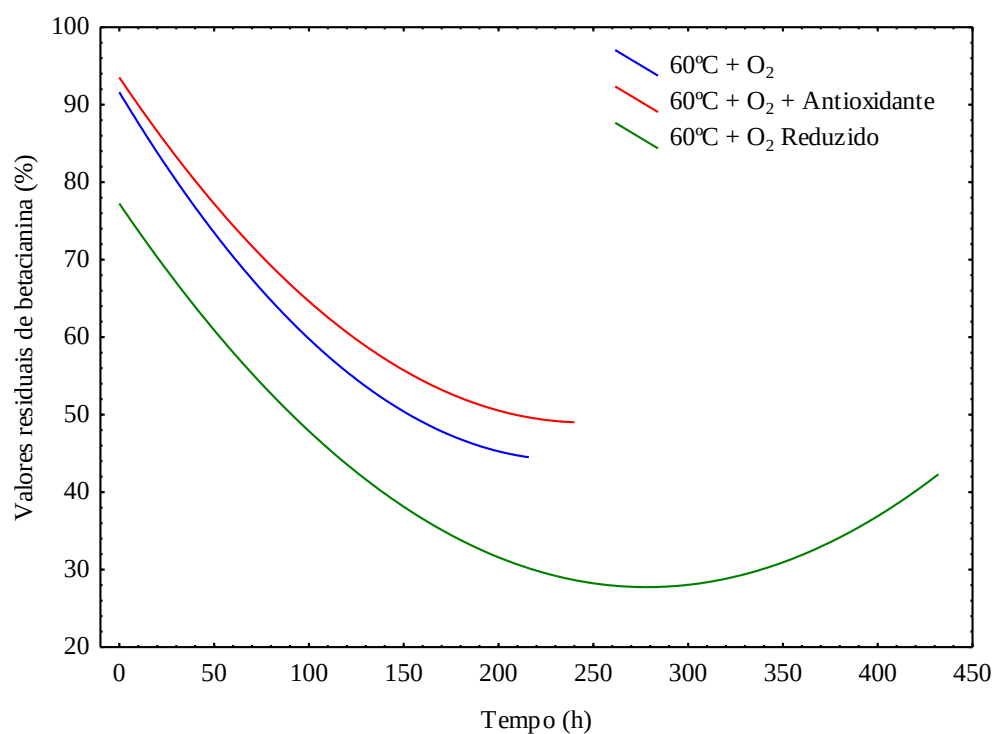


Figura 34 - Valores residuais da betacianina em amostras expostas à 60 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

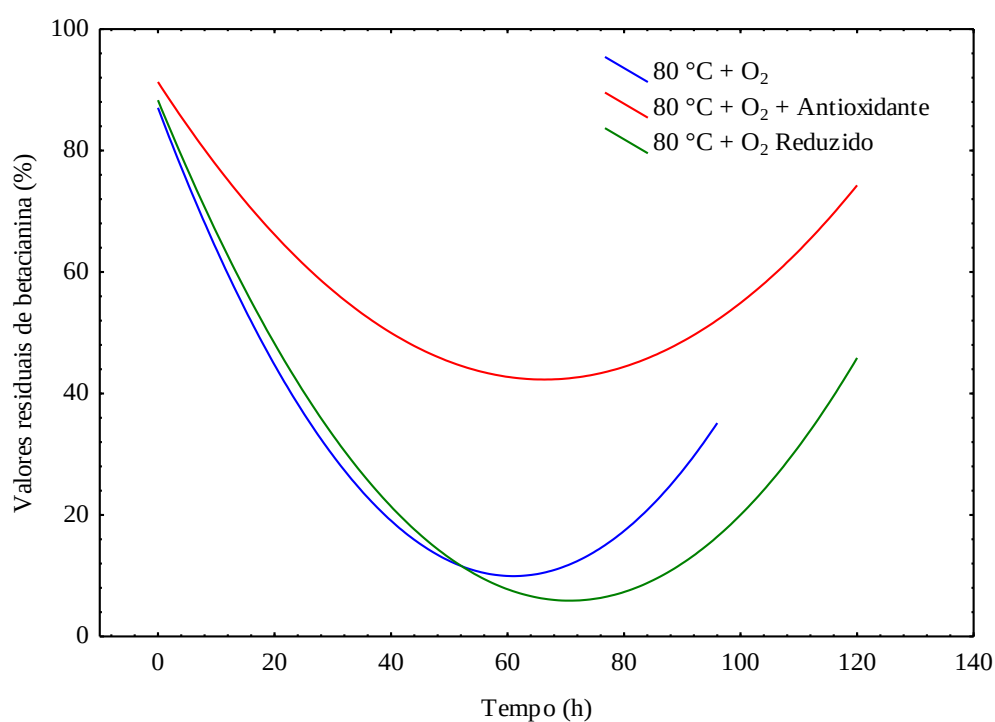


Figura 35 - Valores residuais da betacianina em amostras expostas à 80 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

Com relação a estabilidade da cor do corante de pitaya de acordo com as Figuras 36, 38, 40 e 42 o ensaio experimental utilizado mostrou que por meio de medidas de parâmetros no sistema CIE $L^*a^*b^*$ pode-se obter resultados significativos da cor do corante. Portanto, a coordenada L^* (luminosidade), mostrou instabilidade em todas as amostras que se diferem pelo tempo de permanência. Todas as amostras expostas a 20 °C permaneceram por 456 h, em 40 °C as amostras com adição de antioxidante e oxigênio reduzido duraram 432 h e as com presença de oxigênio 360 h, em 60 °C as amostras com presença de oxigênio resistiram por 216 h, com adição de antioxidante 240 h e com oxigênio reduzido 432 h e as amostras expostas a 80 °C apresentaram resistência inferior às demais, pois as amostras com presença de oxigênio permaneceram por 96 h e as com oxigênio reduzido e adição de antioxidante 120 h.

A coordenada a^* (coloração vermelha) em relação às amostras expostas a 20 °C apresenta um decréscimo, inferior ao das demais amostras expostas em outras temperaturas, essas são as mais estáveis e todas permaneceram por 456 h, em 40 °C observa-se também um decréscimo em relação à coordenada a^* , as amostras com presença de oxigênio e com adição de antioxidante foram as que apresentaram maior decréscimo e permaneceram por 360 e 432 h, respectivamente. As amostras com oxigênio reduzido foram, nestas condições, as mais estáveis e permaneceram por 432 h. Em 60 °C as amostras com presença de oxigênio duraram por 216 h, com adição de antioxidante por 240 h e com oxigênio reduzido por 432 h e em 80 °C as amostras com presença de oxigênio resistiram por 96 h e com adição de antioxidante e oxigênio reduzido permaneceram por 120 h.

A coordenada b^* (coloração amarela) em todas as amostras apresenta acréscimo, nas amostras expostas a 20 °C pode-se observar maior estabilidade, em relação às outras amostras nas demais temperaturas, permanecendo por 456 h, em 40 °C as amostras com presença de oxigênio permaneceram por 360 h e com adição de antioxidante e com oxigênio reduzido 432 h, respectivamente. Em 60 °C as amostras com presença de oxigênio duraram 216 h, com adição de oxigênio 240 h e com oxigênio reduzido 432 h e em 80 °C as amostras com presença de oxigênio resistiram por 96 h e com adição de antioxidante e com oxigênio reduzido 120 h, respectivamente.

A variação total de cor (ΔE^*), observada nas Figuras 37, 39, 41, 43 mostra que no decorrer do experimento houve oscilações na cor do corante, porém somente nas amostras expostas a 80 °C pode-se observar modificação visível de cor. Portanto, em relação a cor do corante é possível mantê-la até temperaturas de 60 °C. De acordo com GONNET (1998) o ΔE^* mínimo igual a 1 representa um limiar significativo de alterações na coloração visíveis e

perceptíveis em geral, outros autores tais como CASTELLAR, M. R.; OBÓN, J. M.; FERNÁNDEZ-LOPEZ, J. A. (2006) descrevem que um ΔE^* com valor igual a 5 ou maior é necessário para discernir amostras visualmente. Entretanto, no presente trabalho, as diferenças nos parâmetros de cor do corante, determinada instrumentalmente, não foram visualmente perceptíveis mesmo apresentando valores de ΔE^* superiores aos apresentados na literatura. O corante somente apresentou mudança de coloração visível quando exposto a 80 °C. Os resultados referentes as coordenadas colorimétricas estão dispostos em Tabelas no Apêndice B.

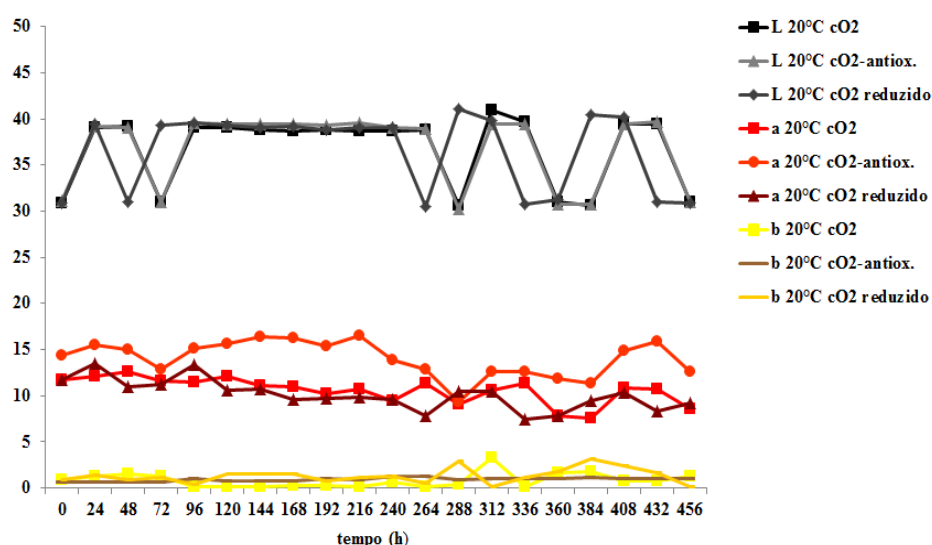


Figura 36 - Colorimetria do corante de pitaya a 20 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

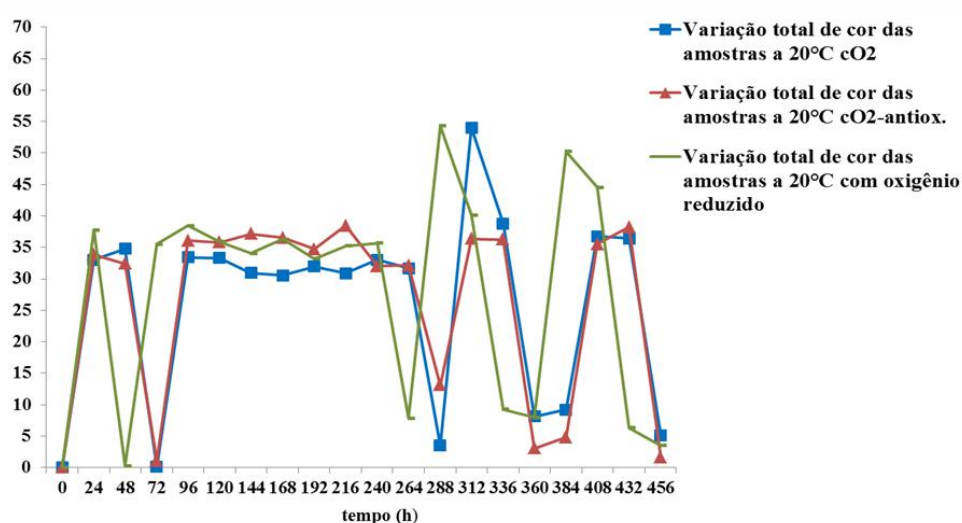


Figura 37 - Variação total de cor (ΔE^*) para a temperatura de 20 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

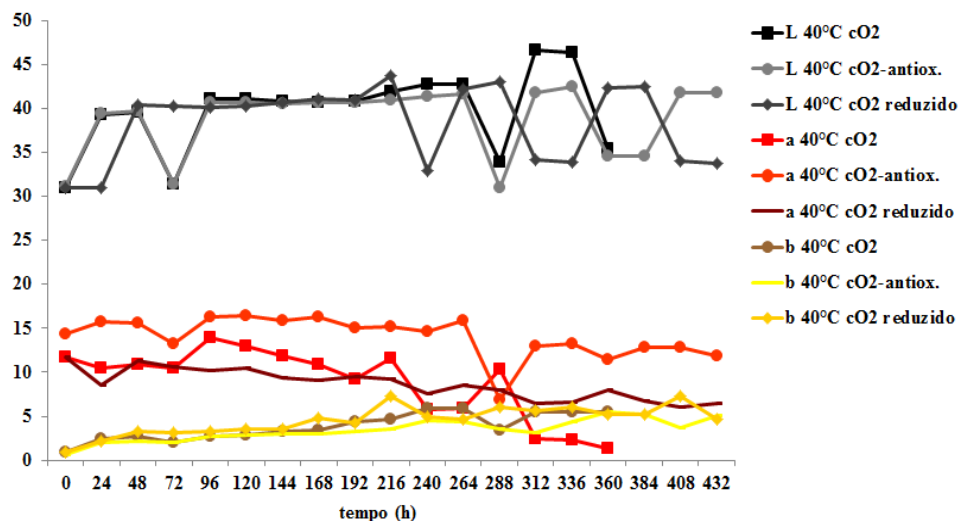


Figura 38 - Colorimetria do corante de pitaya a 40 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

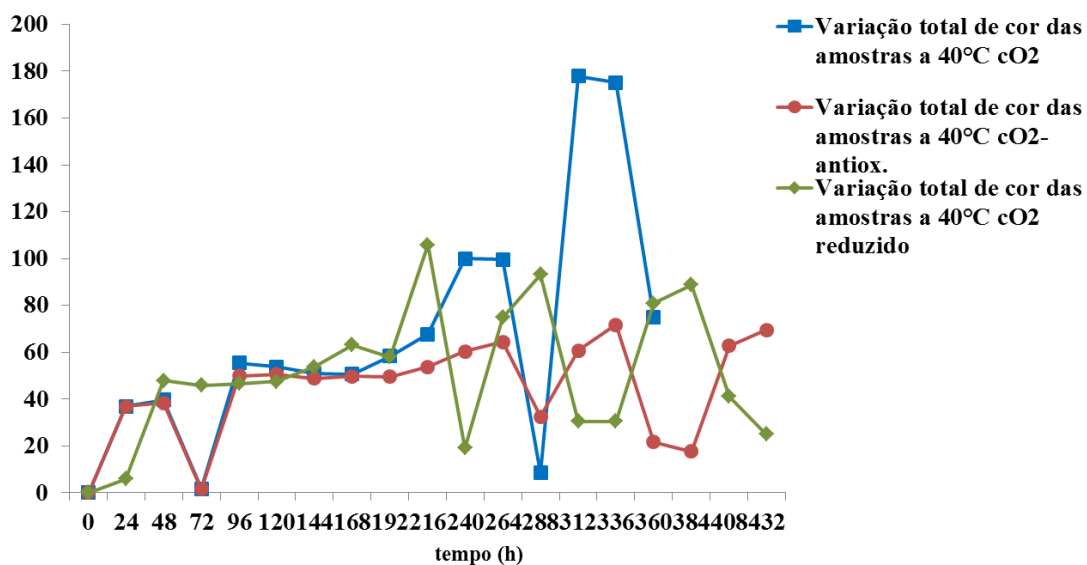


Figura 39 - Variação total de cor (ΔE^*) para a temperatura de 40 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

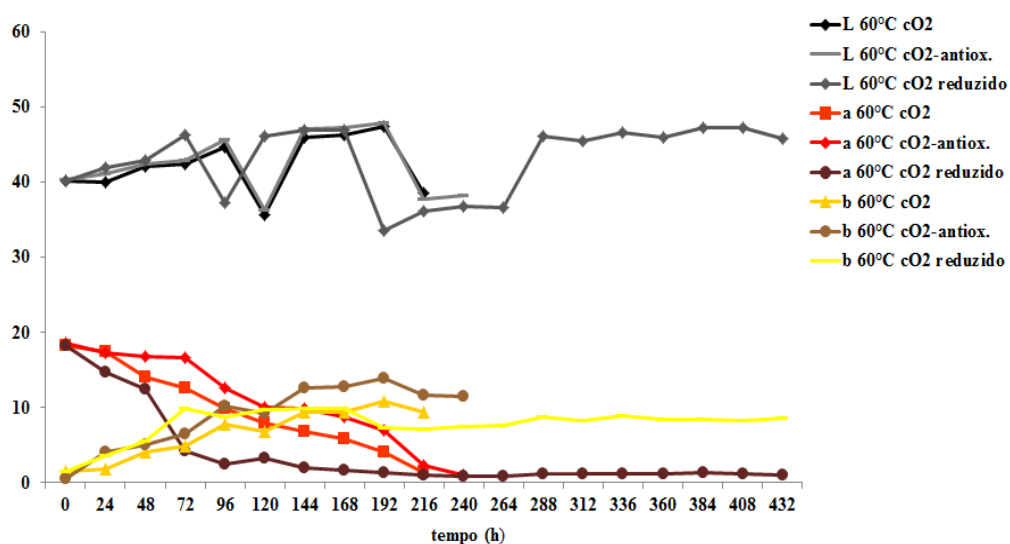


Figura 40 - Colorimetria do corante de pitaya a 60 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

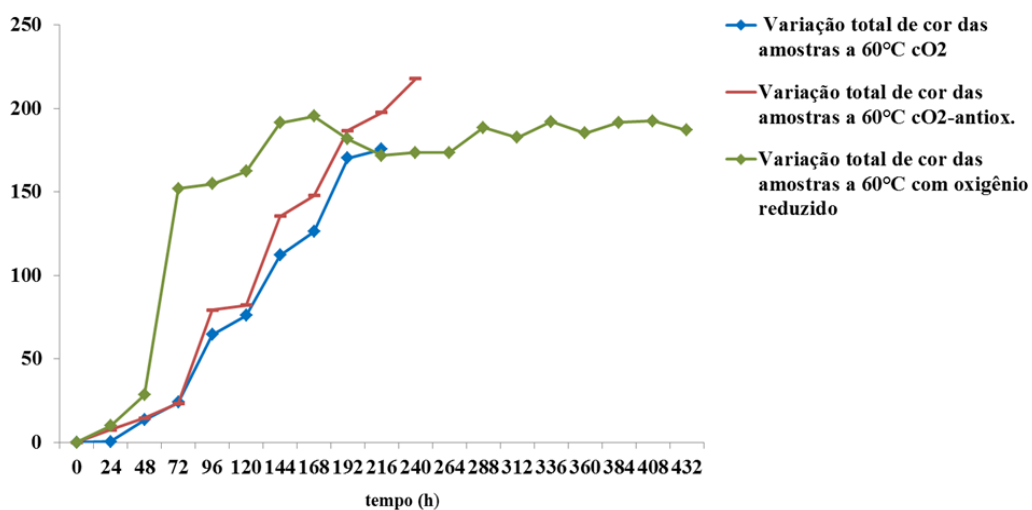


Figura 41 - Variação total de cor (ΔE^*) para a temperatura de 60 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

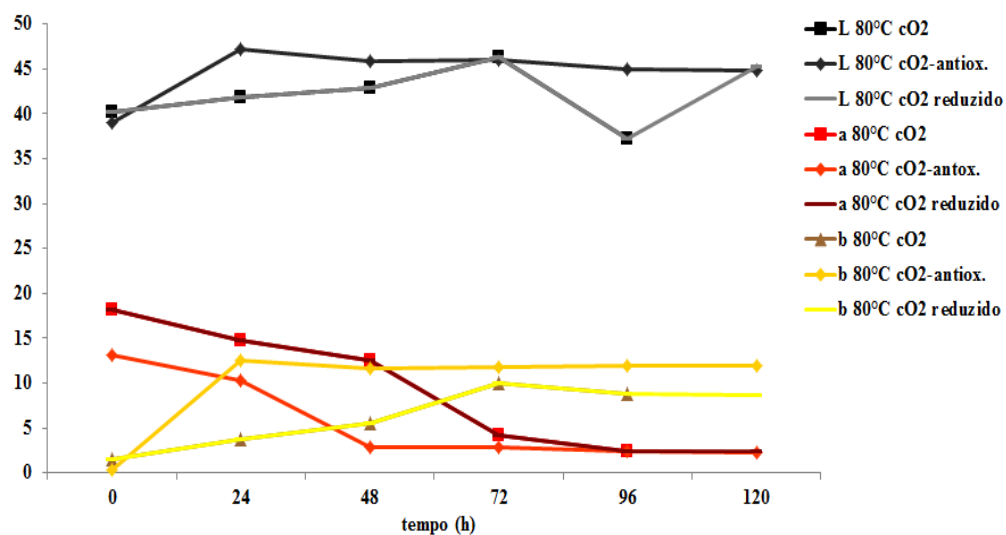


Figura 42 - Colorimetria do corante de pitaya a 80 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

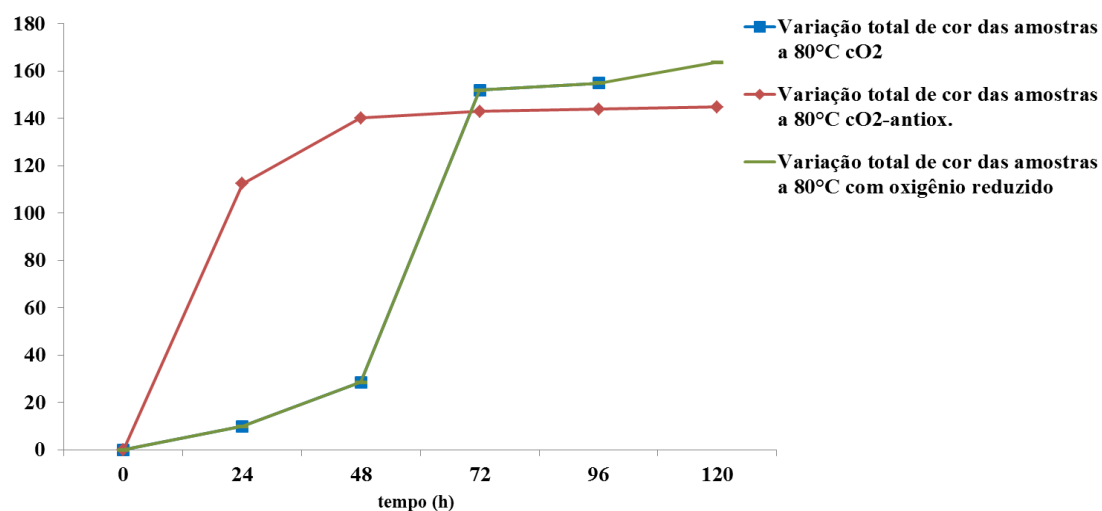


Figura 43 - Variação total de cor (ΔE^*) para a temperatura de 80 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

4.4 - CONCLUSÕES

Após análise dos resultados obtidos neste trabalho, algumas conclusões podem ser sumarizadas.

1. Os equipamentos utilizados para o estudo da estabilidade do corante de pitaya foram adequados e com instrumentação compatível às medições de variáveis de controle de processo;
2. O corante obtido da polpa de pitaya apresenta-se estável em relação à cor somente em temperaturas até 60 °C. Das temperaturas analisadas neste trabalho a de 20 °C mostrou ser a mais adequada para o armazenamento do corante de pitaya, sem que haja mudança significativa na concentração de betacianina e na coloração;
3. A adição de antioxidante nas amostras mostrou resultados promissores na estabilidade da concentração da betacianina e na cor do corante de pitaya;
4. Para o armazenamento nas diferentes temperaturas testadas, todos os dados experimentais se ajustam ao modelo cinético de primeira ordem;
5. As amostras com presença de oxigênio a 80 °C apresentaram menor tempo de meia-vida e as amostras com presença de oxigênio e adição de antioxidante a 20 °C exibiram maior tempo de meia-vida;
6. Com relação aos valores obtidos de Q_{10} o corante de pitaya mostrou-se relativamente estável, não sofrendo variações apreciáveis com a mudança de temperatura.

CAPÍTULO 5

COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO CORANTE DE PITAYA (*HYLOCEREUS COSTARICENCIS*)

O presente trabalho teve como objetivo a determinação das propriedades reológicas da polpa de pitaya (*Hylocereus costaricensis*). A pitaya é uma fruta exótica, cultivada no Brasil, possui sabor levemente doce e também é rica em nutrientes. Por outro lado, por ser um produto perecível possui uma vida útil curta. Entretanto, o consumo da fruta “in natura” e a fabricação de seus derivados desperta interesse de comerciantes e produtores. Em geral, utiliza-se a polpa da fruta, a qual deve ser submetida aos processos de industrialização, tais como bombeamento, agitação, transporte em tubulações, entre outras. Para que cada uma dessas etapas seja economicamente viável, é importante o conhecimento das propriedades físicas e químicas da polpa submetida a tais processos. Dentre essas propriedades, o comportamento reológico ocupa posição de destaque, sendo útil não só como medida de qualidade, mas também em projetos, avaliação e operação dos equipamentos processadores de alimentos tais como as bombas, sistemas de agitação, tubulações, entre outros. A polpa da pitaya na proporção de 1:1 com água destilada, foi analisada em um viscosímetro de cilindros concêntricos, a temperatura de 25 °C e taxa de cisalhamento entre 1-200 s⁻¹. A análise dos dados experimentais de tensão de cisalhamento, taxa de deformação e viscosidade aparente foram feitas utilizando o programa RheoWin. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos reológicos de Ostwald-de-Waele, Mizrahi-Berk, Herschel-Bulkley, Bingham e Casson com o auxílio do programa Statistica® 7.0. Os resultados mostraram que a polpa da pitaya é um fluido não - Newtoniano, com comportamento pseudoplástico, caracterizado pela diminuição da viscosidade aparente com taxa de deformação e também apresentou tixotropia.

Palavras-chave: reologia, pitaya, viscosidade aparente, pseudoplástico, tixotropia.

5.1 - INTRODUÇÃO

Atualmente há uma tendência mundial de consumo de bebidas saudáveis, convenientes e saborosas. O processamento de frutas ainda é um nicho de mercado quando comparado a outros destinos das frutas. Segundo a Associação Nacional de Exportação de Sucos Cítricos, em 2008, o setor de sucos, néctares e refrescos de frutas prontas produziu 103.318 milhões de litros; no ano de 2010, essa produção foi de 111.767 milhões de litros (CITRUSBR, 2010).

Os sucos de frutas, assim como outros produtos derivados de frutas (néctar, polpas concentradas, sorvete), são sistemas bifásicos, compostos por partículas sólidas dispersas em um meio aquoso. Durante seu processamento, estes sistemas alimentares são expostos a vários tipos de tensão, provocada pelo escoamento através de tubulações, bombas, trocadores de calor, misturadores, filtros, entre outros equipamentos de processamento. Estudos demonstram que as condições de processamento têm efeito decisivo na microestrutura e nas propriedades reológicas de sistemas alimentares líquidos (ALVAREZ et al., 2004; AUGUSTO et al., 2012). A maioria de alimentos fluidos derivados de frutas apresenta comportamento pseudoplástico e tixotrópico. Na maioria dos casos, estes comportamentos não - Newtonianos podem ser atribuídos à presença de substâncias de alto peso molecular em solução e/ou aos sólidos dispersos na fase líquida (SATO e CUNHA, 2007).

A pitaya (*Hylocereus costaricensis*) é um fruto cultivado no Brasil que possui de 15 a 22 cm de comprimento (diâmetro longitudinal e vertical) e massa de 300 a 800 g, é alongado e coberto por escamas grandes e longas, vermelhas e verdes na ponta. Tem polpa de cor róseo-avermelhada, com pequenas sementes pretas, a textura da polpa é agradável e tem um gosto agradável (LE BELLEC; VAILLANT; IMBERT, 2006). Pode ser consumida ao natural, mas a polpa congelada pode ser utilizada para fazer sorvetes, iogurtes, geleias, conservas, compotas, sucos, doces e bolos (CRANE; BALERNI, 2005). Na polpa e na casca dos frutos das espécies de *Hylocereus* podem ser encontradas betacianinas (STINTZING; SCHIEBER; CARLE, 2002), pigmentos vegetais avermelhados também presentes na beterraba, que atuam na proteção das células contra agentes cancerígenos e são importantes substâncias antioxidantes.

Fluidos em processamento ou na sua forma final de comercialização, como suspensões ou emulsões, geralmente mostram variação da viscosidade com o tempo. Se houver um aumento da viscosidade ao longo do tempo para uma mesma taxa de deformação chama-se o fluido de reopético; por outro lado se houver um decréscimo da propriedade com o tempo tem-se um fluido tixotrópico. Estes efeitos podem ou não ser reversíveis, sendo que em alguns

fluidos retornam rapidamente ao valor inicial de viscosidade, outros fluidos não mais retornam a este valor. A dependência da viscosidade com o tempo durante o processamento está associada a variações no comportamento de fluxo devido às alterações físicas e físico-químicas que o produto sofre quando submetido a uma tensão de cisalhamento, modificando sua textura e aparência final.

Para a fabricação de produtos que utilizam polpa de frutas e para definição dos processos é indispensável o conhecimento das suas propriedades físicas e químicas. Dentre essas propriedades o comportamento reológico ocupa posição de grande destaque (VIDAL et al., 2000). Por meio desses dados que a indústria apresenta a possibilidade, respeitando as características individuais de cada fruta, de desenvolver tecnologias e aumentar o padrão de qualidade dos seus produtos.

O conhecimento das propriedades reológicas dos fluidos torna-se necessário para uma série de aplicações como: controle de qualidade, conhecimento da estrutura física e, principalmente, controle e dimensionamento de processos industriais (MOURA et al., 2005).

De acordo com Vidal e Gasparetto (2000) apesar do comportamento reológico ocupar posição de grande destaque, há escassez de dados sobre propriedades reológicas de sucos, polpas e misturas de frutas brasileiras. Frente ao exposto, este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar o comportamento reológico da polpa da pitaya na proporção de 1:1 com água destilada a uma temperatura constante de 25 °C.

5.2 - MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1 - Material

Foram obtidos 17 frutos da pitaya em uma feira livre na cidade metropolitana de Belém/PA, pertencentes a espécie *Hylocereus costaricensis*, cada fruto possuía, em média, 300 g. A obtenção desses frutos ocorreu no período de agosto de 2013.

5.2.2 - Métodos

5.2.2.1 - Pré-processamento

O pré-processamento realizado está descrito na página 41.

5.2.2.2 - Preparação da polpa de pitaya

A polpa da pitaya foi preparada de acordo com a metodologia descrita na página 41.

5.2.2.3 - Medidas reológicas

A medida dos parâmetros reológicos foi realizada a temperatura de $25,0 \pm 0,1$ °C utilizando-se um viscosímetro (marca HAAKE, modelo visco tester 6^L), com um sensor acoplado a um computador contendo o software RheoWin. O volume da amostra utilizada em cada ensaio experimental foi cerca de 50 mL. No controle de temperatura foi empregado um banho termostático (marca HAAKE, modelo F3 Fissons). Os parâmetros reológicos avaliados foram a obtenção das curvas de fluxo e a tixotropia.

A avaliação dos parâmetros reológicos foi realizada a partir da construção da curva de fluxo ascendente (aplicação da taxa de cisalhamento de 0 a 200 s^{-1}), patamar de 60s na taxa de cisalhamento de 200 s^{-1} seguida da curva decrescente (taxa de cisalhamento de 200 a 0 s^{-1}).

Os valores de tensão de cisalhamento, taxa de deformação e viscosidade aparente foram ajustados a modelos reológicos independentes do tempo de Ostwald-de-Waele (Lei da Potência), Bingham, Herschel-Bulkley, Mizrahi-Berk e Casson, apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Modelos matemáticos utilizados para avaliar a reologia da polpa de pitaya

Modelos	Equações
Independentes do tempo	
Ostwald-de-Waele	$\tau = K\gamma^n$
Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta_{pl}\gamma$
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K\gamma^n$
Casson	$\tau^{1/2} = K_{oc} + K_c\gamma^{1/2}$
Mizrahi-Berk	$\tau^{1/2} = K_{OM} + K_M\gamma^{n_M}$

K = Índice de consistência (Pa.s^n), n e n_M = Índice de comportamento de fluxo, τ_0 = Tensão de cisalhamento inicial (Pa) τ_0 = Tensão residual de Bingham (Pa), η_{pl} = viscosidade plástica de Bingham, γ = Taxa de deformação (s^{-1}), τ = Tensão de cisalhamento (Pa), K_{oc} = tensão inicial (Pa), K_c = viscosidade plástica de Casson (Pa.s), K_M = índice de consistência ($\text{Pa}^{1/2}\text{s}^n$), K_{OM} = raiz quadrada da tensão inicial de cisalhamento ($\text{Pa}^{1/2}$)

5.2.2.5 - Análise estatística

Os dados experimentais foram analisados com o auxílio do programa Statistica® 7.0. Os critérios utilizados para avaliar o modelo matemático consistiram estão descritos na página 54.

5.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 - Comportamento reológico da polpa

Os dados de tensão de cisalhamento (τ), taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) e viscosidade aparente (η_{ap}), referentes a curva descendente estão dispostos na Tabela 20.

Tabela 20 - Resultados de tensão de cisalhamento (τ), taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) e viscosidade aparente (η_{ap}), referentes a curva descendente do estudo reológico da polpa de pitaya

τ (Pa)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η_{ap} (cP)
24,30	200,00	120,94
17,38	100,00	173,26
14,24	60,00	237,46
13,34	50,00	265,91
11,13	30,00	370,80
10,46	20,00	523,53
9,13	12,00	761,11
9,11	10,00	908,97
8,64	6,00	1440,65
8,66	5,00	1730,97
8,64	4,00	2160,00
8,12	3,00	2707,50
8,04	2,50	3220,00
8,03	2,00	4016,25
7,75	1,50	5167,35
7,32	1,00	7320,00

Os parâmetros obtidos com o ajuste dos dados experimentais aos modelos matemáticos independentes do tempo estão dispostos na Tabela 21.

Tabela 21 - Modelos matemáticos independentes do tempo utilizados para analisar o comportamento reológico da polpa de pitaya

Modelo	T (°C)	Parâmetros			Estatísticas		
					R ²	DMR (%)	Distribuição de resíduos
Ostwald-de-Waele	25	K		n	0,88	0,72	Tendencioso
		5,70		0,24			
Herschel-Bulkley	25	τ_0	K	n	0,99	0,09	Aleatório
		7,51	0,28	0,77			
Casson	25	K_{oc}		K_c	0,95	0,41	Tendencioso
		2,93		0,02			
Mizrahi-Berk	25	K_{OM}	K_M	n_M	0,99	0,10	Aleatório
		2,69	0,08	0,62			
Bingham	25	τ_0		η_{pl}	0,98	0,26	Tendencioso
		8,24		0,08			

Entre os modelos independentes do tempo o que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Herschel-Bulkley por apresentar excelente coeficiente de determinação, menor valor de desvio relativo médio e distribuição de resíduos aleatória. O resultado obtido para o parâmetro n (índice de comportamento do escoamento do fluido) indica se tratar de um fluido pseudoplástico ($n < 1$). Este modelo possui vasta aplicação em cálculos de projeto na área de alimentos, sendo muito utilizado em estudos referentes a polpas de frutas como os realizados por Haminiuk (2006), Sato (2007), Guedes (2010), Oliveira (2011), Bezerra (2013) e Lopes (2013).

Os modelos de Ostwald-de-Waele, Bingham, Casson e Mizrahi-Berk, apresentaram valores mais altos de resíduos e distribuição de resíduos com comportamento sistemático, ou seja, os resíduos não são independentes dos valores preditos. Esse comportamento impossibilita a utilização desses modelos para representar adequadamente o perfil da reologia da polpa de pitaya. Tais modelos também apresentaram menor coeficiente de determinação (R^2), e desvio relativo médio (DMR) maiores que os demais.

Na Figura 44, pode ser visualizado o comportamento reológico da polpa de pitaya, onde estão graficados os valores da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação com ajuste pelo modelo de Herschel-Bulkley. Observa-se que a curva descendente não apresentou uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação.

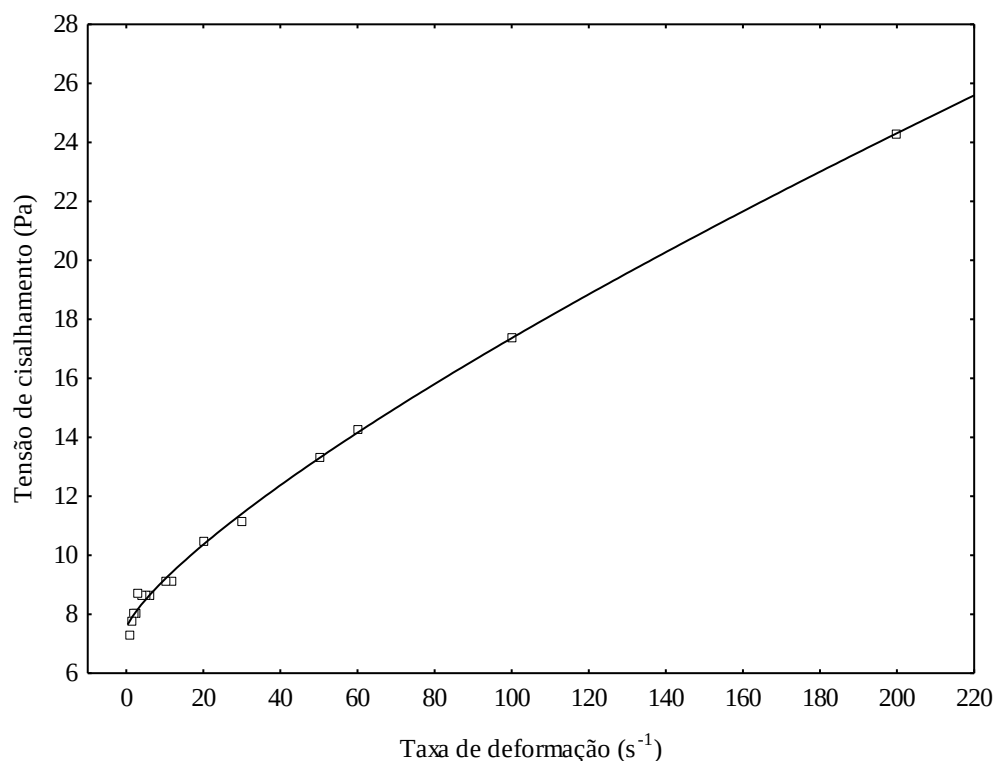


Figura 44 - Relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação da polpa de pitaya com ajuste pelo modelo de Herschel-Bulkley

A qualidade do modelo de Herschel-Bulkley pode ser avaliada por meio de uma análise de resíduos, que corresponde à quantificação de sua faixa ou amplitude e de sua distribuição em torno dos valores preditos e/ou observados. Verifica-se que os resíduos são relativamente baixos e situam-se na faixa de -0,47 a 0,55 (Tabela 22). Sua distribuição em torno do zero não apresenta comportamento tendencioso ou sistemático (Figura 45), indicando que os resíduos são independentes, condição a ser cumprida segundo os pressupostos da estatística paramétrica. A Figura 46 representa o teste de normalidade dos resíduos, feito com auxílio do aplicativo MINITAB, e indica que os resíduos seguem uma distribuição de probabilidade normal, conforme os dados dispostos na Tabela 23.

Tabela 22 -Faixa de resíduos

Observados	Preditos	Resíduos
24,30	24,31	-0,01
17,38	17,36	0,02
14,24	14,16	0,08
13,34	13,28	0,06
11,13	11,41	-0,28
10,46	10,36	0,10
9,13	9,43	-0,30
9,11	9,18	-0,07
8,64	8,64	0,00
8,66	8,49	0,17
8,64	8,33	0,31
8,72	8,17	0,55
8,04	8,08	-0,04
8,03	7,99	0,04
7,75	7,90	-0,15
7,32	7,79	-0,47

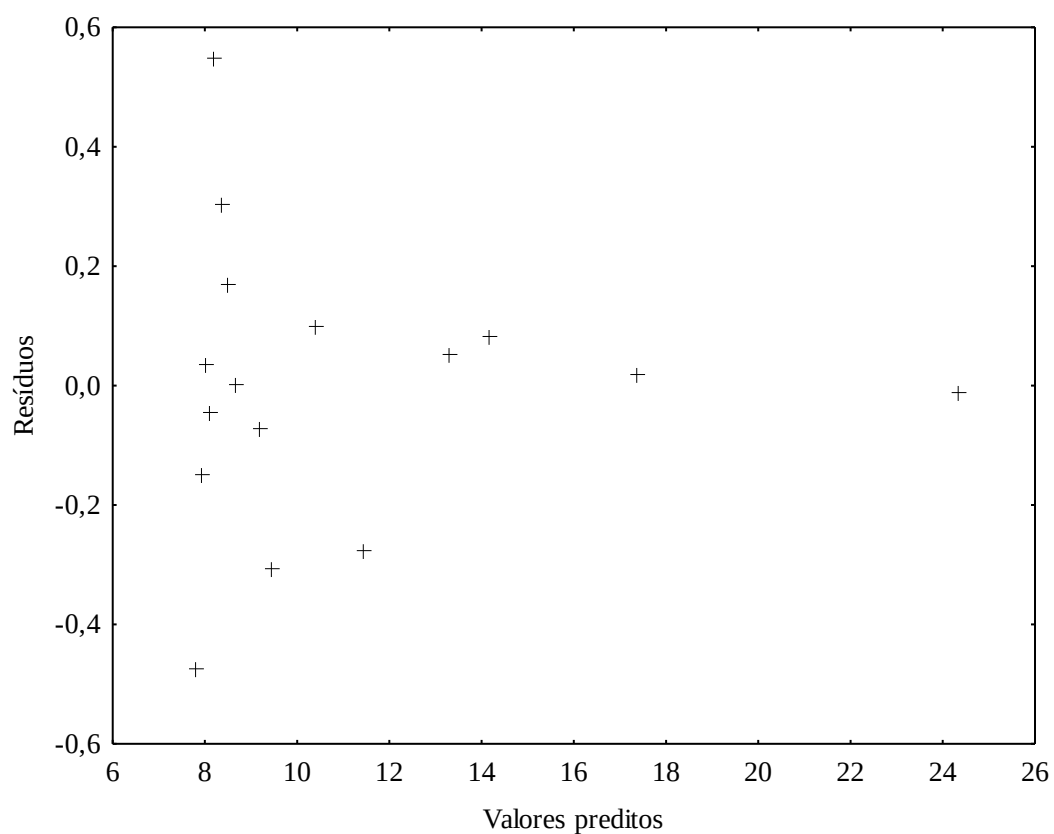


Figura 45 - Distribuição de Resíduos

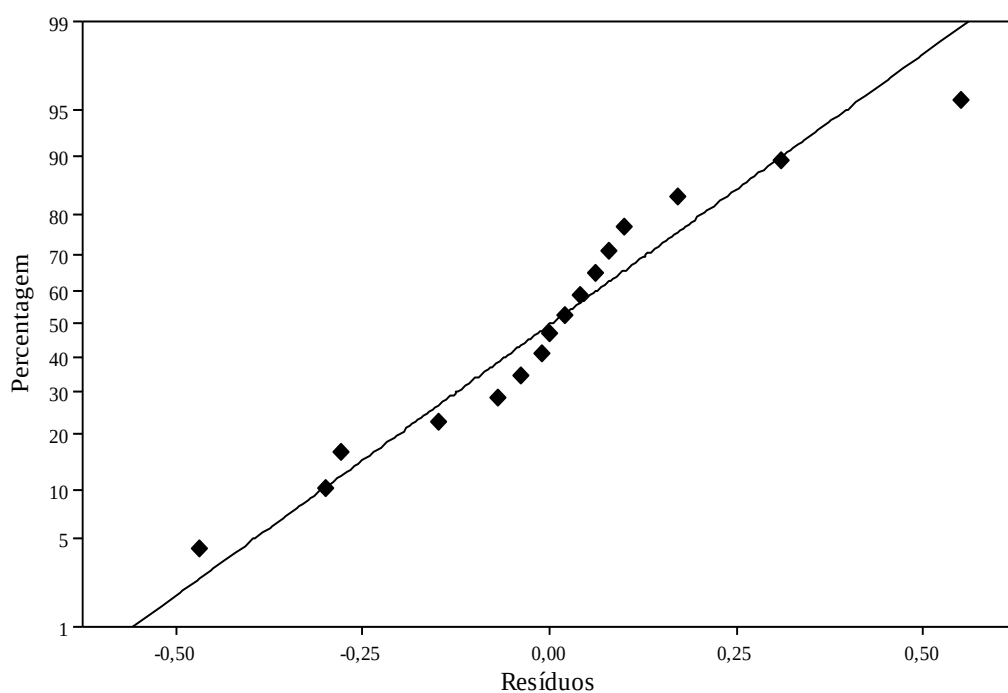


Figura 46 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos

Tabela 23 - Parâmetros da análise do gráfico de probabilidade normal dos resíduos

Parâmetros	
Média	0,001
Desvio padrão	0,240
N	16
KS	0,152
Valor de p	> 0,15

N - Número de dados experimentais; KS - Parâmetro de Kolmogorov -Smirnov

Na Figura 47 observa-se a histerese, ou seja, a não sobreposição das curvas de fluxo ascendente e descendente, ilustrando o comportamento tixotrópico da polpa de pitaya, onde a viscosidade aparente diminui com o tempo de aplicação de um gradiente de velocidade constante. A tixotropia calculada com a área da histerese foi 270,35Pa/s.

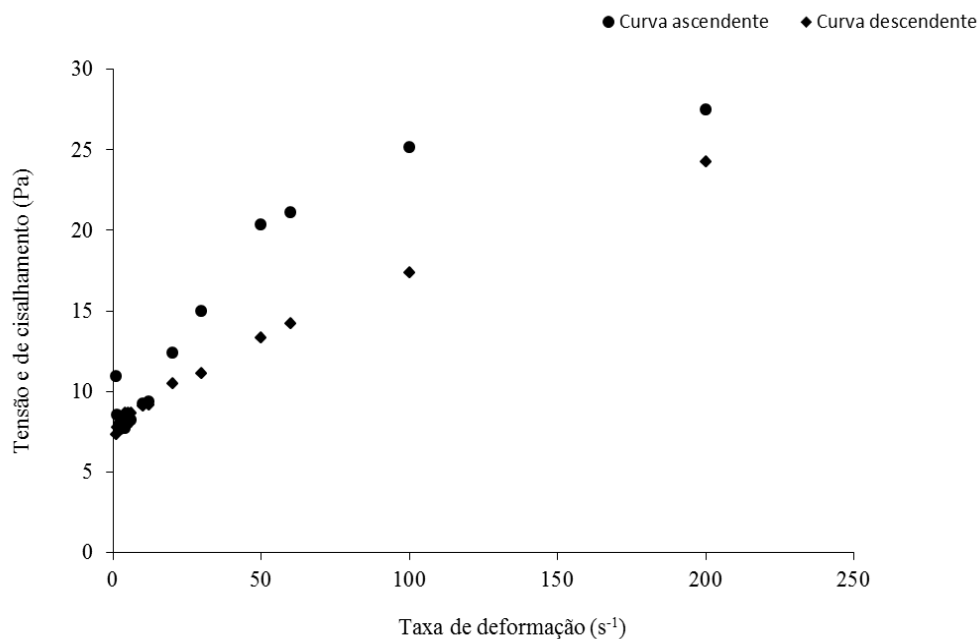


Figura 47 - Histerese para a análise reológica da polpa de pitaya

5.4 - CONCLUSÕES

Após análise dos resultados obtidos neste trabalho, algumas conclusões podem ser sumarizadas.

1. A polpa de pitaya na proporção de 1:1 com água destilada apresentou comportamento de fluido não-Newtoniano com características pseudoplásticas;
2. O teor de sólidos solúveis presentes na polpa da pitaya proporciona um aumento do valor da viscosidade aparente do produto;
3. O modelo reológico de Herschel-Bulkley foi o que melhor se ajustou as curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação.

CAPÍTULO 6

HIGROSCOPICIDADE DO CORANTE DE PITAYA (*HYLOCEREUS COSTARICENSIS*) EM PÓ E EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MALTODEXTRINA

Neste trabalho estuda-se o comportamento higroscópico do corante de pitaya liofilizado. A pitaya é um fruto nutritivo com baixo valor calórico e alto poder antioxidante devido às betalainas, pigmentos nitrogenados e hidrossolúveis semelhantes ao grupo das antocianinas e flavonóides, com estruturas químicas diferentes. Os experimentos foram realizados adicionando maltodextrina no corante de pitaya nas proporções de 10, 20, 30, 40, 50 e 100%, visando aumentar a quantidade de sólidos no corante e analisando-se também o corante puro. Realizou-se o processo de branqueamento em todas as amostras e, em seguida, foi realizada a liofilização por 72 horas das amostras do corante, aumentando, assim, a sua estabilidade por meio da redução da atividade de água, de modo a minimizar reações químicas enzimáticas que ocorrem durante a armazenagem do material, contribuindo para o acréscimo da vida útil do produto. Portanto, o objetivo deste trabalho é analisar o comportamento higroscópico da pitaya por meio da construção de isothermas de adsorção e dessorção de umidade a 25 °C em diferentes concentrações de maltodextrina. Foi avaliada a aplicabilidade de modelos matemáticos na predição das isothermas do produto. As isothermas obtidas foram sigmoidais e classificadas como do tipo II e o modelo de GAB mostrou-se mais apropriado para ser utilizado na predição das isothermas de sorção do produto.

6.1 - INTRODUÇÃO

A pitaya (*Hylocereus costaricensis*) assim como a beterraba vermelha (*Beta vulgaris* L.) é conhecida por possuir compostos nitrogenados chamados de betalaínas, os quais são classificados em betacianinas, que conferem cor vermelho-violeta e as betaxantinas, um corante amarelo-laranja também presente em ambas as frutas, porém em menor proporção que as betacianinas. Devido a isso, as betalaínas podem ser empregadas como corante natural em alimentos, cosméticos, fármacos entre outros produtos (DRUNKLER, 2004). Além dessa função de corante que as betalaínas apresentam, elas têm a função de antioxidantes naturais.

Dessa forma, é um produto de grande aceitação nos mercados consumidores, despertando assim o interesse de produtores e indústrias, em especial a indústria alimentícia, onde são usados pigmentos naturais como as antocianinas, cúrcuma, licopeno, caramelo, páprica, entre outros (STINTZING et al., 2004; MOHAMMER; STINTZING; CARLE, 2005; JUNQUEIRA et al., 2007).

Entretanto, por ser um material orgânico processado, inicialmente, no estado líquido, necessita estar com teor de umidade reduzido, em níveis geralmente muito abaixo dos quais seria obtido em processos de eliminação de água, não incluídos no conceito de secagem. Esses produtos incluem os polímeros, alimentos, fármacos, produtos agrícolas, corantes e vários outros produtos químicos, orgânicos e inorgânicos. Para evitar a degradação de um material orgânico, causada pelo ataque de micro-organismos, é realizada a secagem desse material em níveis de umidade que sejam adequados para um armazenamento seguro. O valor ótimo de umidade de um material é definido pela análise do comportamento higroscópico, utilizando curvas de sorção. Essas curvas relacionam valores de umidade de equilíbrio e umidade relativa do ar ambiente ou atividade de água, a um dado valor de temperatura.

As isotermas de adsorção e dessorção e a consequente avaliação do comportamento higroscópico de materiais orgânicos, são empregadas para definir processos de beneficiamento e de controle como a secagem, o armazenamento e o tipo de embalagem a ser utilizado (PICELLI et al., 2010).

A medida de propriedades físicas dos pós é importante porque estas afetam intrinsecamente seu comportamento durante o armazenamento, manuseio e processamento. A isoterma de adsorção de umidade ilustra a capacidade de um pó para absorver água quando colocado em determinadas condições atmosféricas e de temperatura. A presença da água em um pó pode afetar significativamente suas propriedades de fluidez e consistência.

Para muitos produtos em pó existe um valor da umidade relativa (umidade relativa crítica) em uma dada temperatura, acima da qual o pó endurecerá e esta é, geralmente, muito prejudicial à sua fluidez. Nas amostras em pó a qualidade e a vida útil têm forte dependência com o seu teor de água, que exerce influência sobre a palatabilidade, digestibilidade, estrutura física e manuseio. Praticamente, todos os processos deteriorativos que ocorrem com os produtos perecíveis, especialmente alimentos, também são influenciados pela concentração e mobilidade da água presente (ALEXANDRE et al., 2007).

Devido a carência de pesquisas na área de análise higroscópica do corante de pitaya em pó, o objetivo deste trabalho foi determinar experimentalmente as isotermas de adsorção e dessorção de umidade do corante de pitaya em pó em diferentes concentrações de maltodextrina na temperatura de 25 °C e ajustar os dados experimentais a modelos matemáticos encontrados na literatura.

6.2 - MATERIAL E MÉTODOS

6.2.1 - Material

O material utilizado neste trabalho está descrito na página 94.

6.2.2 - Métodos

6.2.2.1 - Pré-processamento

O pré-processamento realizado está descrito na página 41.

6.2.2.2 - Preparação das amostras

Nas amostras líquidas nas concentrações de 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 100% de maltodextrina e 100% de corante, realizou-se primeiramente o processo de branqueamento com aquecimento por 2 minutos. Em seguida as amostras foram separadas em recipientes de polietileno semelhantes a placas de petri e colocadas em freezer a -18 °C por 48 h. Posteriormente, foram inseridas em liofilizador (marca Christ, modelo Alpha 1-4) por 48 h para obtenção do corante em pó. Por fim, foram realizadas análises de umidade, granulometria e atividade de água. O uso de maltodextrina dá-se devido apresentar alta

solubilidade em água, pouca higroscopicidade, preço acessível, fácil disponibilidade e boa relação entre custo e eficácia (KHA et al., 2010). Relata-se que é capaz de proteger os componentes sensíveis dos alimentos como sabor, cor e compostos bioativos e contra as condições desfavoráveis (FERRARI et al., 2012a).

6.2.2.3 - Caracterização física e físico-química das amostras do corante de pitaya em pó

Diâmetro médio: a metodologia adotada para avaliar o diâmetro médio das amostras de pitaya em pó foi a das peneiras padronizadas, utilizando-se o agitador de peneiras (marca Produtest, modelo). As peneiras utilizadas nestes experimentos foram do tipo Tyler/mesh: 28, 35, 42, 65, 80 e 115 todas do mesmo fabricante, Petrodidática Indústria e Comércio Ltda. O diâmetro médio foi calculado com a definição de Sauter, mostrado na Equação 26.

$$\bar{d}_p = \frac{1}{\sum_i^n \frac{x_i}{d_i}} \quad (26)$$

Umidade inicial: o método utilizado foi o de secagem em estufa (105 °C), baseado na remoção da água por aquecimento. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio, com massas previamente determinadas, ficando em estufa até a secagem. 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).

Atividade de água: para a determinação da atividade de água foi utilizado o equipamento AQUALAB e posteriormente foi obtida umidade de equilíbrio por meio da Equação 27:

$$X_{eq} = \frac{M_{água}}{M_s} \cdot 100 \quad (27)$$

onde:

X_{eq} - umidade de equilíbrio (% bs)

$M_{água}$ - massa de água adsorvida da amostra (g)

M_s - massa seca da amostra (g)

6.2.2.4 - Higroscopicidade do corante em pó de pitaya

Foram determinadas isotermas de adsorção e dessorção de umidade para as amostras de corante de pitaya nas concentrações de 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 100% de maltodextrina e 100% de corante na temperatura de 25 °C. O método utilizado para a determinação da umidade relativa de equilíbrio permite a medição de uma grande quantidade de dados em um pequeno intervalo de tempo, utilizando o equipamento AQUALAB. As leituras são efetuadas após alcançar o equilíbrio de transferência de calor e massa, entre o ar ambiente do equipamento e a amostra neste contida, sendo este equilíbrio identificado através de sensores no equipamento, que disparam um sinal sonoro no momento em que a leitura deve ser efetuada. Esta metodologia experimental também foi utilizada por Waughon (2006); Francisco, Usberti e Toneli (2007); Silva (2009) entre outros, para avaliar o comportamento higroscópico de produtos biológicos.

Ao iniciar os experimentos foi pesado $1 \pm 0,05\text{g}$ de amostra em frascos de polietileno apropriados ao equipamento, e colocadas em estufa a vácuo (marca Fanem, modelo 099 EV) a 70 °C e 650 mmHg, por 24h, para remoção da umidade da amostra, de modo a alcançar valores de atividade de água em torno de 0,2 a 0,3. Em seguida, foi colocado um dessecador, contendo água no lugar de sílica gel, em estufa incubadora para DBO (demanda bioquímica de oxigênio) da marca Quimis, modelo 315 D16, com precisão de $\pm 0,3$ °C e faixa de trabalho de 0 a 50 °C, estabilizada na temperatura de trabalho de 25 °C.

Após 24h, as amostras foram retiradas da estufa à vácuo e transferidas ao dessecador, que permaneceu, neste intervalo de tempo, na estufa incubadora para alcançar a temperatura desejada. Em seguida, estas amostras foram colocadas, uma de cada vez, no equipamento (AQUALAB), para realizar as leituras de temperatura e atividade de água (aw), que variaram na faixa de 0,1 a 0,9 e temperatura de 25 °C. Na sequência as amostras foram pesadas em balança analítica. Dessa maneira, foi possível a construção da isoterma de adsorção. Após as amostras alcançarem os valores de aw próximos 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 aw até próximos de 0,1, temperaturas e suas respectivas massas. O processo completo (adsorção e dessorção) foi conduzido em 8 dias.

As etapas de pré-processamento e da análise higroscópica podem ser visualizadas no fluxograma mostrado na Figura 48.

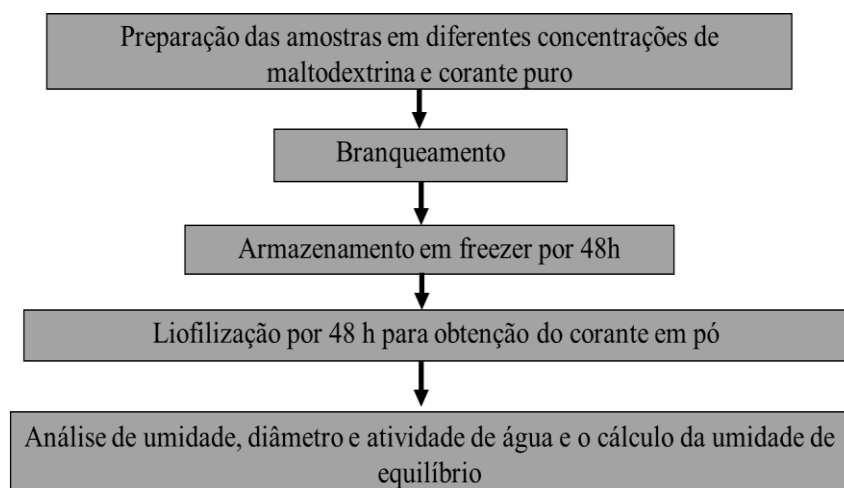


Figura 48 - Fluxograma com as etapas de pré-processamento e análise higroscópica do corante de pitaya em pó

6.2.2.5 - Análise dos dados experimentais de sorção de umidade

Diversos modelos teóricos, semi-empíricos e empíricos têm sido propostos para expressar o teor de umidade de equilíbrio com a atividade de água de diversos produtos. Analisando-se alguns trabalhos publicados, conclui-se que, de um modo geral, nenhum modelo teórico desenvolvido é capaz de prever exatamente o teor de umidade de equilíbrio dos produtos em todas as faixas de temperatura e umidade relativa.

Os dados experimentais das isotermas de sorção (adsorção e dessorção) das amostras do corante de pitaya foram avaliados por meio da relação entre o conteúdo de umidade de equilíbrio e umidade relativa de equilíbrio de acordo com os modelos descritos na Tabela 24, e as constantes características determinadas através da técnica de regressão não-linear, utilizando-se o aplicativo Statistica® 7.0 utilizando o método dos mínimos quadrados, via subrotina Quasi-Newton.

Tabela 24 - Modelos matemáticos utilizados para avaliar as isotermas de sorção

Modelo (ano)	Equação
GAB (1981)	$X = X_m C K a_w / [(1 - K a_w) (1 - K a_w + C K a_w)]$
Oswin (1946)	$X = a [a_w / (1 - a_w)]^b$
Peleg (1993)	$X = m_1 a_w^{n_1} + m_2 a_w^{n_2}$
Caurie (1970)	$X = \exp(a + b a_w)$

O parâmetro X denota o conteúdo de umidade de equilíbrio em base seca, a_w a atividade de água; a , b e C , m_1 , m_2 , n_1 , n_2 são coeficientes que dependem do produto e das condições do ar; no modelo de GAB o X_m representa o conteúdo de umidade correspondente à saturação de todos os sítios primários por uma molécula de água, normalmente denominada monocamada na teoria BET e K o fator de correção para multicamada molecular.

Os critérios usados para se avaliar a excelência do ajuste dos dados experimentais ao modelo são descritos na página 52.

6.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tem-se nas Tabelas 25 e 26 os dados do teor de umidade inicial, diâmetro das partículas, da atividade de água e da umidade de equilíbrio das amostras de corante de pitaya em pó em diferentes concentrações, na temperatura de 25 °C, para o processo de adsorção e dessorção.

Verifica-se que em ambos os processos utilizando uma temperatura constante a atividade de água e a umidade de equilíbrio se comportam de forma linear. Este comportamento é similar ao reportado por Parket et al. (2001) ao estudarem o comportamento da umidade de equilíbrio em pêra desidratada, em função da atividade de água.

Constata-se que as umidades de equilíbrio máximas atingidas nas diferentes concentrações variaram entre 6,49% e 92,68% b.s., para a adsorção e entre 6,50% e 84,93% b.s. para a dessorção. Logo, o corante de pitaya em pó é um produto muito higroscópico necessitando de embalagem impermeável quando submetida ao armazenamento nestas concentrações e temperatura.

Tabela 25 - Resultados para o teor de umidade inicial (Ui), diâmetros das partículas (dp), atividade de água (aw) e umidade de equilíbrio (Xeq - % bs) durante o processo de adsorção

Proporção (maltodextrina/corante)													
10 %		20 %		30 %		40 %		50 %		100 % de corante		100 % de maltod.	
Ui = 4,40 %		Ui = 4,55 %		Ui = 4,21 %		Ui = 4,43 %		Ui = 4,44 %		Ui = 4,65 %		Ui = 0,66 %	
dp = 0,25 mm		dp = 0,27 mm		dp = 0,29 mm		dp = 0,32 mm		dp = 0,34 mm		dp = 0,35 mm		dp = 0,09 mm	
aw	Xeq	aw	Xeq	aw	Xeq	aw	Xeq	aw	Xeq	aw	Xeq	aw	Xeq
0,33	14,32	0,44	10,42	0,39	14,41	0,46	15,58	0,50	9,72	0,26	6,49	0,50	8,49
0,43	16,15	0,51	12,24	0,48	15,50	0,54	16,69	0,56	11,41	0,35	9,02	0,63	9,28
0,48	17,69	0,53	13,72	0,55	18,39	0,58	18,33	0,60	12,83	0,39	10,53	0,60	9,53
0,52	19,63	0,54	14,68	0,57	20,62	0,59	20,45	0,61	13,71	0,44	11,65	0,59	9,78
0,56	20,67	0,56	15,61	0,58	21,43	0,75	36,91	0,61	14,22	0,46	12,76	0,52	10,47
0,57	21,58	0,58	16,64	0,65	31,22	0,71	35,36	0,62	17,56	0,51	14,48	0,62	11,07
0,59	22,21	0,73	31,58	0,75	38,22	0,81	43,83	0,76	20,55	0,87	64,19	0,89	37,22
0,65	25,27	0,80	40,87	0,72	36,53	0,79	42,57	0,82	36,02	0,86	62,97	0,88	36,13
0,74	38,42	0,77	37,34	0,82	47,84	0,76	40,08	0,80	34,68	0,86	61,96	0,86	35,04
0,74	37,78	0,76	35,79	0,79	43,77	0,94	79,34	0,77	32,72	0,90	85,40	0,92	46,04
0,85	52,00	0,91	70,59	0,76	41,37	0,93	73,59	0,75	31,53	0,90	84,49	0,91	45,55
0,81	47,59	0,91	67,93	0,91	72,35	0,91	70,88	0,74	30,30	0,90	83,53	0,91	44,85
0,78	45,05	0,90	65,40	0,88	65,80	0,90	67,53	0,85	40,92	0,89	82,57	0,91	43,96
0,77	43,69	0,88	62,25	0,88	63,12	0,88	61,98	0,93	69,97	0,95	86,92	0,96	76,16
0,88	72,30	0,86	57,88	0,88	61,60	0,88	59,84	0,92	64,93	0,95	92,68	0,96	74,68

Tabela 26 - Resultados para o teor de umidade inicial (Ui), diâmetros das partículas (dp), atividade de água (aw) e umidade de equilíbrio (Xeq - % bs) durante o processo de dessorção

Proporção (maltodextrina/corante)													
10%		20%		30%		40%		50%		100% de corante		100% de maltod.	
Ui = 4,40 %		Ui = 4,55 %		Ui = 4,21 %		Ui = 4,43 %		Ui = 4,44 %		Ui = 4,65 %		Ui = 0,66 %	
dp = 0,25 mm		dp = 0,27 mm		dp = 0,29 mm		dp = 0,32 mm		dp = 0,34 mm		dp = 0,35mm		dp = 0,09 mm	
aw	Xeq	aw	Xeq	aw	Xeq	aw	Xeq	aw	Xeq	aw	Xeq	aw	Xeq
0,92	84,93	0,92	73,10	0,91	80,32	0,93	75,27	0,94	67,13	0,43	20,49	0,65	25,99
0,91	81,79	0,91	70,03	0,91	73,92	0,92	71,66	0,92	63,76	0,44	20,03	0,60	25,85
0,90	79,16	0,90	67,38	0,90	70,82	0,91	68,37	0,91	60,29	0,44	19,83	0,55	21,67
0,89	76,73	0,89	65,03	0,90	68,21	0,90	65,70	0,90	55,28	0,45	21,04	0,51	20,92
0,87	74,51	0,87	62,27	0,90	66,11	0,89	63,33	0,89	53,24	0,33	13,21	0,49	20,46
0,88	72,28	0,87	58,90	0,88	63,51	0,88	58,90	0,88	50,69	0,41	13,46	0,42	15,27
0,85	66,82	0,85	56,45	0,85	59,70	0,85	55,20	0,84	44,26	0,30	10,89	0,40	13,25
0,75	56,59	0,84	53,39	0,79	53,25	0,84	53,04	0,80	40,85	0,37	11,04	0,30	12,27
0,70	46,89	0,76	42,67	0,73	44,26	0,70	40,37	0,72	35,27	0,38	11,14	0,35	11,76
0,60	39,13	0,67	33,59	0,69	41,37	0,65	35,99	0,69	28,75	0,26	10,59	0,16	6,91
0,56	31,41	0,62	30,20	0,60	30,53	0,58	28,44	0,58	20,32	-	-	0,19	6,59
0,55	29,74	0,56	24,45	0,57	28,56	0,58	27,77	0,57	19,65	-	-	0,23	6,50
0,51	25,27	0,55	23,62	0,55	24,93	0,52	24,79	0,52	16,67	-	-	-	-
0,49	21,40	0,51	20,22	0,52	21,93	0,52	21,96	0,51	12,30	-	-	-	-
0,42	20,66	0,50	16,78	0,50	21,93	0,51	21,75	0,54	13,73	-	-	-	-

Após análise dos valores dos parâmetros estatísticos da qualidade dos ajustes dos dados experimentais aos modelos utilizados, verificou-se que o modelo de GAB foi o que melhor ajustou os dados experimentais do teor de umidade de equilíbrio das amostras do corante de pitaya em pó em diferentes concentrações de maltodextrina.

Nas Tabelas 27 e 28 são sumarizados os parâmetros do modelo de GAB, obtidos para os processos de adsorção e dessorção, respectivamente, para a temperatura de 25 °C, bem como seus respectivos valores dos coeficientes de determinação (R^2), desvio médio relativo (DMR), constantes do modelo e a tendência da distribuição dos resíduos (diferença entre o valor observado experimentalmente e o valor predito pelo modelo).

Tabela 27 - Estimativa dos parâmetros para o modelo de GAB das amostras de corante de pitaya em pó, obtidos por adsorção

			Parâmetros					
T (°C)	Proporção (maltod./corante)	Modelo	R^2	Xm	K	C	DMR (%)	Distribuição de Resíduos
25	10%	GAB	0,98	11,21	0,96	7,596	0,32	Aleatório
	20%		0,99	61,18	0,76	0,232	0,12	Aleatório
	30%		0,99	17,47	0,87	1,726	0,23	Aleatório
	40%		0,99	25,93	0,81	0,799	0,19	Aleatório
	50%		0,99	13,29	0,91	0,767	0,50	Aleatório
	100% de corante		0,99	24,45	0,67	0,091	0,50	Aleatório
	100% de maltodextrina		0,99	5,67	0,97	2,748	0,27	Aleatório

T = temperatura, R^2 = coeficiente de determinação, Xm = conteúdo de umidade da monocamada, K = fator de correção para multicamada molecular do modelo, C = parâmetro do modelo.

Tabela 28 - Estimativa dos parâmetros para o modelo de GAB das amostras de corante de pitaya em pó, obtidos por dessorção

			Parâmetros					
T (°C)	Proporção (maltod./corante)	Modelo	R^2	Xm	K	C	DMR (%)	Distribuição de Resíduos
25	10%	GAB	0,99	67,81	0,63	0,78	0,22	Aleatório
	20%		0,99	23,60	0,80	1,51	0,14	Aleatório
	30%		0,99	36,90	0,72	1,16	0,26	Aleatório
	40%		0,99	18,32	0,83	4,15	0,19	Aleatório
	50%		0,99	30,26	0,75	0,73	0,31	Aleatório
	100% de corante		0,93	24,86	0,70	2,24	1,01	Aleatório
	100% de maltodextrina		0,97	29,37	0,62	1,86	0,60	Aleatório

T = temperatura, R^2 = coeficiente de determinação, Xm = conteúdo de umidade da monocamada, K = fator de correção para multicamada molecular do modelo, C = parâmetro do modelo.

Com base nos dados obtidos dos modelos utilizados e apresentados no Apendice C, observa-se que o modelo de GAB é o que melhor descreve os processos de adsorção e dessorção das amostras de corante de pitaya em pó na temperatura de 25 °C por apresentar para ambos os processos valores menores que 5% para o desvio médio relativo e distribuição de resíduos aleatória, para todas as amostras utilizadas.

O coeficiente de determinação apresenta-se na faixa de 0,98 a 0,99 para a adsorção e entre 0,93 e 0,99 para a dessorção. Verifica-se também que, para o modelo GAB em ambos os processos, os valores de K, apresentam valores menores que 1,0. Valores de K menores que 1,0 são uma característica de produtos alimentícios, indicando que a isoterma tende a uma assíntota em atividade igual a 1,0 (FERNANDEZ, 1995). Em relação a constante de sorção C do modelo de GAB, que é função das interações entre os sítios ativos do produto e as moléculas de água, observa-se que em todas as concentrações utilizadas os valores de C foram inferiores a 200, estando dentro da faixa comumente encontrada na literatura. Vidal et al. (2003) descreveram a impossibilidade de atribuir sentido físico para os valores do parâmetro C do modelo de GAB para os dados experimentais encontrados.

A estimativa dos valores do conteúdo de umidade da monocamada (X_m), pelo modelo GAB, é importante uma vez que a deterioração de produtos alimentícios e/ou vegetais é muito pequena quando os mesmos são armazenados abaixo de X_m . Isso ocorre porque a água é fortemente ligada ao produto abaixo do conteúdo da monocamada e não está envolvida em qualquer reação de deterioração quer como solvente ou como um dos substratos (COSTA, 2010).

Verifica-se com base nos valores estimados do conteúdo de umidade da monocamada, que as amostras de pitaya possuem a mesma ordem de grandeza dos demais valores obtidos para outras variedades de frutas reportados nos estudos de Vieira (2007), indicando o bom desempenho na condução da análise do comportamento higroscópico. As pequenas diferenças observadas entre os valores dos conteúdos de umidade da monocamada, para os diferentes produtos, podem estar relacionadas às características intrínsecas de cada material, temperatura na qual o experimento foi conduzido, metodologia adotada para a obtenção das isotermas de sorção. No apêndice C são apresentados os valores dos parâmetros e as tendências da distribuição dos resíduos para os modelos matemáticos testados no processo de adsorção e dessorção do corante de pitaya em pó em diferentes concentrações de maltodextrina, na temperatura de 25 °C. Os resíduos foram obtidos por meio da diferença entre os valores experimentais e os valores estimados para o modelo.

Os modelos Oswin (1946), Caurie (1970) e Peleg (1993) apresentaram em algumas concentrações distribuição de resíduos não aleatórios (tendenciosos) tanto para a adsorção quanto para dessorção de umidade na faixa de temperatura utilizada. O modelo GAB tem uma base teórica, enquanto os outros modelos são empíricos ou semi-empíricos (ADEBOWALE et. al., 2007) e tem sido utilizado em vários produtos alimentícios e agrícolas apresentando bons resultados, e sua equação representativa é recomendada pelo projeto Europeu COST'90 sobre propriedades físicas de alimentos (FARIA, 1998). Os valores dos parâmetros dos modelos de Oswin, Peleg, e Caurie estão dispostos em Tabelas no Apêndice C.

As Figuras 49 e 50 exibem as isotermas de sorção do corante de pitaya em pó, resultantes do modelo GAB na temperatura de 25 °C, para os processos de adsorção e dessorção, respectivamente. Foi verificado que em atividade de água abaixo de 0,3 a concentração não exerce influência significativa nas umidades de equilíbrio em ambos os processos (adsorção e dessorção). Na adsorção a curva de 10% de maltodextrina se manteve superior as demais no intervalo de a_w entre 0,3 e 0,5. Todavia, a curva de 100% de maltodextrina se manteve abaixo das outras curvas durante todo o experimento. Na dessorção, a curva de 10% de maltodextrina foi superior às demais concentrações durante o intervalo de a_w de 0,4 a 0,9; contudo, a curva de 50% de maltodextrina se manteve inferior as demais durante todo o estudo. Além disso, as isotermas apresentam o formato sigmoidal, correspondente ao tipo II, conforme a teoria BET (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938), indicando a existência de umidade adsorvida em camadas multimoleculares e um acentuado comportamento exponencial das isotermas para todas as concentrações estudadas a partir de valores de a_w 0,6. Este comportamento sugere que a partir desse valor, um pequeno aumento na umidade relativa do ambiente propicia um considerável acréscimo na umidade de equilíbrio das amostras do corante em pó, comprometendo a qualidade do produto nos locais de armazenamento em que UR seja superior a 60%. O cruzamento observado entre as curvas e a progressiva divergência destas com o aumento da atividade de água pode estar relacionada com os efeitos da dissolução de sólidos solúveis presentes na amostra. Este comportamento é devido à atividade de água e às isotermas de sorção ser afetadas pela composição do produto e pela temperatura do sistema, pois, em geral, substâncias ricas em açúcares absorvem mais água a partir de certo valor de a_w do que os produtos ricos em polímeros (amido).

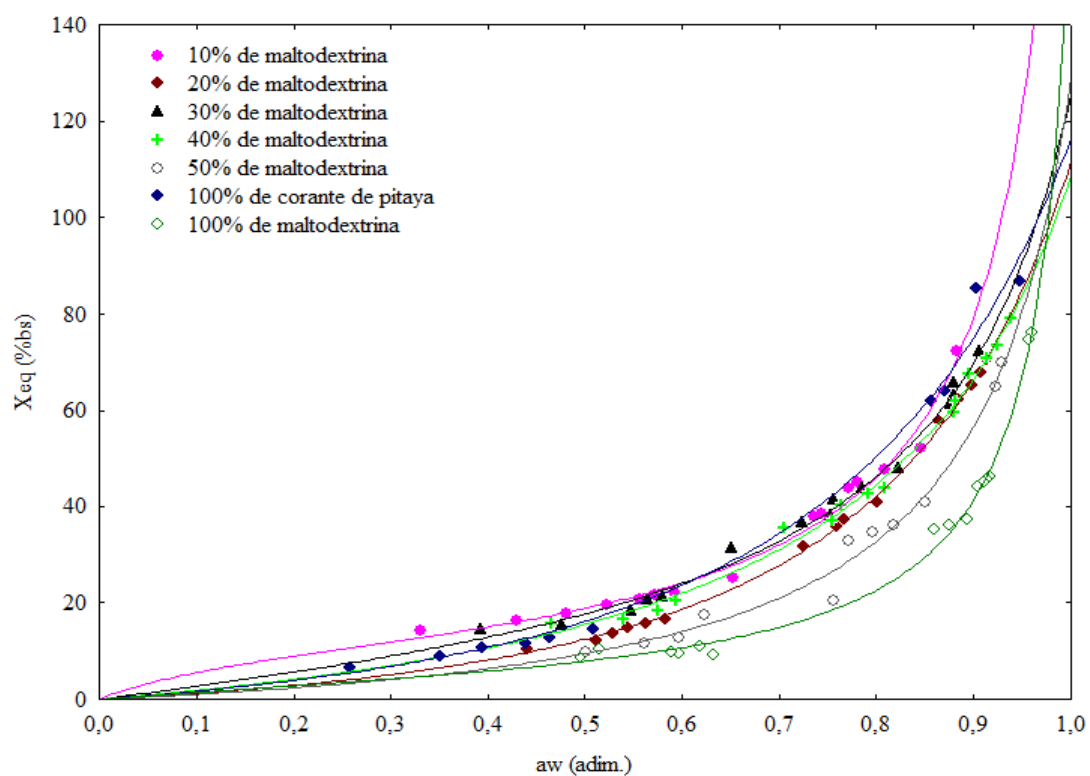


Figura 49 - Efeito da concentração na adsorção do corante de pitaya em pó a 25 °C

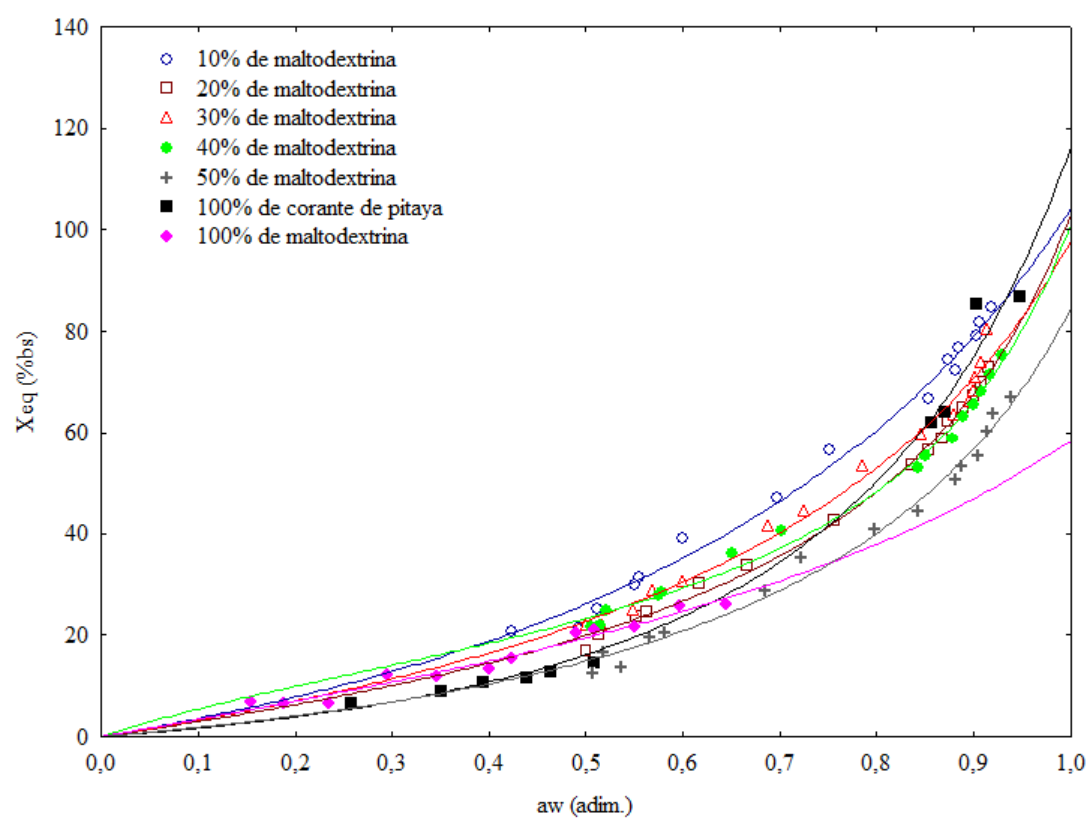


Figura 50 - Efeito da concentração na dessorção do corante de pitaya em pó a 25 °C

Nas Figuras 51, 52, 53, 54, 55 e 56 observa-se que os valores do conteúdo de umidade de equilíbrio higroscópico obtidos por dessorção são maiores que os de adsorção, o efeito da histerese também é observado em toda a faixa de a_w analisada. Diversas teorias tentam explicar o fenômeno da histerese, entretanto Iglesias e Chirife (1976), afirmam que não é possível dar uma explicação única ao fenômeno de histerese em produtos naturais, em especial os alimentícios, devido à complexa combinação de vários componentes que podem não só absorver água de forma independente, mas também interagem entre si.

Segundo Mohsenin (1986) uma das teorias mais utilizadas, sugere que, em condições de elevada quantidade de água, os locais de sorção, da estrutura molecular do material, estão quase todos completos com água adsorvida, e após a secagem, estes locais de sorção disponíveis vão se reduzindo junto com o encolhimento do produto. Isso faz com que ocorra redução da capacidade de ligação da água durante uma adsorção futura. uma vez que a etapa do mecanismo de transferência de massa limitante é a difusão de água nos capilares do produto, durante o encolhimento ocorre redução do diâmetro do poro. Poros mais finos levam a uma taxa de transferência de massa menor, o que ocasiona uma velocidade de retirada de água cada vez menor, nos momentos finais de dessorção ou no início da adsorção (GONELI, 2008).

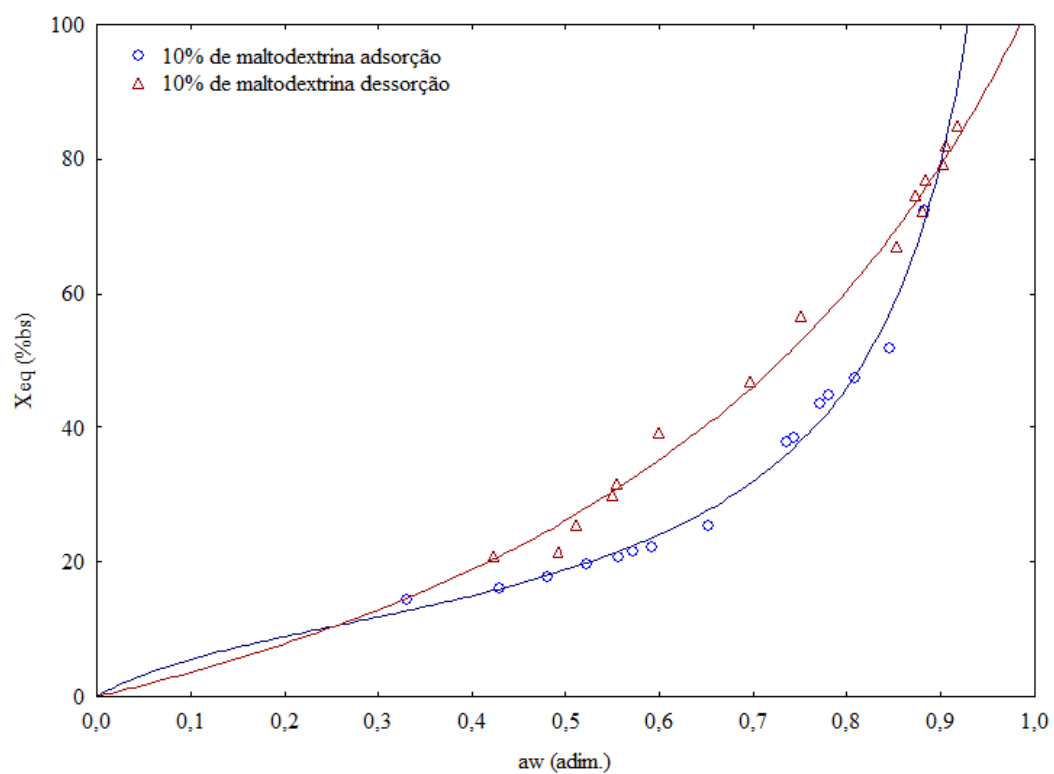


Figura 51 - Histerese das isothermas de sorção com 10% de maltodextrina para o corante em pó de pitaya

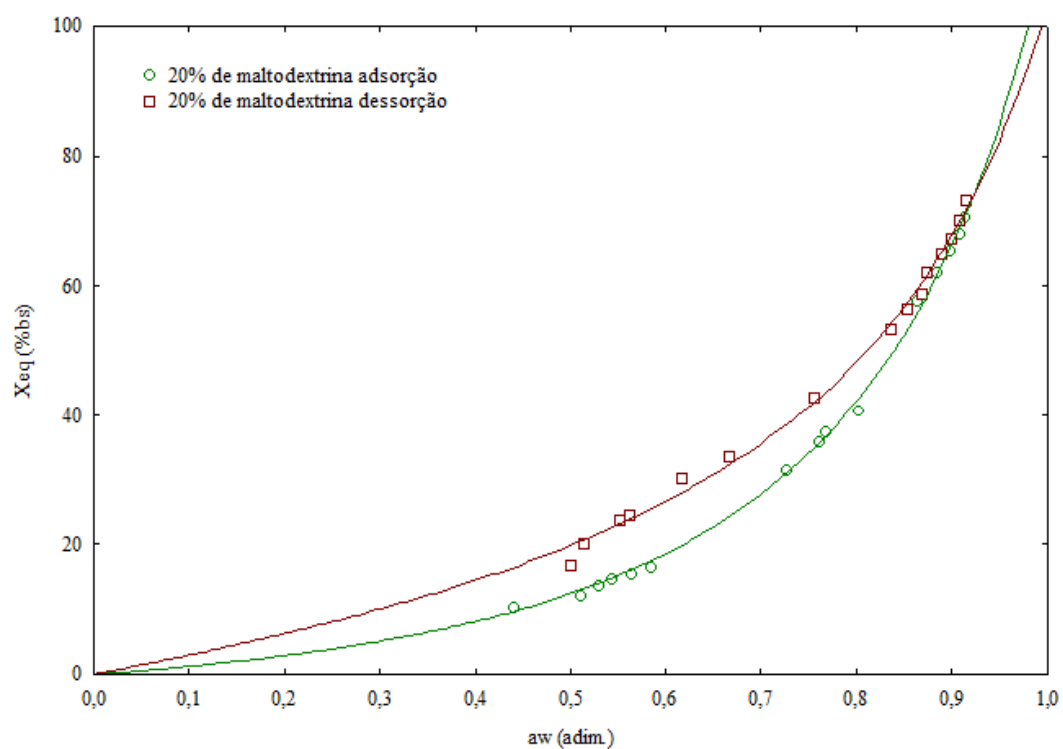


Figura 52 - Histerese das isothermas de sorção com 20% de maltodextrina para o corante em pó de pitaya

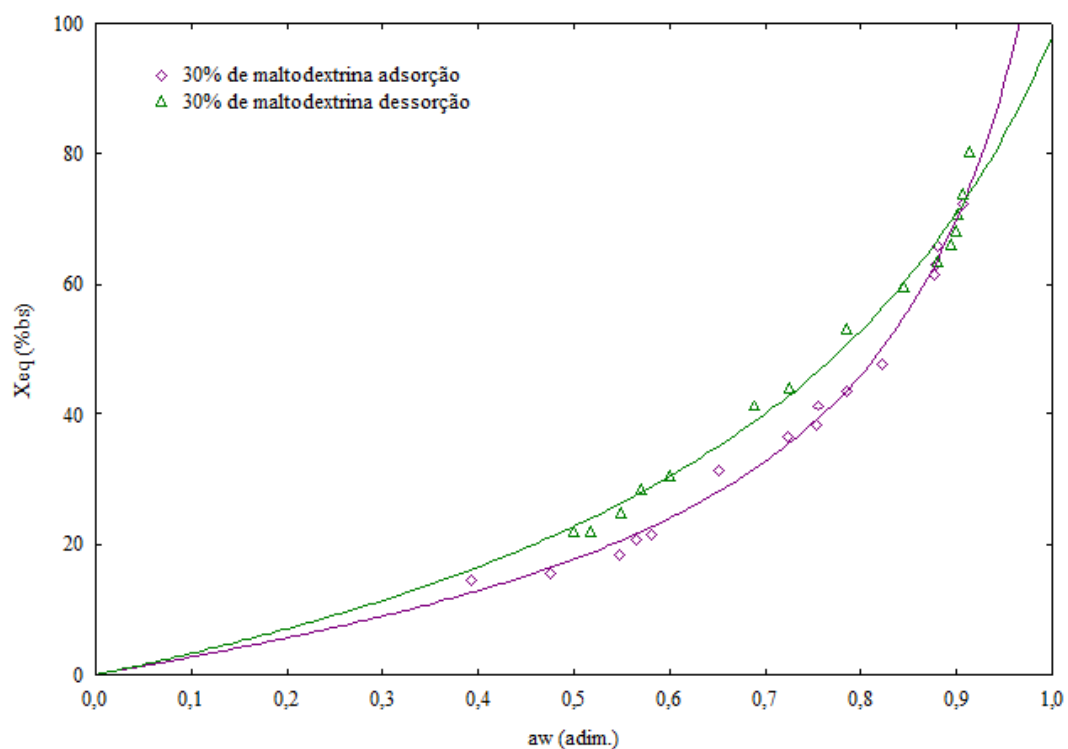


Figura 53 - Histerese das isotermas de sorção com 30% de maltodextrina para o corante em pó de pitaya

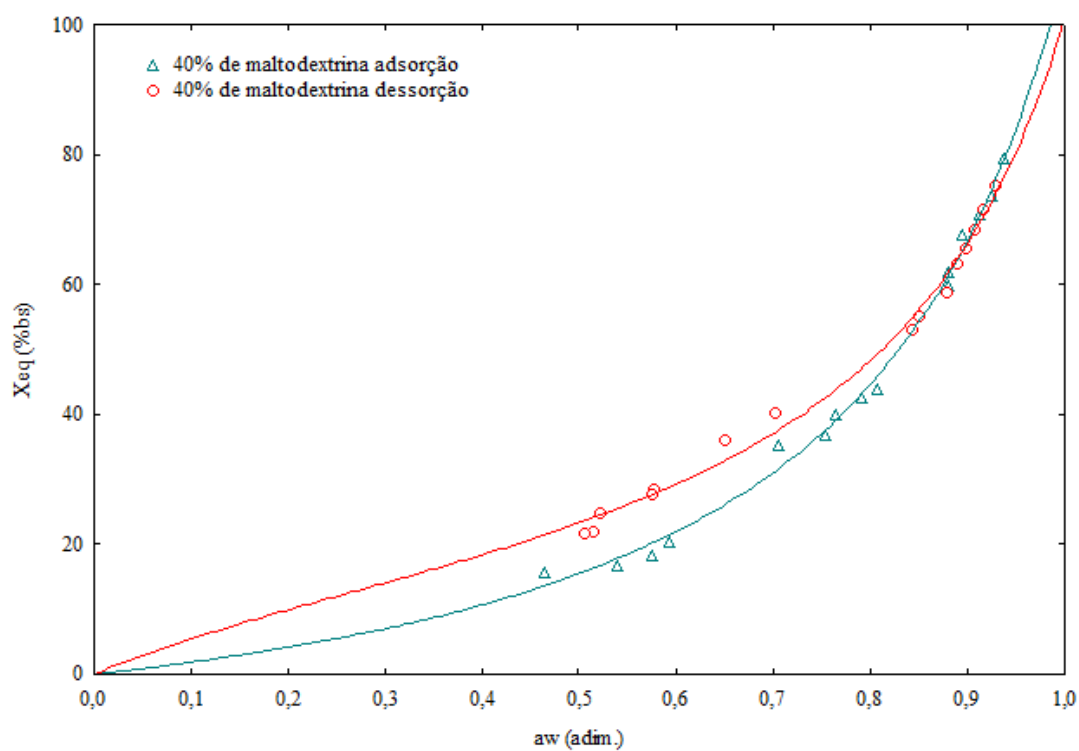


Figura 54 - Histerese das isotermas de sorção com 40% de maltodextrina para o corante em pó de pitaya

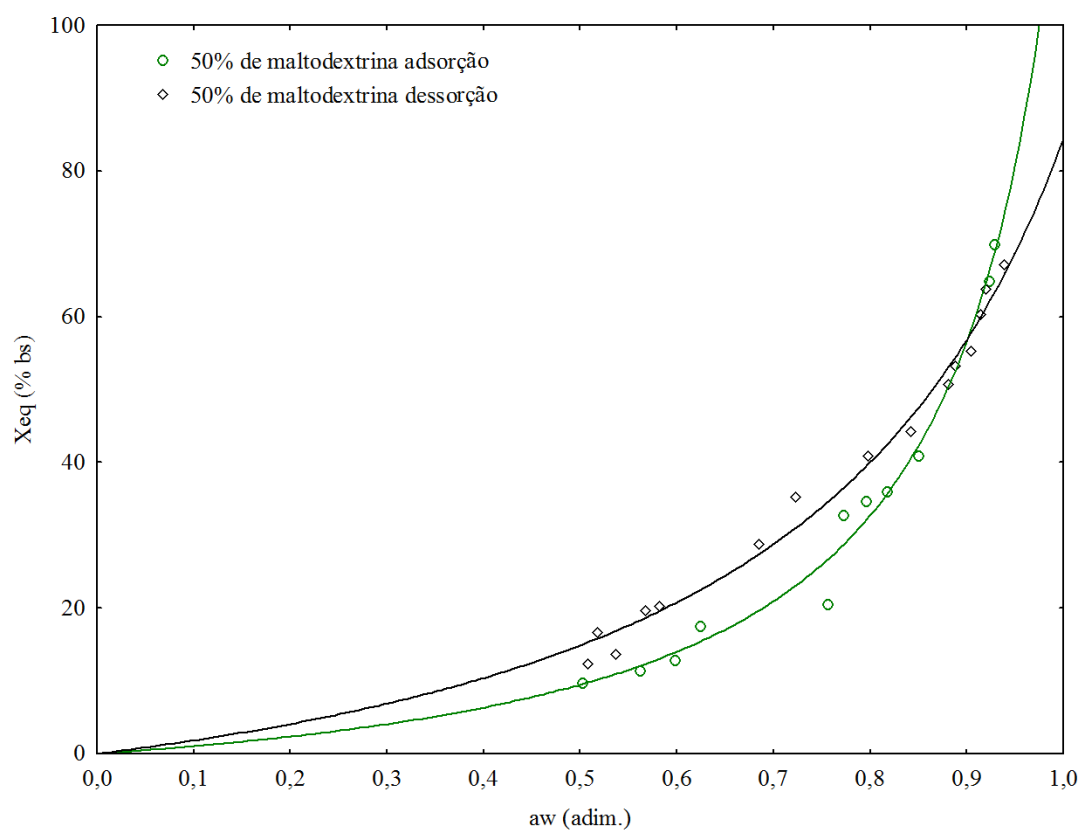


Figura 55 - Histerese das isotermas de sorção com 50% de maltodextrina para o corante em pó de pitaya

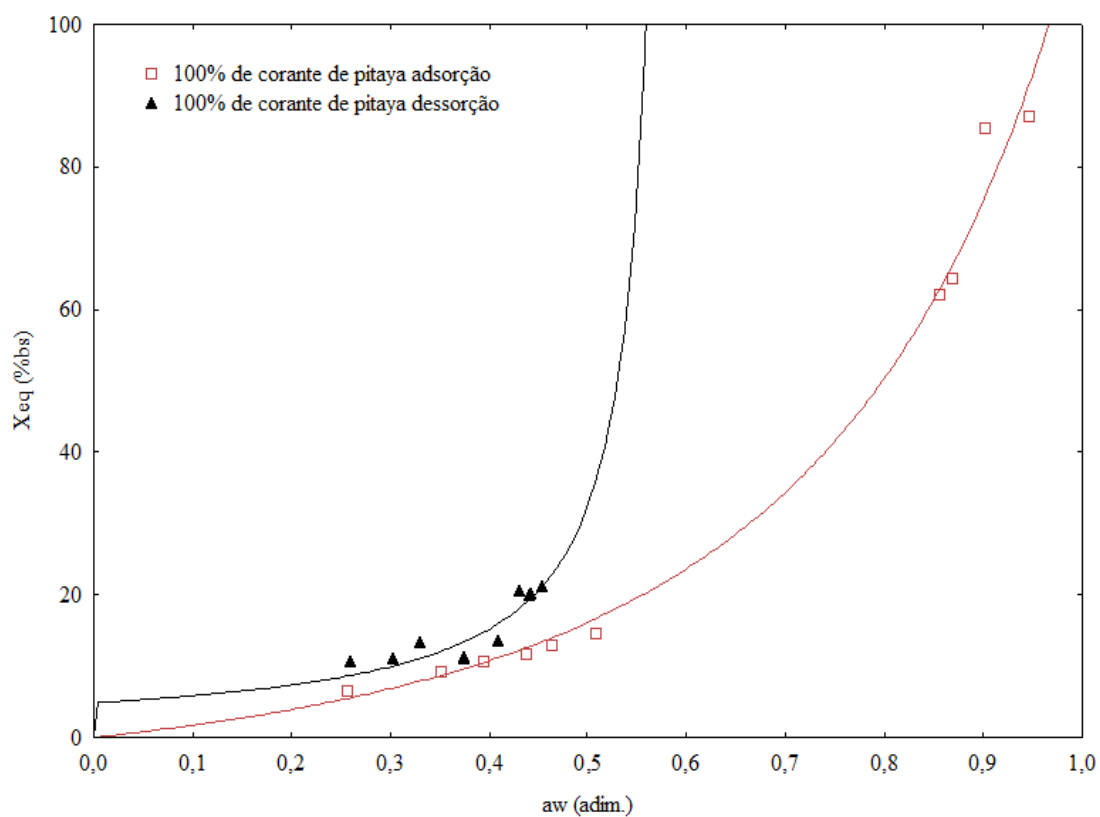


Figura 56 - Histerese das isotermas de sorção com 100% de corante em pó de pitaya

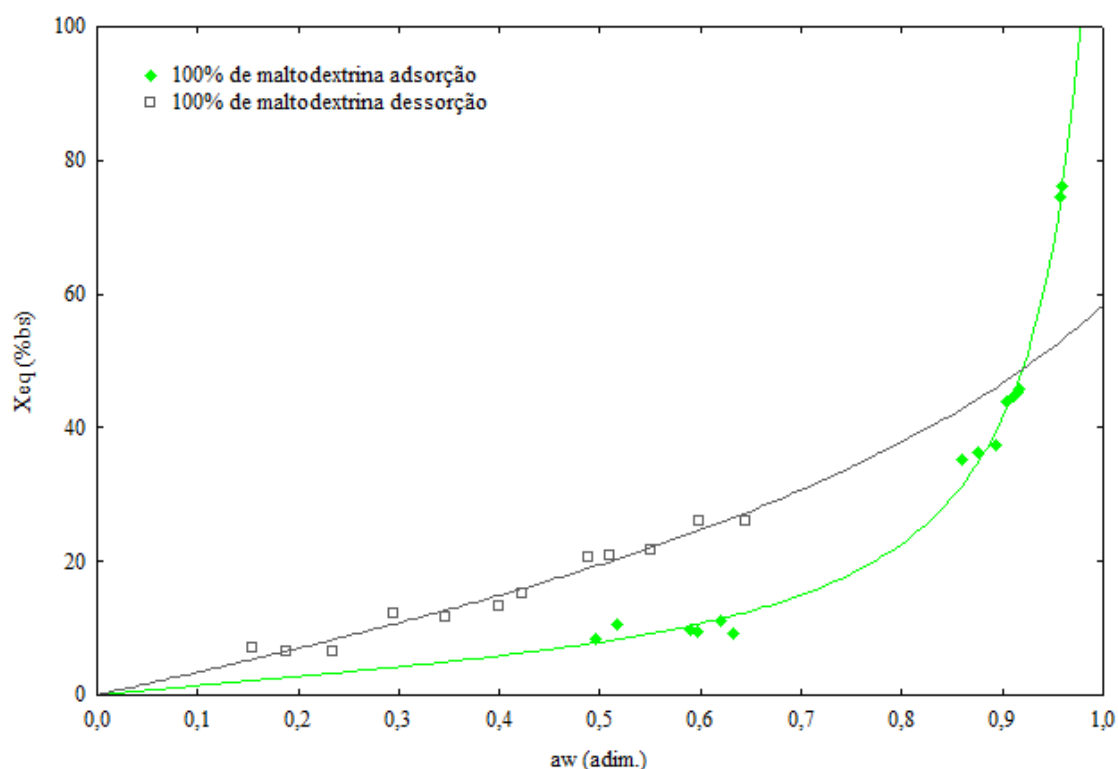


Figura 57 - Histerese das isotermas de sorção com 100% de maltodextrina para o corante em pó de pitaya

6.4 - CONCLUSÕES

Após análise dos resultados obtidos neste trabalho, algumas conclusões podem ser sumarizadas.

1. Os dados experimentais obtidos na dessorção do corante de pitaya em pó em diferentes concentrações, na temperatura de 25 °C, se ajustaram muito bem ao modelo tri-paramétrico de GAB, tornando possível analisar o comportamento higroscópico do material;
2. O corante de pitaya em pó apresentou alta higroscopicidade. Os equilíbrios higroscópicos foram atingidos entre tempos mínimos e máximos de 8 dias;
3. O armazenamento do corante de pitaya em pó deve ser feito com valores de umidade relativa (UR) inferiores a 60%.
4. O modelo de GAB foi o que melhor ajustou os dados experimentais, As isotermas de adsorção e dessorção de umidade da pitaya em pó foram classificadas como sendo do Tipo II.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS

- ABDUL-AZIZ, F.; MAT-NOOR, M. Ethanol extract of dragon fruit and its effects on sperm quality and histology of the testes in mice. **Biomedical Research**. 21 (2): 126-130. 2010.
- ACOSTA, G. L. M. Fermentación Microbiana de la Pulpa de Pitaya (*Stenocereus queretaroensis*) para la Liberación del Pigmento Hidrosoluble. **Universidad Autónoma Chapingo**. 2000.
- ADEBOWALE, A. R.; SANNI, L.; AWONORIN, S. DANIEL, I.; KUYE, A. Effect of cassava varieties on the sorption isotherm of tapioca grits. **International Journal of Food Science and Technology**. v. 42, p. 448-452, 2007.
- AGRIANUAL. **Anuário da Agricultura Brasileira**. São Paulo: FNP Consultoria e Agroinformação, 2010. 349 p.
- AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C.; VOLLAZ, P. E. Enthalpia-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. **Journal of Food Science**. v. 51, p. 1547-1549, 1986.
- AHLSTROM, L. H.; ESKILSSON C. S.; BJORKLUND, E. Determination of banned azo dyes in consumer goods. **Trends Analytical Chemistry**. 24: 49-56. 2005.
- ALEXANDRE, H. V.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Isotermas de adsorção de umidade da pitanga em pó. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**. v. 20, n. 2, p. 172-175, 2000.
- ALVAREZ, M. D.; FERNÁNDEZ, C.; CANET, W. Rheological behaviour of fresh and frozen potato puree in steady and dynamic shear at different temperatures. **European and Breach Publishers**. 841p., 1986
- ANDRADE, N. J.; MACÊDO, J. A. B. *Higienização na indústria de alimentos*. São Paulo: Varela, 1996.
- 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. Gaithersburg: AOAC, 1997.
- AOAC - ASSOCIATION OF ANALYTICAL CHEMISTS. *Official methods of analysis of AOAC International*. 14 ed. Arlington, VA, USDA, 1984.
- AQUALAB. Analisador de atividade de água Decagon. Brasil: ABRASEQ, 1997. 21p. (Manual, 1).
- ASCHERI, D. P. R.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P.; DEVILLA, I. A. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água de farinhas mistas pré-gelatinizadas de bagaço de jubicaba e arroz: efeito dos parâmetros de extrusão. *Brazilian Journal of Food Technology*. v. 10, n. 3, p. 183-193, 2007.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE EXPORTADORES DE SUCOS CÍTRICOS - CitrusBR. Resumo do Consumo Mundial de Bebidas: Segmentação de Sucos 2004-2010. São Paulo. CitrusBR, 2010.
- ATTOE, E. L.; VON ELBE, J. H. Photochemical degradation of betanine and selected antocyanins. *Journal of Food Science*. 46: 1934-1937. 1981.
- AUGUSTO, P. E. D.; IBARZ, A.; CRSTIANINI, M. Effect of high pressure homogenization (HPH) on rheological properties of tomato juice viscoelastic properties and the Cox-Merz-Rule. *Journal of Food Engineering*. Oxford, v. 114, n.1, p. 57-63, 2013.
- AUGUSTO, P. E. D.; IBARZ, A.; CRSTIANINI, M. Effect of temperature on dynamics and steady-state shear rheological properties of siriguela (*Spondias purpurea* L.) pulp. *Journal of Food Engineering*. Oxford, v. 108, n.2, p. 283-289, 2012.
- AWIKA, J. M.; ROONEY, L. W.; WANISKA, R. D. Anthocyanins from black sorghum and their antioxidant properties. *Food Chemistry*. 90: 293-301. 2004.
- BADUI, D. S. *Química de los Alimentos*. Editorial Pearson Educación, 3ª Ed. México. 377 – 405. 1993.
- BARBEAU, G. La pitahaya rouge, un nouveau fruit exotique. *Fruits*. Paris, v. 45, n. 2, p. 141-147, 1990.
- BEN AMOR, B.; ALLAF, K. Impact of texturing using instant pressure drop treatment prior to solvent extraction of anthocyanins from Malaysian Roselle (*Hibiscus sabdariffa*). *Food Chemistry*. p. 115-820, 2009.
- BENTES, A. S. *Avaliação do potencial de obtenção de pigmento azul a partir de frutos de jenipapo (Genipa americana L.) verdes*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Pará – PPGCTA. Belém – PA, 2010.

- BEZERRA, C. V. et al. Comportamento reológico de suco misto elaborado com frutas tropicais. **Brazilian Journal of Food Technology**. Campinas, v. 16, n. 2, p. 155-162, abr./jun. 2013.
- BHATTACHARYA, S. N. *Rheology: fundamentals and measurements*. Australia: Royal Melbourne Institute of Technology. 1997.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. *Transport Phenomena*. John Wiley e Sons Inc, New York - London, 1960.
- BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**. (37): 911-917, 1959.
- BOQUET, R., CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Technical note - on the equivalence of isotherm equations. **Journal of Food Technology**. v. 15, p. 345- 349, 1980.
- BORDIGNON-LUIZ, M. T; GAUCHE, C.; GRIS, E. F.; FALCÃO, L. D. Colour stability of anthocyanins from Isabel grapes (*Vitis labrusca* L.) in model systems. **LWT. Food Science and Technology**. 40, 594, 2007.
- BRANCO, I. G. *Suco de Laranja Concentrado - Comportamento Reológico a Baixas Temperaturas*. Campinas (SP), 1995. 91p. Tese de Mestrado, UNICAMP. BRANCO, I.G. Estudo do comportamento reológico de misturas ternárias com manga, laranja e cenoura. Dissertação de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Corantes. 3p. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 18 nov. 2005.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W.S.; TELLER, E. **Journal of the American Chemical Society**. 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.
- BUAINAIN, A. M.; BATALLA, M. O. Cadeia produtiva de frutas. V.7. Brasília: IICA/MAPA/SPA. **Série Agronegócios**. 102p. 2007.
- CACACE, J. E.; MAZZA, G. Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. **Journal of Food Engineering**. p. 59-379, 2003.
- 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.
- CAMAREZ, R. B.; KUSKOSKI, E. M.; BRINGHENTE, I. M. C.; FETT, R. Estabilidade das antocianinas do cálice de *Hibiscus sabdariffa* L. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**. v.4, n.1 e 2, p.67-72, 2000.

- 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.
- CASSON, N. "A flow equation for pigment-oil suspensions of the printingink type, in rheology of disperse suspensions." C. C. Mill (ed), Pergaman press, New York. 1959, 613p.
- CASTELLAR, M. R.; OBÓN, J. M.; FERNÁNDEZ-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.
- CAURIE, M. A new model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydrated foods. *Journal of Food Technology*. 301-307, 1970.
- CENZANO, I. *Color y Colorantes*. Nuevo Manual de Industrias Alimentarias, Madrid, 47-52. 1994.
- CEVALLOS-CASALS, B. A.; CISNEROS-ZEVALLOS. Stability of anthocyanin-based aqueous extracts of Andean purple corn and red-fleshed sweet potato compared synthetic and natural colorants. *Food Chemistry*. 86:69-77. 2004.
- CHIRIFE, J. *et al.* Some features of parameter K of the GAB equation as applied to sorption isotherms of selected food materials. *Journal of Food Engineering*. v. 15, p. 75-82, 1992.
- CHISTÉ, R. C. *Estabilidade do extrato antociânico obtido da casca de mangostão (Garcinia mangostana L.)*. Dissertação (Metrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Pará. Belém - PA, 2008.
- CLYDESDALE, M. F. Natural Pigments. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 40.173–281. 2000.
- 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.
- CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P.C.; SANDI, D. *Corantes alimentícios*. *Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos - CEPPA*. Vol. 20 - nº 2. Curitiba, PR. Jul/dez, 2002.
- CORRALES, M.; GARCÍA, A. F.; Peter BUTZ, P.; TAUSCHER, B. Extraction of anthocyanins from grape skins assisted by high hydrostatic pressure, Review. *Journal of Food Engineering*. 90, 415, 2009.

- CORRALES, M.; TOEPFL, S.; BUTZ, P.; KNORR, D.; TAUSCHER, B. Extraction of anthocyanins from grape by-products assisted by ultrasonics, high hydrostatic pressure or pulsed electric fields: A comparison. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 9, 85, 2008.
- COSTA, C. M. L. *Caracterização e análise experimental do recobrimento de sementes de jambu (Spilhanthes oleracea) em leito fluidizado*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP. 2010.
- COSTA, C. T. da; HORTON, D.; MARGOLIS, S. A. Review: Analysis of anthocyanins in foods by liquid chromatography, liquid chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*. 881, 403, 2000.
- COSTA, L. T. *Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, 2006. 112p.
- COULTATE, T. P. Alimentos química de seus componentes. *Acribia S.A.* 115 - 127. 1984.
- CRANE, J. H.; BALERDI, C. F. *Pitaya growing in the Florida home landscape*. Orlando: IFAS Extension of University of Florida, 2005. 9 p.
- DELGADO-VARGAS, F.; JIMÉNEZ, A. R.; PAREDES-LÓPEZ, O. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains - characteristics, biosynthesis, processing, and stability. *Crit. Rev. Food Science & Nutrition*. v. 40, n.3, p.173-289, 2000.
- DIAS, M. V.; GUIMARÃES, P. I. C.; MERÇON, F. *Química Nova na Escola*. 2003.
- DINÇER, T. D.; ESIN, A. Sorption isotherms for macaroni. *Journal of Food Engineering*. v. 27, p. 211-228, 1996.
- DOMINIC, W. S. Química de los alimentos. Mecanismos y teoría. *Acribia, S.A.* 186- 191. 1989.
- DONADIO, L. C. Pitaya. *Revista Brasileira de Fruticultura*. Jaboticabal, v. 31, n.3, 2009.
- DOWNHAM, A.; COLLINS, P. Colouring our foods in the last and next millennium. *Int. Journal of Food Science and Technology*. v. 35, p.5-22, 2000.
- DRUNKLER, D. A. Estudo da estabilidade de betalaínas em diferentes solventes e em extrato de beterraba (*Beta vulgaris* L.) adicionado de ciclodextrinas (α , β e γ) e ácidos orgânicos (tânico e gálico). *Alimentos e Nutrição*. Araraquara, v.15, n.1, p.35-41, 2004.
- ERSUS, S.; YURDAGEL, U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucuscarota* L.) by spray drier. *Journal of Food Engineering Essex*. v. 80, n. 3, p. 805-812, 2007.

- ESQUIVEL, P. 2004. Los frutos de las cactáceas y su potencial como matéria prima. *Agronomía Mesoamericana*. 15(2): 215-219.
- 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.
- ESQUIVEL, P.; STINTZING, F. C.; CARLE, R. Fruit characteristics during growth and ripening of different *Hylocereus* genotypes. *European Journal of Horticultural Science*. 72(5):231-238. 2007a.
- FAO.FAOSTAT - Statistics Database. Disponível em: <<http://apps.fao.org>>. Acesso em 10 dezembro de 2007.
- FARIA, L. J. G. *Análise experimental do processo de secagem de urucum (Bixa orellana L.) em leito fixo*. 1998. 251p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 1998.
- FENNEMA, O. R. Química de los alimentos. *Acribia S.A.* Cap. 8. Pag. 222, 640, 641, 648, 650, 653, 655. 1993.
- FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. *Química de Alimentos de Fennema*. São Paulo: Artmed, 900p, 2010.
- FERNANDES, M. S. *Perspectivas de mercado da fruta brasileira*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 19.2006, Cabo Frio. Anais... Cabo Frio: SBF, 2006. p. 9.
- FERNANDEZ, C. S. *Isotermas de sorção em substâncias alimentares*. In: CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS, Campinas. Anais... Campinas: FEA/UNICAMP-CYTED-SBCTA-Ital, 1995.
- Food Engineering, vol. 67, p. 441-450, 2005.
- FRANCIS, F. J. Food colorants: Anthocyanins. Crit. Rev. *Food Science & Nutrition*. v.28, p.273-314, 1989.
- FRANCISCO, F. G.; USBERTI, R.; TONELI, J. T. C. L. Ajuste de isotermas de sementes de cultivares de feijoeiro. *Revista Brasileira de Sementes*. v. 29, n. 1, p. 35-39, 2007.
- FU, B.; LABUZA, T. P. *Shelf life of frozen foods*. In: LABUZA, T.P.; FU, B.; Shelf lifetesting: procedures and prediction methods. Denver: CRC Press, cap.19, p.377-415, 1997.
- FURMANIAK, S. TERZYK, A. P.; GAUDEN, P. A.; The general mechanism of water sorption on foodstuffs – Importance of the multitemperature fitting of data and the hierarchy of models. *Journal of Food Engineering*. v. 82, p. 528-535, 2007.

- FURTADO, M. Corantes – Indústria de Alimentos Adere aos Naturais. **Revista Química e Derivados**. Novembro, p.15-19. 2003.
- GARCIA BARRERA F.; REYNOSO C.; GONZÁLEZ DE MEJIA E. Stability of betalains extracted from garmbullo (*Myrtillocactus geometrizans*). **Food Science and Technology International**. 4 (2), 115-120. 1998.
- GEORGÉ, S.; BRAT, P.; ALTER, P.; AMIOT, M. J. Rapid Determination of Polyphenols and Vitamin C in Plant-Derived Products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 53, n. 5, p. 1370-1373, 2005.
- GIUSTI, M. M.; RODRIGUEZ-SAONA, L. E.; GRIFFIN, D.; WROLSTAD, R. E. Electrospray and tandem mass spectroscopy as tools for anthocyanin characterization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 47, 4657 - 4672.
- GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. *Anthocyanins: Characterization and measurement with W-visible spectroscopy. Current protocols in food analytical chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.: 2001, P.1-1.
- GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Review: Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. **Biochemical Engineering Journal**. 14, 217, 2003.
- 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.
- GONELI, A. L. D. *Variação das propriedades físico-mecânicas e de qualidade da mamona (Ricinus communis L.) durante a secagem e o armazenamento*. 2008. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG, 2008.
- GONNET, J. F. Colour effects of copigmentation of anthocyanins revisited-1. A colorimetric definition using the CIELAB scale. **Food Chemistry**. 63, 409-441. 1998.
- GOTO, R.; HORA, R. C. *Reflexões sobre a cadeia de frutas e hortaliças*. In: AGRIANUAL. Anuário da agricultura brasileira. São Paulo: FNP Consultoria e Agro informação, 2010. p. 345-347.
- GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. J. Res. of the Nat. Bur. of Stand. **The Journal of Physical Chemistry A**. v. 81A, n.1, p. 89-96, jan./feb. 1977.

- GUEDES, D. B.; RAMOS, A. M.; DINIZ, M. D. M. S. Efeito da temperatura e da concentração nas propriedades físicas da polpa de melancia. **Brazilian Journal of Food Technology**. Campinas, v. 13, n. 4, p. 279-285, out./dez. 2010.
- GUNASENA H. P. M.; PUSHPAKUMARA D. K. N. G.; KARYAWASAM, M. Dragon Fruit *Hylocereus undatus* (Haw.) Britton and Rose. In: Pushpakumara D. K. N.; Gunasena H. P. M.; Singh, V. P. (Eds.) Underutilized fruit trees in Sri Lanka. **World Agroforestry Centre**. South Asia Office: India. 2007. p.110-142.
- HAMINIUK, C. W. I.; SIERAKOWSKI, M. R.; IZIDORO, D. R.; MASSON, M. L. Rheological characterization of blackberry pulp. **Brazilian Journal of Food Technology**. Campinas, v.9, n. 4, p.291-296, 2006.
- HARBORNE, J. B.; WILLIAMS, C. A.; Anthocyanins and others flavonoids. **Natural Product Report**. p. 632-652, 1998.
- HAVLIKOVA L; MIKOVA K., KYZLINK V. Red beet pigments as soft drink colorants. *Nahrung*. 29 (8). 723-730.1985.
- 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.; 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. 2006.
- HEUER, S.; RICHTER, S.; METZGER, J. W.; WRAY, V.; NIMTZ, M.; STRACK, D. Betacyanins from bracts of *Bougainvillea glabra*. **Phytochemistry**. 37,761–767, 1994.
- HEUER, S.; WRAY, V.; METZGER, J. W.; STRACK, D. Betacyanins from flowers of *Gomphrena globosa*. **Phytochemistry**. 31, 1801–1807.1992.
- HINES, A. L.; MADDOX, R. N. Mass transfer: fundamentals and applications. New Jersey:
- HOLDSWORTH, S. D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products. **Journal of Texture Studies**. v.2, n.4, p.393-418, 1971.
- HOR, S. Y.; AHMAD, M.; FARSI, E.; YAM, M. F.; HASHIM, M. A.; LIM, C. P.; SADIKUN, A.; ASMAWI, M. Z. Safety assessment of methanol extract of red dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*): acute and subchronic toxicity studies. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**. 63 (1): 106-114. 2012.

- HUANG, A. S.; VON ELBE, J. H. Kinetics of the degradation and regeneration of betanine. ***Journal of Food Science***. 50, 1115–1120. 1985.
- HUNTER, R.; HAROLD, R. *The measurement of Appearance*, 2nd Ed. Nova York: John Wiley, 1987.
- IBARZ, A., BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Operaciones unitárias en la ingeniería de alimentos. ***Technomic Publishing Company***. Inc. Pennsylvania – USA: 85 – 204, 1996.
- IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J. Prediction of the effects of temperature on water sorption isotherms of food materials. ***Journal of Food Engineering***. v. 11, p. 109-116, 1976.
- JUNQUEIRA, K. P.; FALEIRO, F. G.; JUNQUEIRA, N. T. V.; BELLON, G.; FONSECA, K. G.; LIMA, C. A.; SANO, S. M. *Diversidade genética de pitayas nativas do cerrado com base em marcadores*. In: 4º Congresso Brasileiro de Melhoramento de Plantas. Diversidade genética de pitayas nativas do cerrado com base em marcadores RAPD. São Lourenço - MG. 2007.
- 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. 2002. Documentos /Embrapa Cerrados, ISSN 1517-5111; 62.
- KHA, T. C.; NGUYEN, M. H.; ROACH, P. D. Effects of spray drying conditions on the physicochemical and antioxidant properties of the Gac (*Momordica cochinchinensis*) fruit aril powder. ***Journal of Food Engineering***. v.98, n.3, p.385-392, 2010.
- KITIC, D. et al. Theoretical prediction of water activity of standard salt solutions at various temperatures. ***Journal of Food Science***. v. 51, n. 4, p. 1037-1041, 1986.
- KNEULE, F. El secado. Bilbao: Urmo, 1976. Tomo I. (Enciclopedia de la Tecnología Química: Técnica de Processos de las Industrias Químicas e Derivadas).
- KUSKOSKI, E. M.; VEGA, J.M.; RIOS, J. J.; FETT, R.; TRONCOSO, A. M.; ASUERO, A. G.; Characterization of Anthocyanins from the Fruits of Baguaçu (*Eugenia umbelliflora* Berg). ***Journal of Agricultural and Food Chemistry***. 51, p. 5450-5454, 2003.
- LABA, D. *Rheological properties of cosmetics and toiletries*. New York: Marcel Dekker, p. 09-33, 1993.
- LABUZA, T. P. Application of chemical kinetics to deterioration of foods. ***Journal of Chemical Education***. Easton, Pa., US: American Chemical Society, Division of Chemical Education, v.61, p. 348-358, 1984.
- LE BELLEC, F.; VAILLANT, F.; INBERT, E. Pitahaya (*Hylocereus* spp.): a new crop, a market with a future. ***Fruits***. Paris, v. 61, n. 4, p. 237-250, 2006.

- LEONARDI, G. R.; MAIA CAMPOS, P. M. B. G. Estabilidade de formulações cosméticas. ***International Journal of Pharmaceutical Compounding***. v. 3, n. 4, p. 154-156, 2001.
- LEWIS, M. J. *Propriedades físicas dos alimentos y de los sistemas de procesado*. 1 ed. Ed. Acribia: Zaragoza, 1993.
- LILA, M. A. *Plant pigments and human health*. In: DAVIS, S. Plant pigments and their manipulation. Oxford: CRC Press/Blackwell Publ., 2004. p.248 - 274.
- LILA, M. A. *Plant pigments and human health*. In: DAVIS, S. Plant pigments and their manipulation. Oxford: CRC Press/Blackwell Publ., 2004. p. 248-274.
- LIM, Y. Y.; LIM, T. T.; TEE, J. J. Antioxidant properties of several tropical fruits: A comparative study. ***Food Chemistry***. 103. 1003-1008. 2007.
- LIMA, C. A. *Melhoramento genético de pitaya comercial e nativa do cerrado*. (Tese Doutorado). Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília. Brasília - DF, 2013.
- LING, P. P.; RUZHITSKY, V. N.; KAPANIDID, A. N.; LEE, T. C. Measuring the color of food. ***Chemical Technology***. 1996.
- LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations part I: Fruit, vegetable and meat products. ***LWT - Food Science and Technology***. v. 18, n. 2, p. 111-117, / 1985.
- LONGO, L.; SCARDINO, A.; VASAPOLLO, G. Identification and quantification of anthocyanins in the berries of *Pistacia lentiscus* L., *Phillyrea latifolia* L. and *Rubia peregrina* L. ***Innovative Food Science and Emerging Technologies***. v.8, p. 360, 2007.
- LOPES, A. S.; MATTIETO, R. A.; MENEZES, H. C.; SILVA, L. H. M.; PENA, R. S. Comportamento reológico da polpa de pitanga (*Eugenia uniflora* L.) em temperaturas de pasteurização. ***Food Science and Technology***. Campinas, 33(1): 26-31, Jan-Mar. 2013.
- LOPES, A. S. *Pitanga e acerola: estudo de processamento, estabilidade e formulação de néctar misto*. (Tese Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas-SP, 2005.
- LUGO, C. E. D. C. "Aprovechamiento Integral del Chile (*Capsicum annum*) y Pitaya (*Stenocereus queretaroensis*) para la Producción de Colorantes Naturales Rojos Sustituyentes de los Sintéticos. ***Cooperativa de Productores de Pitaya de Techaluta Jal.*** Y CIATEJ.1998.
- MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. *Química – um curso universitário* (tradução da 4ª edição americana). Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo-SP, 1993.

- MALACRIDA C. R.; MOTTA, S. *Antocianinas em suco de uva: composição e estabilidade*. B.CEPPA, Curitiba, v. 24, n. 1, p. 59-82 jan./jun. 2006.
- MARMIÓN D. A. Wiley. Handbook of U.S. colorants, Foods, drugs, cosmetics and medical device. Third edição. **Interscience Publication**. 14, 23, 24, 44, 130, 173. 1991.
- MASCARENHAS, J. M. O. *Corantes em alimentos: perspectivas, uso e restrições*. 1998. 150f. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998.
- MATOS, R. A.; ANADÓN, C. E. L. *Evaluacion de modelos matematicos de isothermas de sorcion en oca (Oxalis tuberosa mol), olluco (Ullucus tuberosus loz) y algunos derivados*. In: I Congreso Ibero-Americano de Ingenieria de Alimentos, Campinas, Brasil, tomo I, pp. 260-273, 1995.
- MAURO, A. D.; ARENA, E.; FALLICO, B.; PASSERINI, A.; MACCARONE, E. Recovery of Anthocyanins from Pulp Wash of Pigmented Oranges by Concentration on Resins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 50, 5968, 2002.
- MAZZA, G., BROUILLARD, R. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. **Food Chemistry**. v.25, p. 207-225, 1987.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. *Unit operations of chemical engineering*, 5ª ed., New York: McGraw-Hill, 1993
- MCCLEMENTS, J. Food Biopolymers and Colloids Research Laboratory, University of Massachusetts Amherst. Disponível em: <http://www.unix.oit.umass.edu/~mcclemen/581Rheology.html> Acesso em 03/12/2005.
- MENKOV, N. D. Moisture sorption isotherms of lentil seeds at several temperatures. **Journal of Food Engineering**. v. 44, n. 4, p. 205-211, // 2000.
- MIHALTE, L.; SESTRAS, R. E.; FESZT, G.; ESTRAS, A. F. Variability of seed traits in interspecific and intergeneric combinations between different genotypes of Cactaceae. **Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca**. 38(3):246-252.2010.
- MIZRAHI, S.; BERK, Z. “Flow behaviour of concentrad orange juice: mathematical.” **Journal of Texture**. v.3, n.1, p. 69-79, 1972.
- MOHAMMER, M. R.; STINTZING, F. C.; CARLE, R. Colour studies on fruit juice blends from *Opuntia* and *Hylocereus* cacti and betalain- containing model solutions derived therefrom. **Food Research International**. 38:975-981. 2007.
- MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**. p. 513-518, 2005.

- MOREIRA, M. F. P. *Secagem de Gel Agar*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). São Paulo: Universidade Federal de São Carlos, 2000.
- MOSHENIN, N. N. *Physical properties of plant and animal materials*. New York: Gordon
- MOURA, S. C. S. R.; FRANÇA, V. C. L.; LEAL, A. M. C. B. Propriedades termofísicas de soluções-modelo similares a sucos - parte III. ***Ciência Tecnologia de Alimentos***. v. 25, n. 3, p. 454-459, 2005.
- MOURA, S. C. S. R.; VITALI, A. A.; ALMEIDA, M. E. M.; BERBARI, S. A. G.; SIGRIST, J. M. M.; Cinética de degradação de polpas de morango. ***Brazilian Journal of Food Technology***. v.4, p.115-121, 2001.
- NERD, A.; MIZHAHI, Y. Reproductive biology of cactus fruit crops. ***Horticultural Reviews***. v.18, p.321-346, 1997.
- NETZEL, M. et al. Renal excretion of antioxidative constituents from red beet in humans. ***Food Research International***. v.38, p.1051-1058, 2005.
- NILSSON, T. Studies into the pigments in beetroot. ***Lantbrukshögskolans Ann.*** v.36, p.179-219, 1970.
- NINDO, C. I.; TANG, J.; POWERS, J. R.; SINGH, P. Viscosity of blueberry and raspberry juices for processing applications. ***Journal of Food Engineering***. 2004.
- NOGUEIRA, I. R. *Processo de obtenção de inulina de chicória (Chicorium intybus) em pó*. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia de Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2002. 113p.
- OLIVEIRA E. G.; ROSA G. S.; MORAES, M. A.; PINTO L. A. A. Moisture sorption characteristics of microalgae *Spirulina platensis*. ***Brazilian Journal of Chemical Engineering***. v. 26, 189-197. 2009.
- OLIVEIRA, R. C., ROSSI, R. M., DAVANTEL, S. T. B. Estudo do efeito da temperatura sobre o comportamento reológico das polpas de gabioba e goiaba. ***Acta Scientiarum Technology***. v. 33, n. 1, p. 31-37, 2011. Maringá - Paraná.
- OLIVEIRA, L. A.; ABREU, W. C.; OLIVEIRA, C. L.; PINTO, K. M.; CARVALHO, G. B. M.; BARCELOS, M. F. P. *Composição química da pitaiá vermelha (Hylocereus polyrhizus) e branca (Hylocereus undatus)*. In: XIX CONGRESSO DE PÓS-GRADUAÇÃO DA UFLA. 2010.
- ORTIZ, H. Y. D. Hacia el conocimiento y conservación de la pitahaya (*Hylocereus* sp.). México, 2000.124 p.
- OSWIN, C. R. The kinetics of packing life.III. The isotherm. ***Journal of Chemistry Industrial***. n.65, p.419-23. 1946.

- OZELA, E. F.; STRINGHETA, P. C. *Estudo da estabilidade das antocianinas em frutos de bertalha (Basella rubra L.)*. In: CD-ROM: 6º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, Campinas-SP, 2006.
- PADULA, M. *Influência da embalagem na vida-de-prateleira de alimentos*. In: MOURA, S.C.S.R.; GERMER, S.P.M.; Manual do curso de reações de transformação e vida-de-prateleira de alimentos processados. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, cap.4, 2002.
- PAGANO, A. M.; MASCHERONI, R. H. Sorption isotherms for amaranth grains. ***Journal of Food Engineering***, vol. 67, p. 441-450, 2005.f
- PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P. R. Obtenção das isothermas de sorção e modelagem matemática para a pêra Bartlett (pyrus sp.) com e sem desidratação osmótica. ***Ciência e Tecnologia de Alimentos***. v. 19, n. 3, p. 326-32, 2001.
- PELEG, M. Assessment of a semi empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. ***Journal of Food Processing Engineering***. v. 16, n. 1, p. 21-37, 1993.
- PELEGRINE, D. H., VIDAL, J. R. M. B.; GASPARETTO, C. A. Estudo da viscosidade aparente das polpas de manga (Keitt) e abacaxi (Pérola). ***Ciência e Tecnologia de Alimentos***. Campinas, v.20, n.1, 2000.
- PICELLI, R. M.; ARRIECHE, L. S.; SARTORI, D. J. M. *Drying and characterization of pioneer arboreal seeds*. In: Proceedings of the 17th IDS, Magdeburg, p. 883-889. 2010.
- 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*. Viçosa-MG, Universidade Federal de Viçosa, 2004. 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Viçosa (UFV).
- POSSA, M. V.; de LIMA, J. R. B. *Comportamento reológico de polpas de minério*, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 37 p. 2000. (Série Tecnologia Mineral, 77). Prentice-Hall, 1985.
- RAO, M. A.; ANANTHESWARAN, R. C. Rheology of fluids in food processing. ***Food Technology***. v. 36, n.2, 116, 1982.

- REBECCA, O. P. S.; ZULIANA, R.; BOYCE, A. N.; CHANDRAN S. Determining Pigment Extraction Efficiency and Pigment Stal Dragon Fruit (*Hylocereus polyrhizus*). **Journal of Biological Sciences**. 8 (7): 1174-1180, 2008.
- REYNOSO, R.; GARCÍA, F.; MORALES, D.; GONZÁLEZ DE MEJIA, E. Stability of betalain pigments from a cactaceae fruit. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 45 (8), 2984-2988. 1997.
- RHA, C. Rheology of fluid food. **Food technology**. v.32, 77-82p., 1978.
- RUIZ R. R. M. *Estudio preliminar de los pigmentos presentes em cáscara de pitaya (Stenocereus stellatus) de le región mixteca*. Universidad Tecnológica de la Mixteca. Huajuapán de León: Oaxaca, 2006. 76p. Tese de doutorado (Engenharia de Alimentos).
- SAGUY, I. Thermostability of red beet pigments (betanine and vulgaxanthin-I): influence of pH and temperature. **Journal of Food Science**. 44: 1554-1555.1979.
- SAGUY, I.; KOPELMAN, I. J.; MIZRAHI, S. Thermal kinetic degradation of betanin and betalamic acid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 26: 360-362.1978.
- SAMPAIO, P. G.; ROSSI, A. V. *Aspectos analíticos de antocianinas extraídas de hortênsias: caracterização e aplicações*. In: XII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas, SP, 2004.
- SANTOS, F. J. C. *Análise de reologia e filtração de fluidos de faturamento hidráulico e sua influência na otimização de projetos*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2004. 105p
- SAONA-RODRIGUEZ, L. E.; GIUSTI, M.; WROLSTAD, R. E. Anthocyanin pigment composition of red-fleshed potatoes. **Journal of Food Science**. v. 63, p. 458-465, 1998.
- SASAKI, Y. F.; KAWAGUCHI, S.; KAMAYA, A.; OHSHIDA M.; KABASAWA, K.; LWAMA, K.; TANIGUCHI, K.; TSUDA, T. The comet assay whit 8 mouse organs: results with 39 currently used food additives. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**. 519: 103-119. 2002.
- SATO, A. C. K.; CUNHA, R. L. Influência da temperatura no comportamento reológico da polpa de jabuticaba. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 27, n. 4, p. 890-896, 2007.
- SCHOEFS, B. Determination of pigments in vegetables. **Journal of Chromatography A**. v.1054, p.217-226, 2004.
- SCHUMAZER, A. B.; DINIZ, R. D. D.; CARDOZO, N. S. M.; MARCZAK, L. F. D. *Estudo da tixotropia em chocolates*. Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia

- Química VIII - Oktoberforum - PPGEQ. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- SHARMA, S. K., MULVANEY, S. J., RIZVI, S. S. H. *Food processing engineering: theory and laboratory experiments*. United States of America: Wiley-Interscience. 348p, 2000.
- 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, M. G. C. P. C.; BARRETO, W. S.; SERÔDIO, M. H. Comparação nutricional da polpa dos frutos de juçara e de açaí. Artigo Técnico. Disponível em: <www.ceplac.gov.br/mapa.htm>. Acesso em: 17 maio 2009.
- 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.
- SKELLAND, A. H. Asymptotic rates of heat or mass transfer in non-newtonian laminar flow. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 6(1): 148, 1967
- SOUSA, E. M. P. *Estudo da estabilidade do corante de urucum (Bixa orellana L.) aplicado em cosméticos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará. Belém - PA, 2010.
- STINTZING, F. C. e CARLE, R. Betalain-emergin prospect for food scientist. *Trends in Food Science Technology*. 18: 514-525. 2007.
- STINTZING, F. C. e CARLE, R. Functional properties of anthocyanins and betalainas in plants, food and in human nutrition. *Trends in Food Science Technology*. 15, 19-38. 2004.
- STINTZING, F. C.; CONRAD, J.; KLAIBER, I.; BEIFUSS, U.; CARLE, R. Structural investigations on Betacyanin pigments by LC NMR and 2D NMR spectroscopy. *Phytochemistry*. 65: 415-422. 2004.
- 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.
- STRACK, D.; VOGT, T.; SCHLIEMANN, W. Recent advances in betalain research. *Phytochemistry*. v. 62, p. 247-269, 2003.
- STREETER, V. L. *Mecânica de fluidos*. México: McGraw Hill. 594p. 1996.

- 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.
- STRUMILLO, C.; KUDRA, T. *Drying: principles, applications and design*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, (Topics in chemical engineering, v. 3), 1986.
- SURFACE MEASUREMENT SYSTEMS, UK. DVS Technique. Disponível em: <http://www.thesorption.com/Products_DVS_Advantage_Instrument.php>. Acesso em: 18 março 2010.
- TABILO-MUNIZAGA, G.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Rheology for the food industry. *Journal of Food Engineering*. v. 67, p. 147-156, 2005.
- TANCHER, S. *Kinetics of thermal degradation of anthocyanins*. Proc. 6th International Congress of Food Science and Technology, v.2, p.96, 1983.
- TAOUKIS, P. S.; LABUZA, T. P.; SAGUY, I. S. *Kinetics of food deterioration and shelf-life prediction*. In: VALENTAS, K. J.; ROTSTEIN, E.; SINGH, R. P. The handbook of food engineering practice. Boca raton: CRC Press LLC, p.361-402, 1997.
- TEIXEIRA NETO, R. O. *Levantamento e aplicação de isotermas*. In: I Seminário sobre Atividade de Água em Alimentos. 1987, Campinas. *Anais...* Campinas: ITAL, 1987.
- TELIS-ROMERO, J.; KOHAYAKAWA, M. N.; SILVEIRA JR., V.; PEDRO, M. A. M.; GABAS, A. L. Enthalpy-entropy compensation based on isotherms of mango. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. v. 25, n. 2, p. 297-303, 2005.
- TESORIERE, L. et al. Absorption, excretion, and distribution of dietary antioxidant betalains in LDLs: potencial health effects of betalains in humans. *American Journal of Clinical Nutrition*. n. 80, p. 941-945, 2004.
- TESORIERE, L. et al. Supplementation with Cactus Pear (*Opuntia fi cus-indica*) fruit decreases oxidative stress in healthy humans: a comparative study with vitamin C. *The American Journal of Clinical Nutrition*. n. 80, p. 391-395, 2004.
- TIZIANI, S.; VODOVOTZ, Y. Rheological effects of soy protein addition to tomato juice. *Food Hydrocolloids*. 19 (2005) 45–52.
- TRIFIRÓ, A.; SACCANI, G.; GHERARDI, S.; BIGLIARDI, D. Effect of content and sizes of suspended particles on the rheological behaviour of apricot purees. *Industria Conserve*. Napoli, v. 62, p. 97-104, 1987.

- 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.
- VALIM, D. D.; MERCADANTE, A. Z. *Efeito da auto-associação, luz e oxigênio na estabilidade de antocianinas de camu-camu em sistemas-modelo*. In CD-ROM: 6º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, Campinas -SP,
- VALLS, J.; MILLÁNA, S.; MARTÍ, M. P.; BORRÀS, E.; AROLA, L. Review: Advanced separation methods of food anthocyanins, isoflavones and flavanols. **Journal of Chromatography A**. 1216, 7143, 2009.
- VASQUES, C. T. *Reologia do suco de goiaba: Efeito da diluição e do tamanho de partícula*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- VENDRÚSCOLO, A. T. *Comportamento reológico e estabilidade física de polpa de carambola (Averrhoa carambola L.)*. Dissertação (Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis - SC, 2005.
- VIDAL, D.; FITO, P.; GRAS, M. L.; GIMENO, V. *Estudio de la actividad del agua de dátiles españoles tipo candil*. In: FITO, P.; MULET, A.; CHIRALT, A.; ANDRÉS, A. Ingeniería de alimentos nuevas fronteras en el siglo XXI: deshidratación de alimentos y propiedades relacionadas. UPV, 2003. v. 2, p. 107-112.
- VIDAL, J. R. M. B.; GASPARETTO, C. A. Comportamento reológico da polpa de manga (*Mangífera indica* L) - efeito dos sólidos insolúveis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 20, n. 2, 2000.
- VIDAL-BEZERRA, J. R. M. *Comportamento reológico da polpa de manga (Mangífera indica L) Keitt*. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2000. 159p.
- VIERA, A. H.; FIGUEIREDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Isotermas de adsorção de umidade da pitanga em pó. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**. v. 7, n. 1, 2007.
- VIEIRA, R. D.; CARVALHO, N. M. *Teste de vigor em sementes*. Jaboticabal: FUNEP, 1994.
- VITALI, A. A.; TEIXEIRA NETO, R. O. *Introdução à cinética de reação em alimentos*. In: Manual do curso de reações de transformação e vida-de-prateleira de alimentos processados. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, cap. 2, 2002.
- VITTI, A. et al. Há espaço para exportar mais? **Hortifruticultura Brasileira**. Brasília, ano 2, n. 18, p. 12-15, out. 2003.
- VOLP, A. C. P.; RENHE, I. R. T.; STRINGUETA, P. C. Pigmentos Naturais Bioativos. **Alimentos e Nutrição**. Araraquara. v. 20, n. 1, p. 157-166, 2009.

- VON ELBE, J. H. Stability of betalain as food colors. ***Food Technology***. 29: 42-46. 1975.
- WALLACE, R. S. AND GIBSON, ARTHUR C. *Evolution and systematics*. In: Cacti: biology and uses. (pp. 1-22). Berkeley and Los Angeles, California: University of California Press. 2002.
- WANG, W. D.; XU, S. Y. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. ***Journal of Food Engineering***. 82, 271-275, 2007.
- WAUGHON, T. G. M. *Caracterização e processamento do resíduo fibrosos gerados na industrialização do suco de abacaxi*. 2006. 58p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.
- WEE, P. A.; ORR, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, USA, 1997.
- WOO, K. K.; NGOU, F. H.; NGO, L. S.; SOONG W. K.; TANG, P. Y. Stability of betalain pigment from red dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*). ***American Journal of Food Technology***. 6(2): 140-148. 2010.
- WU, L. C.; HSIU, H. W.; CHEN, Y. C.; CHIU, C. C.; LIN, Y. I.; HO, J. A. Antioxidant and antiproliferative activities of red pitaya. ***Food Chemistry***. 95 (2): 319-327. 2006.
- YANG, Z.; ZHAI, W. Identification and antioxidant activity of anthocyanins extracted from the seed and cob of purple corn (*Zea mays* L.). ***Innovative Food Science and Emerging Technologies***. 11, 169, 2010.
- YIZHONG, C. Colorant Properties and Stability of Amaranthus Beta Pigments. ***Journal Agricultural and Food Chemistry***. 46. 4491-4495. 1998.
- YOUNG, J. F. Humidity control in the laboratory using salt solutions - a review. ***Journal of Applied Chemistry***. v. 17, p. 241-245, 1967.
- YUSOF, Y. A.; MOHD SALLEH, F. S.; CHIN, N. L.; TALIB, R. A. The drying and tableting of pitaya powder. Department of Process and Food Engineering, Faculty of Engineering, University Putra Malaysia -UPM. ***Journal of Food Process Engineering***. Malaysia. 2010.
- ZEE, F.; YEN, C. R.; NISHINA, M. Pitaya (Dragon Fruit, Strawberry Pear). ***Fruits and Nuts***. Cooperative Extension Service. College of Tropical Agriculture and Human Resources, (CTAHR), University of Hawaii, v. 3, p. 1-3, 2004.

APÊNDICE A

Análise de variância (ANOVA) a 5% de significância estatística e Teste F para o estudo da estabilidade da concentração de betacianina do corante de pitaya exposto a diferentes lumiosidades

Tabela A1 - Análise de variância para amostras com presença de oxigênio

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F
Ao abrigo de luz 940 Lux 3070 Lux 7700 Lux	3	7570,13	2523,38	5,36
Resíduos	54	25418,86	470,72	
Total SQ	57			

GL = Graus de liberdade, SQ= Soma quadrática, QM = Quadrado médio, F=Teste de Fisher

Tabela A2 - Análise de variância para amostras com presença de oxigênio e adição de antioxidante

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F
Ao abrigo de luz 940 Lux 3070 Lux 7700 Lux	3	37054,96	12351,65	18,06
Resíduos	64	43761,07	683,77	
Total SQ	67			

GL = Graus de liberdade, SQ= Soma quadrática, QM = Quadrado médio, F=Teste de Fisher

Tabela A3 - Análise de variância para amostras com oxigênio reduzido

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F
Ao abrigo de luz 940 Lux 3070 Lux 7700 Lux	3	37517,40	12505,80	23,17
Resíduos	49	26443,62	539,67	
Total SQ	52			

GL = Graus de liberdade, SQ= Soma quadrática, QM = Quadrado médio, F=Teste de Fisher

Análise de variância (ANOVA) a 5% de significância estatística e Teste F para o estudo da estabilidade da concentração de betacianina do corante de pitaya exposto a diferentes temperaturas

Tabela A4 - Análise de variância para amostras com presença de oxigênio

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F
20 °C 40 °C 60 °C 80 °C	3	61658,62	20552,87	10,01
Resíduos	47	96532,06	2053,87	
Total SQ	50			

GL = Graus de liberdade, SQ= Soma quadrática, QM = Quadrado médio, F=Teste de Fisher

Tabela A5 - Análise de variância para amostras com presença de oxigênio e adição de antioxidante

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F
20 °C 40 °C 60 °C 80 °C	3	27906,21	9302,07	3,57
Resíduos	50	130284,47	2605,69	
Total SQ	53			

GL = Graus de liberdade, SQ= Soma quadrática, QM = Quadrado médio, F=Teste de Fisher

Tabela A6 - Análise de variância para amostras com oxigênio reduzido

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F
20 °C 40 °C 60 °C 80 °C	3	25313,01	8437,67	4,41
Resíduos	47	114882,11	1914,70	
Total SQ	50			

GL = Graus de liberdade, SQ= Soma quadrática, QM = Quadrado médio, F=Teste de Fisher

APÊNDICE B

Dados referentes à estabilidade de cor do corante de pitaya exposto a diferentes luminossidades.

Tabela B1 - Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE L*a*b* para amostras ao abrigo de luz (iluminante D₆₅ a 10°) do corante de pitaya com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

t (h)	ΔL^* (cO ₂)	Δa^* (cO ₂)	Δb^* (cO ₂)	ΔE^*	ΔL^* (cO ₂ e ant.)	Δa^* (cO ₂ e ant.)	Δb^* (cO ₂ e ant.)	ΔE^*	ΔL^* (cO ₂ r)	Δa^* (cO ₂ r)	Δb^* (cO ₂ r)	ΔE^*
0 ¹	30,31	9,05	1,05	0,00	30,36	9,05	1,05	0,00	30,31	8,99	1,03	0,00
24	0,58	-0,16	1,14	0,83	-0,08	-0,75	0,93	0,72	0,58	-0,46	0,11	0,28
48	0,58	1,07	0,79	1,05	-0,02	-0,91	1,11	1,03	0,58	0,76	0,34	0,51
72	0,56	0,74	0,82	0,77	-0,19	-1,12	1,05	1,20	0,56	0,90	0,37	0,63
96	0,48	0,24	1,28	0,96	-0,17	-1,23	1,13	1,40	0,48	0,75	0,55	0,55
120	0,22	0,49	1,30	0,99	-1,20	-1,78	0,97	2,77	0,22	-0,02	0,75	0,31
144	0,85	-0,38	1,32	1,30	-0,15	-2,11	0,99	2,73	0,85	0,00	0,88	0,75
168	0,58	0,67	1,00	0,89	0,04	-2,33	0,93	3,15	0,58	0,56	0,95	0,78
192	0,54	0,69	0,83	0,73	0,14	-2,54	0,70	3,48	0,54	1,01	1,02	1,18
216	0,78	-0,36	1,28	1,19	-0,16	-2,78	0,80	4,20	0,78	0,65	0,82	0,85

¹ tomado como amostra padrão (neste caso ΔE^* é nula)

cO₂ - com oxigênio

cO₂ e ant. - com oxigênio e adição de antioxidante

cO₂r - reduzido

Tabela B2 - Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE L*a*b* para lâmpada fluorescente 940 Lux (iluminante D₆₅ a 10°) do corante de pitaya com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

t (h)	ΔL^* (cO ₂)	Δa^* (cO ₂)	Δb^* (cO ₂)	ΔE^*	ΔL^* (cO ₂ e ant.)	Δa^* (cO ₂ e ant.)	Δb^* (cO ₂ e ant.)	ΔE^*	ΔL^* (cO ₂ r)	Δa^* (cO ₂ r)	Δb^* (cO ₂ r)	ΔE^*
0 ¹	31,09	18,24	0,74	0,00	40,28	18,60	0,51	0,00	40,28	18,60	0,51	0
24	-1,02	-0,62	0,39	0,78	-0,18	-1,45	0,93	1,49	0,80	-1,24	3,57	7,45
48	-1,06	-1,70	0,34	2,06	-0,11	-1,78	1,14	2,23	2,15	-1,75	4,63	14,54
72	-0,65	-2,01	0,49	2,34	-0,30	-2,11	1,12	2,90	2,66	-1,96	5,99	23,37
96	-1,31	-2,08	0,79	3,33	-0,17	-2,06	1,38	3,09	5,37	-5,91	9,73	79,25
120	-0,37	-2,71	1,00	4,24	-9,13	-4,35	1,14	51,76	-4,00	-8,50	8,72	82,08
144	8,24	-3,03	1,14	39,18	-0,21	-2,54	1,34	4,14	6,90	-8,77	12,10	135,47
168	-0,11	-3,11	1,64	6,17	-0,08	-3,21	1,69	6,58	6,97	-9,82	12,27	147,78
192	7,78	-2,20	1,57	33,92	0,12	-2,57	0,70	3,54	7,61	-11,63	13,43	186,74
216	8,04	-3,15	1,36	38,21	-7,74	-4,77	1,90	43,10	-2,56	-16,25	11,18	197,65
240	9,20	-3,20	0,98	47,87	-7,87	-4,61	1,85	43,27	-1,99	-17,59	11,06	217,78
264	0,55	-3,33	0,54	5,84	-7,95	-5,25	1,25	46,12	-	-	-	-
288	0,68	-2,91	0,25	4,50	-8,92	-6,03	0,72	58,17	-	-	-	-
312	9,51	-1,52	0,12	46,37	1,19	-2,75	1,67	5,89	-	-	-	-
336	1,14	-2,85	-0,03	4,71	0,44	-3,25	2,60	8,73	-	-	-	-
360	-	-	-	-	0,95	-3,86	2,66	11,42	-	-	-	-
384	-	-	-	-	1,09	-2,96	2,87	9,08	-	-	-	-
408	-	-	-	-	3,22	-2,45	2,44	11,17	-	-	-	-
432	-	-	-	-	3,83	-2,15	3,44	15,53	-	-	-	-

¹ tomado como amostra padrão (neste caso ΔE^* é nula)

cO2 - com oxigênio

cO2 e ant. - com oxigênio e adição de antioxidante

cO2r - com oxigênio reduzido

Tabela B3 - Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE L*a*b* para lâmpada fluorescente de 3070 Lux (iluminante D₆₅ a 10°) do corante de pitaya com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

t (h)	ΔL^* (cO ₂)	Δa^* (cO ₂)	Δb^* (cO ₂)	ΔE^*	ΔL^* (cO ₂ e ant.)	Δa^* (cO ₂ e ant.)	Δb^* (cO ₂ e ant.)	ΔE^*	ΔL^* (cO ₂ r)	Δa^* (cO ₂ r)	Δb^* (cO ₂ r)	ΔE^*
0 ¹	31,09	18,21	1,54	0,00	40,28	18,60	0,51	0,00	40,16	18,20	1,50	0,00
24	-0,95	-0,68	0,12	0,68	-0,29	-1,39	1,11	1,62	-0,11	-0,78	0,38	0,38
48	-1,59	-1,93	0,24	3,16	-0,24	-2,39	1,25	3,67	1,90	-4,05	2,58	13,32
72	-0,57	-1,98	0,21	2,13	-0,27	-1,75	1,21	2,29	2,22	-5,62	3,37	23,94
96	-0,61	-2,07	0,46	2,43	-0,25	-2,44	1,50	4,11	4,48	-8,27	6,36	64,50
120	-0,38	-5,36	-0,04	14,44	-8,87	-5,91	0,96	57,19	-4,47	-10,19	5,30	75,95
144	7,83	-2,89	0,34	34,87	-0,31	-3,51	1,35	7,09	5,86	-11,29	7,89	112,03
168	-0,07	-2,05	0,04	2,10	0,63	-1,63	1,06	2,09	6,14	-12,35	7,89	126,20
192	7,98	-2,12	0,75	34,32	0,24	-2,22	1,76	4,03	7,23	-14,16	9,38	170,35
216	8,22	-3,99	0,46	41,79	-7,47	-4,61	1,44	39,53	-1,65	-16,92	8,40	179,74
240	8,40	-7,08	1,59	61,61	-7,64	-7,18	2,60	58,34	-	-	-	-
264	0,28	-5,00	1,21	13,26	-7,86	-5,40	2,22	47,88	-	-	-	-
288	0,17	-4,12	0,93	8,93	-7,80	-4,45	1,95	42,17	-	-	-	-
312	8,95	-3,37	2,13	47,95	1,52	-3,77	3,17	13,27	-	-	-	-
336	0,63	-1,81	1,10	2,44	1,49	-2,18	2,11	5,70	-	-	-	-
360	1,39	-0,98	1,04	1,98	1,36	-1,47	2,12	4,24	-	-	-	-
384	2,45	-1,71	1,70	5,89	1,59	-2,14	2,72	7,23	-	-	-	-
408	2,78	-2,14	3,60	12,63	3,16	-2,52	3,62	14,70	-	-	-	-
432	-	-	-	-	2,93	-2,24	2,94	11,11	-	-	-	-

¹ tomado como amostra padrão (neste caso ΔE^* é nula)

cO₂ - com oxigênio

cO₂ e ant. - com oxigênio e adição de antioxidante

cO₂r - com oxigênio reduzido

Tabela B4 - Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE L*a*b* para lâmpada fluorescente de 7700 Lux (iluminante D₆₅ a 10°) do corante de pitaya com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

t (h)	ΔL^* (cO ₂)	Δa^* (cO ₂)	Δb^* (cO ₂)	ΔE^*	$\Delta L^*(cO_2$ e ant.)	$\Delta a^*(cO_2$ e ant.)	$\Delta b^*(cO_2$ e ant.)	ΔE^*	ΔL^* (cO _{2r})	Δa^* (cO _{2r})	Δb^* (cO _{2r})	ΔE^*
0 ¹	31,09	18,55	1,51	0,00	40,28	18,60	0,51	0,00	40,16	18,20	1,50	0,00
24	-0,73	-4,31	2,09	11,74	0,53	-3,89	2,74	11,43	1,75	-3,44	2,19	9,84
48	-0,52	-3,00	1,76	6,16	-0,21	-2,94	1,64	5,67	2,72	-5,73	4,09	28,47
72	-0,60	-3,37	1,59	7,12	-0,63	-3,24	1,65	6,81	6,14	-13,97	8,43	151,96
96	-0,45	-3,74	1,38	8,04	-0,56	-3,79	1,70	8,77	-2,94	-15,77	7,25	154,93
120	-0,03	-5,69	1,15	16,84	-9,22	-5,74	1,33	59,78	6,05	-14,84	8,23	162,28
144	8,04	-3,45	0,79	38,58	-0,39	-3,47	1,95	7,99	6,84	-16,27	8,46	191,50
168	-0,01	-3,98	1,09	8,51	-0,28	-3,34	2,12	7,85	6,74	-16,55	8,45	195,28
192	8,14	-4,27	0,79	42,51	-0,52	-4,18	2,36	11,64	-6,64	-16,92	5,77	181,77
216	8,20	-7,01	1,01	58,65	-8,33	-6,80	2,00	59,77	-3,94	-17,23	5,61	171,89
240	8,46	-6,83	1,42	60,11	-8,39	-6,05	2,41	56,32	-3,30	-17,32	6,03	173,62
264	0,33	-6,08	0,99	19,02	-7,60	-4,67	1,74	41,30	-3,46	-17,27	6,08	173,60
288	0,53	-4,50	1,20	10,96	-8,17	-5,41	2,23	50,48	5,94	-17,00	7,27	188,50
312	8,85	-3,15	1,59	45,37	1,77	-2,07	3,64	10,34	5,33	-17,07	6,74	182,61
336	0,39	-2,81	1,98	5,98	1,15	-2,80	3,15	9,53	6,50	-16,96	7,37	191,99
360	0,59	-2,61	1,74	5,09	2,04	-1,63	3,75	10,42	5,76	-16,98	7,03	185,31
384	1,08	-2,68	1,41	5,15	0,94	-2,49	2,77	7,38	7,10	-16,87	6,95	191,62
408	5,45	-2,59	2,14	20,48	2,52	-3,03	3,13	12,66	7,06	-17,01	6,80	192,59
432	9,30	-2,53	2,16	48,73	3,07	-2,64	3,15	13,17	5,68	-17,10	7,04	187,12

¹ tomado como amostra padrão (neste caso ΔE^* é nula)

cO₂- com oxigênio

cO₂ e ant. - com oxigênio e adição de antioxidante

cO_{2r} - com oxigênio reduzido

Dados referentes à estabilidade de cor do corante de pitaya exposto a diferentes temperaturas.

Tabela B5 - Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE L*a*b* para o corante de pitaya a 20 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

t (h)	ΔL^* (cO ₂)	Δa^* (cO ₂)	Δb^* (cO ₂)	ΔE^*	ΔL^* (cO ₂ e ant.)	Δa^* (cO ₂ e ant.)	Δb^* (cO ₂ e ant.)	ΔE^*	ΔL^* (cO ₂ r)	Δa^* (cO ₂ r)	Δb^* (cO ₂ r)	ΔE^*
0 ¹	30,96	11,73	0,85	0,00	31,11	14,34	0,67	0,00	30,96	11,73	0,85	0,00
24	8,11	0,34	0,43	33,00	8,15	1,19	-0,07	33,88	8,49	1,81	0,57	37,79
48	8,27	0,84	0,70	34,79	8,02	0,66	0,02	32,38	0,03	-0,72	0,00	0,26
72	0,09	-0,13	0,46	0,11	-0,11	-1,45	-0,07	1,06	8,41	-0,55	0,28	35,51
96	8,14	-0,19	-0,73	33,41	8,45	0,86	0,34	36,08	8,61	1,62	-0,46	38,43
120	8,13	0,36	-0,66	33,33	8,35	1,35	0,09	35,77	8,37	-1,14	0,70	35,88
144	7,82	-0,58	-0,65	30,96	8,37	2,05	0,15	37,14	8,16	-1,04	0,73	34,06
168	7,77	-0,71	-0,56	30,55	8,33	1,92	0,15	36,50	8,20	-2,20	0,71	36,28
192	7,82	-1,55	-0,62	31,97	8,26	1,05	0,35	34,72	7,91	-1,97	-0,13	33,18
216	7,76	-0,95	-0,76	30,85	8,49	2,21	0,20	38,45	8,19	-1,83	0,26	35,20
240	7,81	-2,26	-0,16	33,02	7,97	-0,52	0,57	32,01	8,17	-2,09	0,48	35,66
264	7,92	-0,39	-0,77	31,69	7,86	-1,44	0,64	32,13	-0,42	-3,93	-0,27	7,85
288	-0,37	-2,58	-0,45	3,50	-0,83	-5,05	0,20	13,09	10,12	-1,27	2,13	54,28
312	10,05	-1,11	2,40	54,00	8,36	-1,68	0,33	36,36	8,84	-1,27	-0,75	40,15
336	8,77	-0,37	-0,76	38,76	8,34	-1,67	0,41	36,25	-0,19	-4,28	0,35	9,24
360	0,05	-3,96	0,81	8,15	-0,28	-2,43	0,40	3,07	0,27	-3,85	0,99	7,93
384	-0,27	-4,19	0,92	9,21	-0,33	-3,04	0,51	4,79	9,49	-2,24	2,34	50,23
408	8,53	-0,87	-0,03	36,76	8,40	0,61	0,34	35,48	9,20	-1,40	1,56	44,51
432	8,48	-0,98	-0,07	36,40	8,59	1,58	0,38	38,20	0,05	-3,45	0,87	6,31
456	0,13	-3,16	0,48	5,10	-0,06	-1,76	0,31	1,59	-0,12	-2,55	-0,75	3,52

¹ tomado como amostra padrão (neste caso ΔE^* é nula)

cO₂- com oxigênio

cO₂ e ant. - com oxigênio e adição de antioxidante

cO₂r - com oxigênio reduzido

Tabela B6 - Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE L*a*b* para o corante de pitaya a 40 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

t (h)	ΔL^* (cO ₂)	Δa^* (cO ₂)	Δb^* (cO ₂)	ΔE^*	ΔL^* (cO ₂ e ant.)	Δa^* (cO ₂ e ant.)	Δb^* (cO ₂ e ant.)	ΔE^*	ΔL^* (cO _{2r})	Δa^* (cO _{2r})	Δb^* (cO _{2r})	ΔE^*
0 ¹	30,96	11,73	0,85	0,00	31,11	14,34	0,67	0,00	30,96	11,73	0,85	0,00
24	8,34	-1,27	1,52	36,74	8,37	1,38	1,31	36,79	0,02	-3,16	1,34	5,88
48	8,64	-0,84	1,91	39,50	8,53	1,20	1,51	38,23	9,48	-0,46	2,36	47,78
72	0,43	-1,24	1,17	1,54	0,23	-1,10	1,33	1,52	9,25	-1,09	2,23	45,85
96	10,11	2,24	1,92	55,40	9,56	1,98	2,11	49,82	9,22	-1,47	2,43	46,48
120	10,08	1,25	2,07	53,66	9,59	2,13	2,14	50,49	9,29	-1,32	2,63	47,48
144	9,81	0,15	2,39	50,99	9,46	1,59	2,35	48,72	9,71	-2,42	2,68	53,65
168	9,70	-0,87	2,54	50,60	9,51	1,93	2,30	49,72	10,16	-2,65	4,00	63,09
192	9,89	-2,49	3,53	58,24	9,58	0,72	2,58	49,47	9,96	-2,27	3,39	57,86
216	11,02	-0,21	3,74	67,74	9,90	0,90	2,94	53,69	12,80	-2,55	6,44	105,84
240	11,82	-5,92	5,02	99,98	10,27	0,27	3,90	60,33	1,97	-4,13	4,13	19,00
264	11,82	-5,87	5,01	99,58	10,61	1,51	3,71	64,26	11,19	-3,17	3,79	74,76
288	2,89	-1,35	2,61	8,47	-0,09	-7,51	2,94	32,51	12,08	-3,72	5,15	93,10
312	15,71	-9,34	4,68	177,87	10,66	-1,31	2,49	60,70	3,15	-5,29	4,77	30,33
336	15,46	-9,45	4,69	175,16	11,31	-1,13	3,76	71,59	2,90	-5,07	5,16	30,34
360	4,52	10,36	4,68	74,76	3,41	-2,88	4,83	21,59	11,34	-3,78	4,37	80,93
384	-	-	-	-	3,42	-1,58	4,56	17,49	11,54	-5,07	4,34	88,75
408	-	-	-	-	10,68	-1,45	3,03	62,60	3,04	-5,70	6,37	41,13
432	-	-	-	-	10,64	-2,53	4,42	69,54	2,76	-5,23	3,86	24,92

¹ tomado como amostra padrão (neste caso ΔE^* é nula)

cO₂- com oxigênio

cO₂ e ant. - com oxigênio e adição de antioxidante

cO_{2r} - com oxigênio reduzido

Tabela B7 - Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE L*a*b* para o corante de pitaya a 60 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

t (h)	ΔL^* (cO ₂)	Δa^* (cO ₂)	Δb^* (cO ₂)	ΔE^*	ΔL^* (cO ₂ e ant.)	Δa^* (cO ₂ e ant.)	Δb^* (cO ₂ e ant.)	ΔE^*	ΔL^* (cO _{2r})	Δa^* (cO _{2r})	Δb^* (cO _{2r})	ΔE^*
0 ¹	40,16	18,20	1,50	0,00	40,28	18,60	0,51	0,00	40,16	18,20	1,50	0,00
24	-0,11	-0,78	0,38	0,38	0,80	-1,24	3,57	7,45	1,75	-3,44	2,19	9,84
48	1,90	-4,05	2,58	13,32	2,15	-1,75	4,63	14,54	2,72	-5,73	4,09	28,47
72	2,22	-5,63	3,37	23,94	2,66	-1,96	5,99	23,37	6,14	-13,97	8,43	151,96
96	4,48	-8,28	6,36	64,50	5,37	-5,91	9,73	79,25	-2,94	-15,77	7,25	154,93
120	-4,47	10,19	5,30	75,95	-4,00	-8,50	8,72	82,08	6,05	-14,84	8,23	162,28
144	5,86	11,29	7,89	112,03	6,90	-8,77	12,10	135,47	6,84	-16,27	8,46	191,50
168	6,14	12,35	7,89	126,20	6,97	-9,82	12,27	147,78	6,74	-16,55	8,45	195,28
192	7,23	14,16	9,38	170,35	7,61	-11,63	13,43	186,74	-6,64	-16,92	5,77	181,77
216	-1,65	16,92	7,89	175,63	-2,56	-16,25	11,18	197,65	-3,94	-17,23	5,61	171,89
240	-	-	-	-	-1,99	-17,59	11,06	217,78	-3,30	-17,32	6,03	173,62
264	-	-	-	-	-	-	-	-	-3,46	-17,27	6,08	173,60
288	-	-	-	-	-	-	-	-	5,94	-17,00	7,27	188,50
312	-	-	-	-	-	-	-	-	5,33	-17,07	6,74	182,61
336	-	-	-	-	-	-	-	-	6,50	-16,96	7,37	191,99
360	-	-	-	-	-	-	-	-	5,76	-16,98	7,03	185,31
384	-	-	-	-	-	-	-	-	7,10	-16,87	6,95	191,62
408	-	-	-	-	-	-	-	-	7,06	-17,01	6,80	192,59
432	-	-	-	-	-	-	-	-	5,68	-17,10	7,04	187,12

¹ tomado como amostra padrão (neste caso ΔE^* é nula)

cO₂ - com oxigênio

cO₂ e ant. - com oxigênio e adição de antioxidante

cO_{2r} - com oxigênio reduzido

Tabela B8 - Coordenadas colorimétricas e diferenças de cor no sistema CIE L*a*b* para o corante de pitaya a 80 °C com presença de oxigênio, adição de antioxidante e oxigênio reduzido

t (h)	ΔL^* (cO ₂)	Δa^* (cO ₂)	Δb^* (cO ₂)	ΔE^*	ΔL^* (cO ₂ e ant.)	Δa^* (cO ₂ e ant.)	Δb^* (cO ₂ e ant.)	ΔE^*	ΔL^* (cO _{2r})	Δa^* (cO _{2r})	Δb^* (cO _{2r})	ΔE^*
0 ¹	40,16	18,20	1,50	0,00	39,04	13,11	0,25	0,00	40,16	18,20	1,50	0,00
24	1,75	-3,44	2,19	9,84	8,14	-2,78	12,28	112,38	1,75	-3,44	2,19	9,84
48	2,72	-5,73	4,09	28,47	6,85	-10,20	11,37	140,15	2,72	-5,73	4,09	28,47
72	6,14	-13,97	8,43	151,96	6,94	-10,25	11,52	142,93	6,14	-13,97	8,43	151,96
96	-2,94	-15,77	7,25	154,93	5,93	-10,77	11,68	143,82	-2,94	-15,77	7,25	154,93
120	-	-	-	-	5,83	-10,87	11,73	144,76	5,10	-15,84	7,12	163,70

¹ tomado como amostra padrão (neste caso ΔE^* é nula)

cO₂- com oxigênio

cO₂ e ant. - com oxigênio e adição de antioxidante

cO_{2r} - com oxigênio reduzido

APÊNDICE C

Dados referentes aos parâmetros da higroscopicidade do corante de pitaya em pó em diferentes concentrações de maltodextrina.

Tabela C1 - Estimativa dos parâmetros para os modelos de equilíbrio higroscópico das amostras de corante de pitaya em pó, obtidos por adsorção

T (°C)	C (%)	Modelos	Parâmetros								
			R ²	A	B	K1	K2	N1	N2	DMR (%)	Distrib. de resíduos
25	10	Oswin	0,98	18,50	0,66	-	-	-	-	0,33	Tendencioso
		Peleg	0,98	-	-	24,11	99,11	0,50	6,06	0,28	Tendencioso
		Caurie	0,96	1,06	3,52	-	-	-	-	0,46	Tendencioso
25	20	Oswin	0,98	15,13	0,68	-	-	-	-	0,49	Tendencioso
		Peleg	0,99	-	-	88,72	12,86	4,32	0,54	0,09	Aleatório
		Caurie	0,99	0,31	4,32	-	-	-	-	0,10	Aleatório
25	30	Oswin	0,99	19,33	0,60	-	-	-	-	0,31	Aleatório
		Peleg	0,99	-	-	69,11	61,52	12,02	1,81	0,24	Aleatório
		Caurie	0,99	1,01	3,57	-	-	-	-	0,26	Aleatório
25	40	Oswin	0,97	19,97	0,53	-	-	-	-	0,46	Aleatório
		Peleg	0,99	-	-	51,01	54,44	1,75	7,62	0,19	Aleatório
		Caurie	0,99	0,73	3,86	-	-	-	-	0,20	Aleatório
25	50	Oswin	0,96	12,47	0,67	-	-	-	-	0,67	Tendencioso
		Peleg	0,97	-	-	66,99	475,27	3,02	45,69	0,39	Tendencioso
		Caurie	0,97	-0,37	4,92	-	-	-	-	0,50	Tendencioso
25	100 de corante	Oswin	0,92	22,89	0,53	-	-	-	-	1,14	Tendencioso
		Peleg	0,98	-	-	6,27	107,49	-0,02	3,71	0,42	Tendencioso
		Caurie	0,98	0,74	4,03	-	-	-	-	0,45	Tendencioso
25	100 de maltod.	Oswin	0,99	9,12	0,68	-	-	-	-	0,33	Aleatório
		Peleg	0,99	-	-	113,73	50,58	30,82	3,03	0,28	Aleatório
		Caurie	0,95	-2,83	7,37	-	-	-	-	0,93	Tendencioso

Tabela C2 - Estimativa dos parâmetros para os modelos de equilíbrio higroscópico das amostras de corante de pitaya em pó, obtidos por dessorção

T (°C)	C (%)	Modelos	Parâmetros								
			R ²	A	b	k1	k2	n1	n2	DMR (%)	Distrib. de resíduos
25	10	Oswin	0,97	28,89	0,46	-	-	-	-	0,42	Tendencioso
		Peleg	0,99	-	-	160,87	92,72	38,82	1,86	0,19	Aleatório
		Caurie	0,96	1,06	3,52	-	-	-	-	0,23	Tendencioso
25	20	Oswin	0,99	22,17	0,51	-	-	-	-	0,27	Tendencioso
		Peleg	0,99	-	-	75,01	74,60	22,12	1,97	0,08	Aleatório
		Caurie	0,99	1,40	3,12	-	-	-	-	0,17	Aleatório
25	30	Oswin	0,97	25,61	0,47	-	-	-	-	0,38	Tendencioso
		Peleg	0,99	-	-	2139,73	82,14	109,34	1,92	0,11	Aleatório
		Caurie	0,99	1,01	3,57	-	-	-	-	0,27	Tendencioso
25	40	Oswin	0,99	24,86	0,44	-	-	-	-	0,21	Aleatório
		Peleg	0,99	-	-	83,03	70,33	24,23	1,66	0,12	Aleatório
		Caurie	0,99	1,74	2,72	-	-	-	-	0,25	Aleatório
25	50	Oswin	0,97	18,14	10,50	-	-	-	-	0,47	Tendencioso
		Peleg	0,98	-	-	59,60	66,91	28,17	2,25	0,24	Aleatório
		Caurie	0,99	0,98	3,40	-	-	-	-	0,34	Aleatório
25	100 de corante	Oswin	0,75	24,55	1,07	-	-	-	-	1,27	Aleatório
		Peleg	0,90	-	-	817,94	6,22	8,09	0,42	0,73	Aleatório
		Caurie	0,77	0,90	4,66	-	-	-	-	1,22	Aleatório
25	100 de maltod.	Oswin	0,96	18,99	0,65	-	-	-	-	0,63	Aleatório
		Peleg	0,96	-	-	0,00	47,86	- 4,49	1,29	0,51	Aleatório
		Caurie	0,96	1,52	2,82	-	-	-	-	0,63	Aleatório