

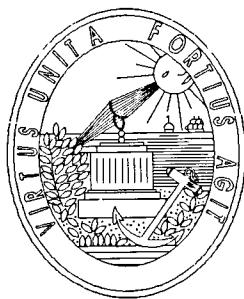
Maria M. Fernandes da F. e Sá Pimenta

Interpretação do
Comportamento e Estabilidade

DEQ
FEUP
1997

**Interpretação do Comportamento e Estabilidade
dos Alimentos considerados como
Sistemas Poliméricos Naturais Plastificados pela Água**

Maria Manuel Fernandes da Fonseca e Sá Pimenta

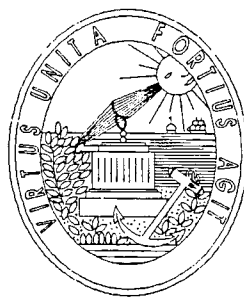


Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto

1997

Interpretação do Comportamento e Estabilidade
dos Alimentos considerados como
Sistemas Poliméricos Naturais Plastificados pela Água

Maria Manuel Fernandes da Fonseca e Sá Pimenta



Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto

1997

DEA

1997

Interpretação do Comportamento e Estabilidade dos Alimentos considerados como Sistemas Poliméricos Naturais Plastificados pela Água

Maria Manuel Fernandes da Fonseca e Sá Pimenta

Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
para prestação de provas de doutoramento

Trabalho realizado com o apoio financeiro da Junta Nacional de Investigação
Científica e Tecnológica no âmbito do Programa Ciência (contrato BD/58/90-IF)

66043) P/Intem/Inti - Cot

11863

27 07 97

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto

1997

Tese realizada sob a orientação do
Doutor Alberto Manuel Carneiro Sereno
Professor Associado

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto
1997

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Alberto Sereno a supervisão técnica e humana desta tese, concretizadas na crítica cuidada e no incentivo pessoal.

Aos meus colegas do laboratório, Alexandre, Gonçalo e Amato, bem como a todos os outros colegas de doutoramento pela amizade solidária e toda a a colaboração dispensada sempre que necessário.

Ao Departamento de Engenharia Química e ao seu corpo docente pela partilha de conhecimentos e pelos meios facultados para a concretização da tese.

Ao Departamento de "Food and Drug Analysis" do Instituto do Ambiente do Centro Comum de Investigação de Ispra (Itália), nas pessoas do Professor Giorgio Serrini e da Engenheira Arminda Machado pelos meios facultados para a prossecução deste trabalho.

À Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica pela concessão da bolsa de doutoramento BD/58/90-IF, ao abrigo do Program Ciência.

Aos meus Pais e Irmãos pelo apoio sempre presente.

Ao Pedro por toda a atenção e colaboração dispensadas.

SUMÁRIO

O presente trabalho teve como principais objectivos estudar e interpretar o comportamento de produtos alimentares encarados como polímeros naturais plastificados recorrendo a conceitos desenvolvidos no âmbito da ciência de polímeros, e averiguar a possível dependência da velocidade de reacção química de deterioração desses produtos (escurecimento não-enzimático) com um desses importantes conceitos, a temperatura de transição vítrea.

Para a concretização destes objectivos foi necessário conhecer as características de sorção dos produtos alimentares (relação entre a actividade da água ou humidade relativa e o conteúdo de humidade a determinada temperatura, traduzido pela chamada isotérmica de sorção) para, uma vez determinados os diagramas de estado (representação dos estados físicos do produto em função da temperatura e composição incluindo a relação entre a temperatura de transição vítrea e o conteúdo de humidade), poder averiguar a dependência da cinética da reacção de deterioração a várias temperaturas e humidades relativas com a temperatura de transição vítrea.

Na primeira parte do trabalho foi estabelecida e testada uma metodologia experimental para a determinação das isotérmicas de sorção. A determinação experimental foi efectuada pelo método estático-gravimétrico e pela utilização de um higrómetro eléctrico. Foram determinadas as isotérmicas de sorção de alguns frutos e vegetais e aos resultados obtidos foi ajustado o modelo de GAB, modelo recomendado pelo projecto Europeu COST 90 sobre as propriedades físicas dos alimentos. Através das isotérmicas a diferentes temperaturas foi possível estimar os respectivos calores de sorção, o que constitui um contributo adicional para a caracterização física desses produtos.

Na segunda parte foi dada uma maior ênfase aos estados amorfos de "não-equilíbrio" do alimento (pastoso e vítreo). Foi efectuada uma recapitulação dos principais contributos visando a aplicação da ciência dos polímeros aos produtos alimentares, e esses conceitos foram utilizados no estudo do comportamento de quatro produtos (cebola, morango, uva e compota de pêsego). A ocorrência da transição vítrea foi verificada experimentalmente e foram determinadas as temperaturas de transição vítrea respectivas, utilizando a técnica de calorimetria diferencial com varrimento de temperatura. Foi assim possível construir o diagrama de estado para os diferentes produtos estudados.

Na terceira parte efectuou-se um estudo de estabilidade durante a armazenagem através da

determinação experimental da cinética de escurecimento não-enzimático da cebola e do morango liofilizados e pulverizados a diferentes temperaturas e humidades relativas. Foi ainda estudada a dependência do coeficiente cinético com a temperatura pelos modelos de Arrhenius e de Williams-Landel-Ferry (este último modelo função da temperatura de transição vítrea); o modelo de WLF conduziu a uma melhor representação dos valores experimentais.

Os resultados obtidos apontam para a confirmação da hipótese formulada da dependência de alterações químicas com a temperatura de transição vítrea. Este resultado, que pode ser considerado como a mais relevante contribuição deste estudo para a ciência de alimentos, necessita naturalmente ser alargado e verificado com outros produtos.

SOMMAIRE

Ce travail a eu comme principaux objectifs l'étude du comportement des produits alimentaires envisagés comme des polymères naturels plastifiés, en faisant appel aux principes de la théorie de la science des polymères, et la recherche de la possible dépendance des vitesses de réaction de détérioration (brunissement non enzymatique) de la température de transition vitreuse.

Pour la réalisation de ces deux objectifs il a fallu connaître les caractéristiques d'adsorption des produits alimentaires (relation entre l'activité de l'eau ou l'humidité relative et la teneur en eau à chaque température - isotherme d'adsorption) ayant en vue étudier la dépendance de la cinétique de la réaction de détérioration, à différentes températures et humidité relatives de la température de transition vitreuse, les diagrammes d'état étant déterminés.

Dans la première partie du travail une méthodologie expérimentale a été établie et testée pour déterminer des isothermes d'adsorption. La détermination expérimentale a été achevée par la méthode d'équilibre statique et par l'utilisation d'un hygromètre électrique. Les isothermes d'adsorption pour quelques fruits et végétaux ont été déterminées et les résultats obtenus ont été corrélés selon le modèle de GAB, modèle proposé par le projet européen COST 90 -sur les propriétés physiques des aliments. En partant des isothermes à différentes températures il a été possible de déterminer les correspondantes chaleurs d'adsorption.

Dans la deuxième partie une attention particulière a été donnée aux états amorphes de "non-équilibre" (gommeux et vitreux) de l'aliment. Après la révision de la bibliographie sur l'application de la science des polymères au comportement des produits alimentaires, les mêmes concepts ont été appliqués à quatre produits (oignon, fraise, raisins et confiture de pêche). L'occurrence de la transition vitreuse, déterminée par calorimétrie différentielle à balayage de température, a permis la construction du diagramme d'état pour les différents produits étudiés.

Dans la troisième partie on a effectué une étude de stabilité pendant le stockage, en déterminant la cinétique de brunissement non enzymatique de l'oignon et de la fraise lyophilisés et triturés à des différentes températures et humidités relatives. On a également étudié la variation du coefficient cinétique avec la température par les modèles de Arrhenius et de Williams-Landel-Ferry. Celui-ci, fonction de la température de transition vitreuse, a conduit à une meilleure représentation des valeurs expérimentales.

Les résultats obtenus suggèrent la confirmation de l'hypothèse de dépendance de la cinétique de dégradation chimique de la température de transition vitreuse. Ce résultat, qui peut être considéré comme la plus importante contribution de cet étude pour la science des aliments, nécessite naturellement d'être appliqué à d'autres produits.

ABSTRACT

It was the main objective of this work to investigate and explain the behaviour of food products, seen as natural plastified polymers, based on principles from Polymer Science theory. Furthermore, the change on the rates of typical deteriorative chemical reactions (non-enzymic browning) with the glass transition temperature of the material was studied.

To achieve those goals it was necessary to obtain sorption characteristics of food materials (the relation between water activity or equilibrium relative humidity vs. moisture content at each temperature - sorption isotherm). Such information is required to study the kinetic dependence of non-enzymic browning on glass transition temperature, given the state diagram for the material. These objectives were reached as follows:

In the first part of the work experimental methodologies to determine sorption isotherms were implemented and tested. The techniques studied involved the static equilibrium method and the use of an electric hygrometer. Sorption isotherms for several fruits and vegetables were measured and the experimental results fitted to GAB model, as recommended by European project COST 90 on Physical Properties of Foods. From values of sorption isotherms at different temperatures, heats of sorption were estimated.

In the second part of the work, the emphasis was on amorphous non-equilibrium state of foods (rubbery and vitreous). Following a review of previous attempts to explain food behaviour from polymer science view point, the same concepts were applied to the characterisation of four products: onion, strawberry, grape and peach jam. Glass transition temperatures for the materials equilibrated under different relative humidities were determined by differential scanning calorimetry (DSC) allowing state diagrams of such materials to be obtained.

In the third part of the work the rate of non-enzymic browning of powdered onion and strawberry in shelf-life studies at different storage temperatures and relative humidities were measured. Arrhenius and Williams-Landel-Ferry models were used to describe the dependence of the rate of reaction with temperature. It was observed that Williams-Landel - Ferry model seems to lead to a better description of the experimental results.

Such conclusion suggests the confirmation of the initial hypothesis of the dependence of the rates of deteriorative chemical reaction on glass transition temperature. This result, considered the most relevant contribution of this work for the science of food materials, should obviously be extended to and confirmed with other materials.

Índice

Capítulo 1 Introdução - Metodologias de Previsão da Estabilidade de	
Sistemas Alimentares	1
1.1 Actividade da água	1
1.1.1 Definição termodinâmica de actividade da água	2
1.1.2 Relação entre a actividade da água e estabilidade do alimento	3
1.2 Um conceito alternativo para caracterizar a estabilidade dos produtos alimentares: a aproximação à ciência de polímeros	5
1.3 Dependência das propriedades mecânicas e das cinéticas degradativas com a temperatura - a equação de Williams-Landel-Ferry	9
1.4 Síntese	12
1.5 Objectivos da tese	12
1.6 Referências	13
Capítulo 2 Actividade da Água, Isotérmicas e Calores de Sorção	19
2.1 Introdução	19
2.1.1 Actividade da água	19
2.1.2 Isotérmicas de sorção	21
2.1.3 Métodos de determinação da actividade da água	23
2.1.4 Métodos instrumentais utilizados na determinação de isotérmicas de sorção	25
2.1.5 Modelos numéricos para a representação de isotérmicas de sorção	25
2.1.6 Calores de sorção	27
2.2 Materiais e métodos de determinação experimental de isotérmicas de sorção	29
2.2.1 Amostras e tratamento prévio	29
2.2.2 Método experimental	31
2.2.3 Correlação dos resultados obtidos	33
2.2.4 Calores de sorção	34
2.3 Resultados e discussão	35
2.3.1 Isotérmicas de sorção	36
2.3.2 Calores de sorção	49
2.4 Conclusões	51
2.5 Referências	52

Capítulo 3 Descrição Polimérica dos Alimentos - o Estado Vítreo e os

Alimentos	57
3.1 Introdução - Noções da Ciência de Polímeros.....	57
3.1.1 O estado amorfo.....	58
3.1.2 O estado cristalino.....	60
3.1.3 Descrição termodinâmica da transição vítrea.....	61
3.1.4 Métodos de determinação da transição vítrea.....	62
3.1.5 Efeito do peso molecular, composição e pressão na temperatura de transição vítrea.....	65
3.1.6 Dependência das propriedades mecânicas com a temperatura de transição vítrea.....	68
3.2 A transição vítrea na engenharia alimentar.....	69
3.2.1 Sistemas alimentares com um conteúdo de humidade baixo.....	71
3.2.2 Sistemas alimentares com conteúdo de humidade elevado quando congelados.....	72
3.2.3 Plastificação dos alimentos pela água.....	76
3.2.4 Previsão da temperatura de transição vítrea de produtos alimentares a diferentes humidades relativas.....	77
3.2.5 Previsão da temperatura de transição vítrea de produtos alimentares usando a equação de mistura.....	77
3.2.6 A equação de Williams-Landel-Ferry nos produtos alimentares.....	79
3.2.7 Métodos de determinação da transição vítrea utilizados nos produtos alimentares.....	80
3.2.8 Trabalhos efectuados interpretando o comportamento dos produtos / componentes alimentares como polímeros sintéticos.....	81
3.3 Conclusões.....	82
3.4 Referências.....	83

Capítulo 4 Transições Vítreas e Diagramas de Estado de alguns Frutos

e Vegetais	96
4.1 Introdução	96
4.2 Materiais e métodos	96
4.2.1 Materiais utilizados.....	96
4.2.2 Preparação da amostra.....	97
4.2.3 Calorimetria diferencial com varrimento de temperatura (DSC)	97
4.3 Resultados e discussão	99
4.3.1 Comportamento térmico das amostras que não sofreram "annealing"	99
4.3.2 Comportamento térmico das amostras que sofreram "annealing".....	113
4.3.3 Variação da temperatura de início de transição vítrea com a actividade da água	117

4.3.4 Determinação do mínimo conteúdo de água não congelada, Xg'	119
4.3.5 Diagramas de estado	123
4.4 Conclusões	127
4.5 Referências	128
Capítulo 5 Estudos de Estabilidade	131
5.1 Introdução	131
5.1.1 Dependência da velocidade das reacções de escurecimento não-enzimático com a actividade da água	133
5.1.2 Dependência da velocidade das reacções de escurecimento não-enzimático com a temperatura	133
5.2 Determinação da cinética de deterioração de cebola e morango liofilizados em pó, a diferentes temperaturas	136
5.2.1 Introdução	136
5.2.2 Materiais e métodos	137
5.3 Resultados e discussão	141
5.3.1 Observação visual das amostras	141
5.3.2 Cinética da reacção de escurecimento	141
5.3.3 Relação da cinética de deterioração com a temperatura	157
5.4 Conclusões	166
5.5 Referências	167
Capítulo 6 Conclusões e Trabalho Futuro	171
Nomenclatura	174
Apêndice A Dados de sorção dos produtos estudados	177
Apêndice B Termogramas obtidos por Calorimetria Diferencial com Varrimento de Temperatura	187

Lista de Figuras

Capítulo 1

Figura 1.1 - Mapa de estabilidade dos alimentos (Labuza, 1970).....	4
Figura 1.2 - "Mapa dinâmico" a quatro-dimensões, com eixos de temperatura, concentração, tempo e pressão (Slade e Levine, 1991) que pode ser usado para descrever as alterações da mobilidade nos sistemas de "não-equilíbrio" vítreo e pastoso.....	7
Figura 1.3 - Diagrama de estado típico.....	8
Figura 1.4 - Temperatura de transição vítrea, T_g , em função do conteúdo de humidade para a elastina (Kakivaya e Hoeve, 1975).....	9
Figura 1.5 - Estrutura da tese.....	13

Capítulo 2

Figura 2.1 - Representação de uma isotérmica de sorção.....	22
Figura 2.2 - Representação esquemática da histerese de sorção.....	22
Figura 2.3 - Representação esquemática de um Manómetro Diferencial.....	24
Figura 2.4 - Esquema do frasco higróstático.....	31
Figura 2.5 - Higrómetro eléctrico Novasina.....	32
Figura 2.6 - Isotérmica de sorção de UVA (resultados obtidos neste trabalho pelo método Estático-Gravimétrico, a 25°C).....	37
Figura 2.7 - Isotérmicas de sorção de AMEIXA seca (resultados obtidos neste trabalho pelo método Estático-Gravimétrico a 25°C; resultados obtidos por Tsami et al. 1990a pelo método Estático-Gravimétrico, a 15°C e a 30°C).....	37
Figura 2.8 - Isotérmica de sorção de CORINTOS secos (resultados obtidos neste trabalho a 25°C pelo método Estático-Gravimétrico e pelo Higrómetro Eléctrico; resultados obtidos por Tsami et al. 1990a pelo método Estático-Gravimétrico a 15°C e a 30°C).....	38
Figura 2.9 - Isotérmica de sorção de PÊSSEGO seco (resultados obtidos neste trabalho pelo método Estático-Gravimétrico a 25°C).....	38

- Figura 2.10- Isotérmicas de adsorção de CEBOLA liofilizada (resultados obtidos neste trabalho determinados pelo método Estático-Gravimétrico a 25°C, em pó e em fatia; por Alcaraz et al., 1977, pelo método manométrico, para fatia liofilizada a 17°C) 39
- Figura 2.11- Isotérmicas de adsorção de ERVILHA liofilizada (resultados obtidos neste trabalho determinados pelo método Estático-Gravimétrico a 25°C; por Lafuente e Piñaga, 1966, pelo mesmo método e temperatura). 39
- Figura 2.12- Isotérmicas de adsorção de BATATA DESIREE liofilizada (resultados obtidos neste trabalho a 25°C pelo método Estático-Gravimétrico, para cebola em pó e em fatia)..... 40
- Figura 2.13- Isotérmica de adsorção de BATATA KENNEBEC liofilizada em fatia (resultados obtidos neste trabalho a 25°C pelo método Estático-Gravimétrico)..... 40
- Figura 2.14- Isotérmicas de sorção de PÊRA liofilizada em fatia (resultados obtidos neste trabalho determinados pelo Higrómetro Eléctrico a 15°C, adsorção e dessorção)..... 41
- Figura 2.15- Isotérmicas de sorção de PÊRA liofilizada em fatia (resultados obtidos neste trabalho determinados pelo Higrómetro Eléctrico a 25°C, adsorção e dessorção, e, por Wolf et al., 1973, por um método Gravimétrico, a 25°C). 41
- Figura 2.16- Isotérmicas de adsorção de MORANGO liofilizado (resultados obtidos neste trabalho determinados pelo método Estático-Gravimétrico a 25°C; por Roos, 1987 e por Lafuente e Piñaga, 1966, pelo mesmo método e à mesma temperatura)..... 42
- Figura 2.17- Isotérmicas de sorção de MARMELADA FERBAR (resultados obtidos neste trabalho pelo método Estático-Gravimétrico a 25°C, 35°C e 45°C). 42
- Figura 2.18- Isotérmicas de sorção de MARMELADA TAPADA NOVA (resultados obtidos neste trabalho pelo método Estático-Gravimétrico, a 25°C, 35°C e a 45°C). 43
- Figura 2.19- Isotérmicas de sorção de COMPOTA DE PÊSSEGO LINEA (resultados obtidos neste trabalho pelo método Estático-Gravimétrico, a 25°C, 35°C e a 45°C). 43
- Figura 2.20- Isotérmicas de sorção de COMPOTA DE PÊSSEGO BÉBÉ (resultados obtidos neste trabalho pelo método Estático-Gravimétrico a 25°C, 35°C e 45°C). 44

Figura 2.21 - Isotérmicas de sorção de COMPOTA DE PÊSSEGO ZUEGG (resultados obtidos neste trabalho pelo método Estático-Gravimétrico a 25°C, 35°C e 45°C).....	44
Figura 2.22 - Isotérmicas de sorção de COMPOTA DE PÊSSEGO SUMOL (resultados obtidos neste trabalho pelo método Estático-Gravimétrico a 25°C, 35°C e 45°C).....	45
Figura 2.23 - Calor isostérico de sorção das marmeladas FERBAR e TAPADA NOVA em função do conteúdo de humidade.....	50
Figura 2.24 - Calor isostérico de sorção das compotas LINEA, BEBE, ZUEGG e SUMOL em função do conteúdo de humidade.	50
 Capítulo 3	
Figura 3.1 - Distribuição típica de pesos moleculares	57
Figura 3.2 - Representação esquemática de um polímero amorfo.....	58
Figura 3.3 - Representação esquemática de cristalites poliméricas.	60
Figura 3.4 - Microfotografia evidenciando a estrutura esferulítica do polipropileno (Fried, 1995).....	60
Figura 3.5 - Velocidade de crescimento das esferulites de um polímero sintético (PET) em função da temperatura à pressão de 1 bar (Fried, 1995).....	61
Figura 3.6 - Variação do volume com a temperatura (a pressão constante) numa transição de primeira-ordem.....	62
Figura 3.7 - Termograma típico obtido por DSC.....	63
Figura 3.8 - Variação do calor específico, C_p , com a temperatura, para diferentes velocidades de aquecimento e arrefecimento.....	64
Figura 3.9 - Diagrama esquemático típico do estado físico dos materiais que são solúveis e plastificados pela água (adaptado de Roos e Karel, 1991e).	70
Figura 3.10 - Representação esquemática de um diagrama de estado para um sistema água-soluto.....	74
Figura 3.11 - Comportamento de um sistema após diferentes tratamentos térmicos.	75
Figura 3.12 - Plastificação de sacarose amorfa pela água - obtido por DSC (Roos e Karel, 1991c)	77

Capítulo 4

Figura 4.1 - Comportamento térmico de cebola liofilizada em pó e humidificada em atmosferas de humidade relativa entre 12% e 76%	100
Figura 4.2 - Comportamento térmico de cebola fresca e liofilizada em pó humidificada em atmosferas de humidade relativa 85% e 90%	101
Figura 4.3 - Comportamento térmico de cebola liofilizada em fatia e humidificada em atmosferas de humidade relativa entre 12% e 76%	102
Figura 4.4 - Comportamento térmico de cebola fresca e liofilizada em fatia humidificada em atmosferas de humidade relativa 85% e 90%	103
Figura 4.5 - Comportamento térmico de uva humidificada em atmosferas de humidade relativa entre 12% e 76%	104
Figura 4.6 - Comportamento térmico de uva fresca e humidificada em atmosferas de humidade relativa 85% e 90%	105
Figura 4.7 - Comportamento térmico de morango liofilizado em pó e humidificado em atmosferas de humidade relativa entre 12% e 76%	106
Figura 4.8 - Comportamento térmico de morango fresco e liofilizado em pó humidificado em atmosferas de humidade relativa 85% e 90%	107
Figura 4.9 - Comportamento térmico de compota de pêsego humidificada em atmosferas de humidade relativa entre 12% e 76%	108
Figura 4.10 - Comportamento térmico de compota de pêsego humidificada em atmosferas de humidade relativa entre 81% e 97%	109
Figura 4.11 - Termograma obtido para a uva humidificada numa atmosfera de 85% de humidade relativa	112
Figura 4.12 - Comportamento térmico de morango liofilizado em pó, humidificado numa atmosfera de 85% de humidade relativa, antes e após 1hr e 4hr de "annealing"	113
Figura 4.13 - Comportamento térmico de uva humidificada numa atmosfera de 85% de humidade relativa após 4hr de "annealing"	115
Figura 4.14 - Comportamento térmico de uva humidificada numa atmosfera de 85% de humidade relativa após 4hr de "annealing" (gama de T_g' e T_m')	115
Figura 4.15 - Variação da temperatura de início de transição vítrea, T_{g_i} , com a actividade da água, a_w , para: A - cebola liofilizada em pó; B - cebola	

lioofilizada em fatia; C - uva; D - morango liofilizado em pó; E - compota de pêssego	118
Figura 4.16 - Variação da entalpia de fusão do gelo com o conteúdo de humidade para: A - cebola liofilizada (pó e fatias); B - uva; C - morango liofilizado em pó; D - compota de pêssego	120
Figura 4.17 - Diagrama de estado da cebola (em pó e em fatia).....	124
Figura 4.18 - Diagrama de estado da uva	124
Figura 4.19 - Diagrama de estado do morango, obtido neste trabalho e por Roos (1987) para a variedade Senga Sengana.....	125
Figura 4.20 - Diagrama de estado da compota de pêssego.....	125

Capítulo 5

Figura 5.1 - Esquema das reacções de escurecimento não-enzimático (Nursten, 1980).....	132
Figura 5.2 - Esquema do procedimento experimental para a determinação da cinética de escurecimento da cebola	138
Figura 5.3 - Esquema do procedimento experimental para a determinação da cinética de escurecimento do morango.....	140
Figura 5.4 - Escurecimento não-enzimático da cebola liofilizada em pó humidificada numa atmosfera de 33% de humidade relativa a diferentes temperaturas (5°C, 15°C, 25°C, 35°C e 45°C).....	142
Figura 5.5 - Escurecimento não-enzimático da cebola liofilizada em pó humidificada numa atmosfera de 44% de humidade relativa a diferentes temperaturas (5°C, 15°C, 25°C, 35°C e 45°C).....	143
Figura 5.6 - Escurecimento não-enzimático da cebola liofilizada em pó humidificada numa atmosfera de 53% de humidade relativa a diferentes temperaturas (5°C, 15°C, 25°C, 35°C e 45°C).....	144
Figura 5.7 - Escurecimento não-enzimático da cebola liofilizada em pó a diferentes temperaturas e humidades relativas (5°C, 15°C, 25°C, 35°C e 45°C -sendo o símbolo a preto referente a 33%, a cinzento 44% e a branco 53% de humidade relativa).....	145
Figura 5.8 - Escurecimento não-enzimático da cebola liofilizada em pó a diferentes temperaturas e humidades relativas (5°C, 15°C e 25°C - sendo o símbolo a	

preto referente a 33%, a cinzento 44% e a branco 53% de humidade relativa) na gama de absorvância de 0 a 0.3	145
Figura 5.9 - Degradação da antocianina em morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 33% de humidade relativa a diferentes temperaturas (15°C, 25°C, 35°C e 45°C).	149
Figura 5.10 - Degradação da antocianina em morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 44% de humidade relativa a diferentes temperaturas (15°C, 25°C, 35°C e 45°C)	150
Figura 5.11 - Degradação da antocianina em morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 53% de humidade relativa a diferentes temperaturas (15°C, 25°C, 35°C e 45°C).	151
Figura 5.12 - Degradação da antocianina em morango liofilizado em pó a diferentes temperaturas e humidades relativas (15°C, 25°C, 35°C e 45°C - sendo o símbolo a preto referente a 33%, a cinzento 44% e a branco 53% de humidade relativa).....	152
Figura 5.13 - Inverso da absorvância em função do tempo para morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 33% de humidade relativa a diferentes temperaturas (15°C, 25°C, 35°C e 45°C).....	153
Figura 5.14 - Inverso da absorvância em função do tempo para morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 44% de humidade relativa a diferentes temperaturas (15°C, 25°C, 35°C e 45°C).....	154
Figura 5.15 - Inverso da absorvância em função do tempo para morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 53% de humidade relativa a diferentes temperaturas (15°C, 25°C, 35°C e 45°C).....	155
Figura 5.16 - $\ln(K)$ vs. $1/T$, para $a_w=0.33$, 0.44 e 0.53 e equação de Arrhenius, para a cebola.	158
Figura 5.17 - $\ln(K)$ vs. $1/T$, para $a_w=0.33$, 0.44 e 0.53 e equação de Arrhenius, para o morango.	158
Figura 5.18 - $\ln(K)$ vs. $1/T$, para $a_w=0.33$, 0.44 e 0.53, equação de Arrhenius e equação de WLF, para cebola liofilizada em pó.....	161
Figura 5.19 - $\ln(K)$ vs. $1/T$, para $a_w=0.33$, 0.44 e 0.53, equação de Arrhenius e equação de WLF, para morango liofilizado em pó.....	161
Figura 5.20 - Análise dos resíduos dados pela equação de Arrhenius para a cebola ($a_w=0.33$, 0.44 e 0.53).	164

Figura 5.21 - Análise dos resíduos dados pela equação de WLF para a cebola ($a_w=0.33, 0.44$ e 0.53).	164
Figura 5.22 - Análise dos resíduos dados pela equação de Arrhenius para o morango ($a_w=0.33, 0.44$ e 0.53).	165
Figura 5.23 - Análise dos resíduos dados pela equação de WLF para o morango ($a_w=0.33, 0.44$ e 0.53).	165

Apêndice B

Figuras B.1 a B.12 - Termogramas obtidos com cebola liofilizada em pó.....	188
Figuras B.13 a B.24 - Termogramas obtidos com cebola liofilizada em fatia	194
Figura B.25 - Termograma de cebola fresca.	200
Figura B.26 a B.36 - Termogramas obtidos com uva.....	201
Figura B.38 a B.49 - Termogramas obtidos com morango liofilizado em pó	208
Figura B.50 - Termograma de morango fresco.	214
Figura B.51 a B.69 - Termogramas obtidos com compota de pêsego	215

Lista de Tabelas

Capítulo 2

Tabela 2.1 - Alguns modelos matemáticos usados para descrever isotérmicas de sorção de alimentos.....	26
Tabela 2.2 - Conteúdo de humidade inicial dos produtos estudados.....	35
Tabela 2.3 - Conteúdo de açúcar das marmeladas e compotas de pêsego.....	35
Tabela 2.4 - Parâmetros calculados para o modelo de GAB (3 parâmetros) para as marmeladas.....	47
Tabela 2.5 - Parâmetros calculados para o modelo de GAB (5 parâmetros) para as marmeladas.....	47
Tabela 2.6 - Parâmetros calculados para o modelo de GAB (3 parâmetros) para as compotas de pêsego (L - LINEA; B - BEBE; Z - ZUEGG; S - SUMOL).....	48
Tabela 2.7 - Parâmetros calculados para o modelo de GAB (5 parâmetros) para as compotas de pêsego.....	48
Tabela 2.8 - Parâmetros Empíricos, Q_0 , Q_1 e X_0 da Equação 2.24.....	51

Capítulo 3

Tabela 3.1 - Outros métodos utilizados para determinar as transições vítreas nos produtos alimentares e trabalhos mais relevantes efectuados por esse método.....	80
Tabela 3.2 - Trabalhos efectuados interpretando o comportamento dos produtos/ componentes alimentares como polímeros sintéticos.....	81

Capítulo 4

Tabela 4.1 - Temperaturas de transição vítrea (T_{g_i} e T_{g_f}) de cebola liofilizada (em pó e em fatias) humidificada para diferentes actividades da água.....	110
Tabela 4.2 - Temperaturas de transição vítrea (T_{g_i} e T_{g_f}) de uva e morango liofilizado para diferentes actividades da água.....	110
Tabela 4.3 - Temperaturas de transição vítrea (T_{g_i} e T_{g_f}) de compota de pêsego ZUEGG para diferentes actividades da água.....	111

Tabela 4.4 - Temperaturas de início de cristalização, início e pico de fusão e entalpia de fusão da cebola em pó para diferentes actividades da água.	116
Tabela 4.5 - Temperaturas de início de cristalização, início e pico de fusão e entalpia de fusão da cebola em fatias para diferentes actividades da água.	116
Tabela 4.6 - Temperaturas de início de cristalização, início e pico de fusão e entalpia de fusão da uva para diferentes actividades da água.	116
Tabela 4.7 - Temperaturas de início de cristalização, início e pico de fusão e entalpia de fusão do morango para diferentes actividades da água.	117
Tabela 4.8 - Temperaturas de início de cristalização, início e pico de fusão e entalpia de fusão da compota de pêsego para diferentes actividades da água.	117
Tabela 4.9 - Parâmetros da equação 4.1 para os quatro produtos estudados.	119
Tabela 4.10- Parâmetros e coeficiente de correlação da Equação 4.2 para os produtos estudados.	121
Tabela 4.11- Valores do mínimo conteúdo de água não-congelável e da temperatura de transição vítrea dos diferentes produtos quando a matriz sólida foi maximamente concentrada.	121
Tabela 4.12- Valores do mínimo conteúdo de água não-congelável obtido por outros autores.	121
Tabela 4.13- Valores de T_g' e T_m' determinados experimentalmente para os produtos estudados.	122
Tabela 4.14- Parâmetros da equação de Gordon-Taylor.	126
Capítulo 5	
Tabela 5.1 - Valores do coeficiente de velocidade, desvio padrão e erro relativo associados, a diferentes temperaturas e actividades da água, para a cebola liofilizada em pó.	146
Tabela 5.2 - Valores dos coeficientes de velocidade corrigidos para a mesma actividade da água.	147
Tabela 5.3 - Valores do coeficiente de velocidade, desvio padrão e erro relativo associados, a diferentes temperaturas e actividades da água, para o morango liofilizado em pó.	156
Tabela 5.4 - Valores dos coeficientes de velocidade corrigidos para a mesma actividade da água, para o morango liofilizado em pó.	157

Tabela 5.5 - Valores dos parâmetros da equação de Arrhenius e do desvio padrão do ajuste para a cebola.....	159
Tabela 5.6 - Valores dos parâmetros da equação de Arrhenius e do desvio padrão do ajuste para o morango.....	159
Tabela 5.7 - Valores de Tg_i para a cebola e o morango liofilizados em pó para a_w igual a 0.33, 0.44 e 0.53.....	160
Tabela 5.8 - Valores dos parâmetros da equação de WLF e do desvio padrão do ajuste para a cebola liofilizada em pó.....	160
Tabela 5.9 - Valores dos parâmetros da equação de WLF e do desvio padrão do ajuste para o morango liofilizado em pó.....	160

Apêndice A

Tabela A.1 - Actividade da água das soluções saturadas de sais utilizadas a várias temperaturas.....	178
Tabela A.2 - Dados das isotérmicas de sorção de ameixa e pêssego secos a 25°C determinados pelo método estático.....	178
Tabela A.3 - Dados da isotérmica de sorção de corintos secos a 25°C determinados pelo método estático e por um higrómetro eléctrico.....	179
Tabela A.4 - Dados das isotérmicas de adsorção e dessorção de pêra liofilizada a 15°C determinados por um higrómetro eléctrico.....	179
Tabela A.5 - Dados das isotérmicas de adsorção e dessorção de pêra liofilizada a 25°C determinados por um higrómetro eléctrico.....	180
Tabela A.6 - Dados das isotérmicas de sorção de batata liofilizada: Desiree (fatias e pó) e Kennebec (fatias) a 25°C determinados pelo método estático.....	180
Tabela A.7 - Dados da isotérmica de sorção de cebola liofilizada a 25 C(pó e fatias) determinados pelo método estático.....	181
Tabela A.8 - Dados das isotérmicas de sorção de ervilha e morango liofilizados a 25 C determinados pelo método estático.....	181
Tabela A.9 - Dados da isotérmica de sorção de uva a 25 C determinados pelo método estático.....	182
Tabela A.10 - Dados das isotérmicas de adsorção de Marmelada Ferbar a 25°C, 35°C e 45°C determinados pelo método estático.....	182
Tabela A.11 - Dados das isotérmicas de adsorção de Marmelada Tapada Nova a 25°C, 35°C e 45°C determinados pelo método estático.....	183

Tabela A.12 - Dados das isotérmicas de adsorção de compota Linea a 25°C, 35°C e 45°C determinados pelo método estático.	183
Tabela A.13 - Dados das isotérmicas de adsorção de compota Bebé a 25°C, 35°C e 45°C determinados pelo método estático.	184
Tabela A.14 - Dados das isotérmicas de adsorção de compota Zuegg a 25°C, 35°C e 45°C determinados pelo método estático.	184
Tabela A.15 - Dados das isotérmicas de adsorção de compota Sumol a 25°C, 35°C e 45°C determinados pelo método estático.	185
Tabela A.16 - Parâmetros calculados para o modelo de GAB (3 parâmetros) para os produtos naturais e processados estudados.	186

Capítulo 1

Introdução - Metodologias de Previsão da Estabilidade de Produtos Alimentares

1.1 Actividade da água

A água é o principal constituinte dos alimentos e materiais biológicos. Desde a Antiguidade é conhecido o seu importante papel na conservação dos alimentos: descrições de preservação dos alimentos por secagem ao sol podem ser encontradas na Bíblia, nos hieróglifos egípcios e nos jornais de Marco Polo (Labuza, 1976); os egípcios utilizavam métodos de conservação por imersão em soluções salinas ou de açúcares (Tannahill, 1974; Darby, 1976). O princípio subjacente a estes processos é o controlo do conteúdo de humidade por remoção de água de modo a tornar os produtos estáveis à deterioração química e microbiológica. Até aos anos 50 muitos atributos dos produtos alimentares com elevada percentagem de água eram expressos em termos do conteúdo de água.

Nos anos 50, Scott (1957) e Salwin (1959), independentemente, sugeriram que era a **actividade da água**, a_w (definida na altura como uma pressão de vapor de equilíbrio) mais do que o conteúdo de humidade que controlava os vários processos de deterioração. A actividade da água é, hoje, descrita pela razão entre a pressão de vapor da água em equilíbrio com o alimento e a pressão de vapor de água pura à mesma temperatura.

Sendo a actividade da água uma propriedade termodinâmica facilmente medida, podendo ser relacionada empiricamente com a duração de vida do produto, este conceito foi universalmente adoptado pela Indústria Alimentar e pelas autoridades reguladoras. Neste contexto, os produtos são denominados de "secos", de "humidade intermédia" ou de "elevada humidade" quando a a_w é menor que 0.6 (ex: bolachas, massas), está entre 0.6 e 0.9 (ex: frutos secos, enchidos, marmelada) ou é superior a 0.9 (ex: produtos frescos), respectivamente (Labuza, 1980).

1.1.1 Definição termodinâmica de actividade da água

As bases termodinâmicas estabelecem que a alteração da energia livre de Gibbs determina quando uma dada reacção pode ou não ocorrer, sendo o equilíbrio químico associado à condição:

$$\Delta G = 0 \quad (T, P)_{const} \quad (1.1)$$

Num sistema aquoso ideal, a energia parcial (potencial químico) μ_i , para o componente i , é proporcional à sua fracção molar, x_i , a qual é proporcional à pressão de vapor parcial, p_i (Lei de Raoult). Numa mistura em que a água é o único componente volátil, o seu potencial químico é expresso em termos de pressão de vapor, e, supondo que o sistema se comporta como um gás ideal, obtém-se a Equação 1.2:

$$d\mu_i = RTd \ln p_i \quad (1.2)$$

Para um sistema real, com desvios das leis de Raoult e Henry a equação 1.2 é apenas uma aproximação. Lewis e Randall (1961) introduziram o conceito de fugacidade, f_i , para aplicar aos sistemas reais as equações matemáticas já formuladas para os gases ideais:

$$d\mu_i = RTd \ln f_i \quad (1.3)$$

A razão entre a fugacidade e a pressão parcial (para o componente i) tem o nome de coeficiente de fugacidade, ϕ_i :

$$\phi_i = \frac{f_i}{p_i} \quad (1.4)$$

Para os de gases ideais $f_i = p_i$ e logo $\phi_i=1$.

A actividade da água, a_w , foi definida (Lewis e Randall, 1961) pela razão entre as fugacidades da água numa mistura e num estado de referência. Sendo o estado de referência, neste caso, água líquida pura à mesma temperatura da mistura considerada:

$$a_w = \frac{f_w}{f_w^o} \quad (1.5)$$

Considerando que a fugacidade pode ser interpretada como uma pressão corrigida e que à temperatura ambiente a pressão de vapor de água é baixa, pode-se considerar que o coeficiente de fugacidade é igual a 1, assim:

$$a_w = \frac{p_w}{p_w^o} \quad (1.6)$$

em que:

p_w - pressão de vapor da água no sistema considerado

p_w^o - pressão de vapor de água pura à mesma temperatura

Esta é a expressão mais conhecida e habitualmente usada para definir a actividade da água.

A relação de equilíbrio entre o conteúdo de humidade de um produto e a correspondente actividade da água, a uma dada temperatura, é descrita pela **Isotérmica de Sorção**.

1.1.2 Relação entre a actividade da água e estabilidade do alimento

A principal aplicação do conceito de a_w como parâmetro preditivo da estabilidade é em relação à deterioração microbiológica. No entanto, nem sempre a fixação da a_w para um determinado valor assegura uma estabilidade e segurança do produto. Van den Berg (1986) demonstrou com base em exemplos da literatura que (i) diferentes reacções microbiológicas são observadas para idêntica actividade da água, desde que esta seja ajustada com diferentes solutos e (ii) idênticas reacções microbiológicas para diferentes valores de a_w são igualmente observadas desde que aquela seja ajustada com diferentes solutos. Outros exemplos similares foram apresentados por Lang (1981), Franks (1991) e Slade e Levine (1991).

Conceitos como água-ligada ou osmoregulação têm sido invocados em várias descrições empíricas da estabilidade ou viabilidade biológica de produtos alimentares (Kuprianoff, 1958). Embora estes conceitos tenham sido aceites no meio técnico-científico, nenhum pode prever, por si só, a estabilidade da maioria dos produtos.

Slade e Levine (1988a, 1991) e Franks (1991) consideraram a hipótese de certos produtos serem sistemas em "não-equilíbrio", sendo mantidos ou levados para um estado termodinâmico meta-estável durante o seu processamento/armazenagem, invalidando a aplicação da a_w - enquanto parâmetro termodinâmico de equilíbrio e impondo, assim, a necessidade de uma distinção entre o verdadeiro equilíbrio e um estado meta-estável. Na prática, esta distinção pode ser feita sujeitando o sistema a uma perturbação (por exemplo, aumentando a temperatura e retornando à temperatura inicial). Se o sistema retorna ao estado prévio (viscosidade, pH, ...) isto é, não exhibe histerese, está em equilíbrio e somente neste caso se pode dizer que a pressão de vapor é uma medida da actividade. Caso o sistema exhiba histerese e permaneça noutra estado então o sistema apresenta irreversibilidade, não está em equilíbrio (Slade e Levine, 1991). Neste contexto, vários autores (Franks, 1982a; Levine e Slade, 1988d; Slade e Levine, 1988a; Van den Berg, 1986; Reid, 1992) têm criticado o uso de a_w quando o sistema apresenta histerese.

Assim o "mapa de estabilidade dos alimentos" apresentado por Labuza (1970) (Figura 1.1), e largamente divulgado, em que as velocidades (cinéticas) relativas de deterioração são apresentadas em função de a_w deve ser utilizado com precaução, sempre de um modo qualitativo tendo sempre presente que a diferentes temperaturas ou para sistemas compostos por diferentes solutos tal mapa poderá apresentar desvios.

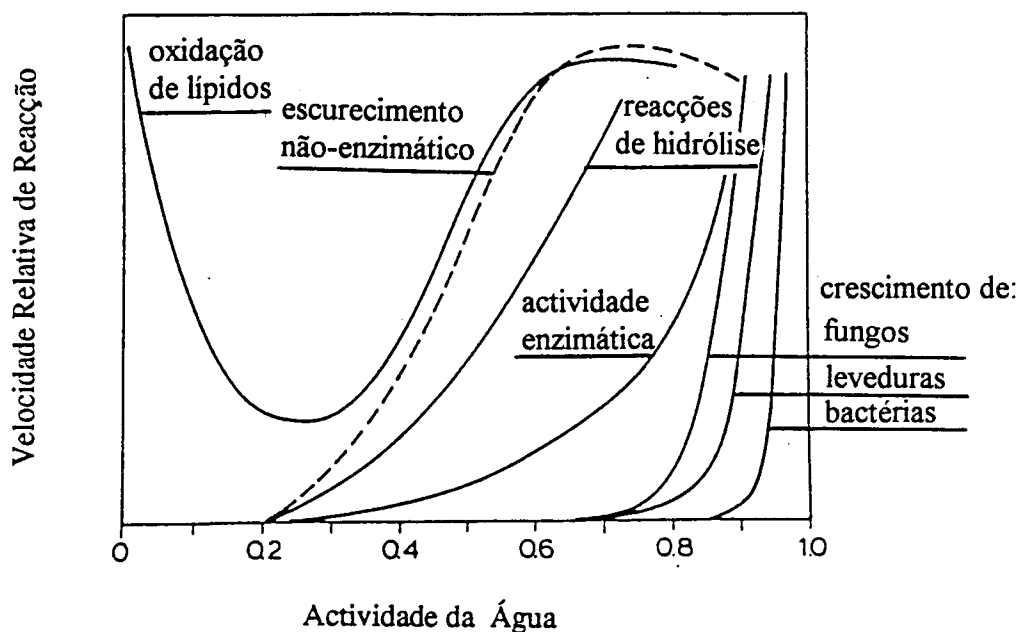


Figura 1.1 - Mapa de estabilidade dos alimentos (Labuza, 1970).

Contudo os problemas mencionados e cautelas recomendadas por diversos autores não anulam alguma da utilidade do conceito a_w como um primeiro indicador da maior ou menor estabilidade dos sistemas alimentares. No entanto, apresenta insuficiências em algumas situações, não podendo caracterizar adequada e completamente o comportamento observado da maior parte dos sistemas alimentares particularmente os de "humidade intermédia" ou "secos", surgindo assim a necessidade de um conceito alternativo ou complementar.

O conceito de actividade da água tem sido bastante usado pela Indústria Alimentar como parâmetro preditivo da estabilidade do alimento mas há uma crescente consciencialização que existem algumas limitações para o uso de a_w (Franks, 1982b; Van den Berg, 1986; Slade e Levine, 1988a).

1.2 Um conceito alternativo para caracterizar a estabilidade dos produtos alimentares: a aproximação à ciência de polímeros

Investigadores da área da Ciência de Polímeros verificaram que os polímeros sintéticos se encontram, com frequência, em estados amorfos ditos de "não-equilíbrio". A matriz amorfa pode apresentar-se num **estado pastoso** (semelhante a um líquido muito viscoso, mas capaz de fluir em tempo real) ou num **estado vítreo** (mecanicamente sólido, capaz de suportar o seu próprio peso, e por isso sem fluxo aparente). A passagem do estado vítreo para o estado pastoso ocorre a uma temperatura específica para cada material, designada por **temperatura de transição vítrea**, T_g . Na transição do estado vítreo para o estado pastoso há um aumento da mobilidade molecular: as moléculas que só podiam efectuar movimentos de vibração passam a ter a possibilidade de efectuar movimentos de rotação e de translação (Luyet e Rasmussen, 1968).

A maior ou menor **mobilidade** é a característica subjacente à definição de transição vítrea, sendo a chave para a interpretação das alterações no tempo, da temperatura e da composição entre os diferentes estados. A temperatura de transição vítrea, T_g , pode ser definida como um parâmetro essencial caracterizador da mobilidade molecular na vizinhança da qual aquela sofre variação intensa de várias ordens de grandeza (Slade e Levine, 1988a). Os conceitos anteriores; transição vítrea, temperatura de transição vítrea, e estados amorfos pastoso e vítreo, serão detalhados no Capítulo 3.

Dada a sua importância tecnológica, a transição vítrea e a temperatura característica a que ocorre, T_g , são conhecidos aspectos-chave da ciência de polímeros sintéticos (Ferry, 1980; Rowland, 1980; Sears e Darby, 1982), sendo a temperatura de transição vítrea o mais importante parâmetro para a decisão de aplicação de polímeros sintéticos a novas situações (Eisenberg, 1984)

O primeiro contributo para uma descrição alternativa para a mobilidade da água nos produtos alimentares data de 1966 de um trabalho de White e Cakebread (1966) sobre os estados amorfos de certos produtos contendo açúcares. Nesse trabalho, os autores reconheceram:

- (i) a importância do estado vítreo e da temperatura de transição vítrea, T_g , como parâmetro de referência relativamente à temperatura de armazenagem (seja ambiente ou negativa) para uma série de sistemas alimentares;

- (ii) o papel determinante da água como plastificante¹⁾ dos alimentos considerados como polímeros naturais e o seu efeito de depressão da temperatura de transição vítrea.

White e Cakebread foram, aparentemente, os primeiros cientistas a anunciar as amplas implicações dos estados de "não-equilíbrio", pastoso e vítreo, na segurança e estabilidade de um sistema alimentar armazenado num destes estados amorfos. Contudo, para além de um pequeno número de investigadores da área dos açúcares, o trabalho de White e Cakebread e a sua grande relevância no campo da dinâmica da água no alimento foi pouco divulgado até os anos 80.

A partir de 1980, vários cientistas verificaram que certos produtos alimentares:

- a) de baixo conteúdo de humidade (ex: produtos liofilizados);
- b) de elevada humidade quando subarrefecidos por uma rápida congelação;

apresentam estruturas amorfas similares aos polímeros sintéticos (Soesanto e Williams, 1981; Franks, 1982a; Maurice et al., 1985; Van den Berg, 1985, 1986; Biliaderis et al., 1985, 1986; Slade e Levine, 1985; Levine e Slade, 1986; Zeleznak e Hosoney, 1987; Roos, 1987).

Desde essa altura um número crescente de cientistas tem aplicado conceitos da ciência de polímeros ao estudo de produtos alimentares, sendo de destacar os trabalhos de: Levine e Slade (1988a,b,c,d, 1989,a,b,c, 1990); Slade e Levine (1988a,b,c, 1995); Simatos et al. (1989); Karel (1989); Paakkonen e Roos (1990); Ma e Harwalkar, (1990); Roos e Karel (1991a,b,c,d); Biliaderis (1992); Roos (1993, 1995); Karel et al. (1994); Roos e Himberg (1994); Buera e Karel (1995).

O aprofundamento dos estudos de transição vítrea em alimentos e a natureza de inerente "não-equilíbrio" da forma amorfa em que se apresentam muitos dos componentes dos produtos alimentares (p. ex: carboidratos e proteínas amorfos nos produtos de "humidade intermédia") tem feito aumentar o reconhecimento da importância daquele conceito como parâmetro caracterizador do potencial de degradação de alimentos.

Com esta interpretação é possível relacionar os aspectos estruturais dos alimentos, (visualizando-os, por analogia com os polímeros sintéticos, como cineticamente meta-estáveis, completamente amorfos ou parcialmente cristalinos) com os aspectos funcionais dependentes da mobilidade do plastificante (água) e prever as suas propriedades durante o processamento e armazenagem.

¹⁾ entende-se como plastificante um material que incorporado a um polímero aumenta a sua deformabilidade (Sears e Darby, 1982)

Em Julho de 1985 decorreu uma conferência intitulada "Water Activity: A Credible Measure of Technical Performance and Physiological Viability?" no Girton College, Cambridge, cujo principal objectivo era clarificar o significado e a relevância da a_w como medida da estabilidade do produto alimentar. Um outro objectivo era contribuir para a identificação de um parâmetro preditivo da estabilidade mais credível do que a a_w , ainda baseado nas propriedades da água. Consensualmente foi adoptado um "mapa/diagrama de estados da água", ou "mapa da dinâmica da água" (Slade e Levine, 1991). A própria designação, "dinâmica da água", acentua a importância da mobilidade e da eventual disponibilidade do plastificante (água) no comportamento do material.

O mapa ou diagrama de estado baseado num diagrama de fases (temperatura vs. composição) pretende representar aspectos de equilíbrio e de "não-equilíbrio" numa única representação gráfica (Figura 1.2). O mapa procura representar os estados possíveis do sistema em função da temperatura, concentração, tempo e pressão.

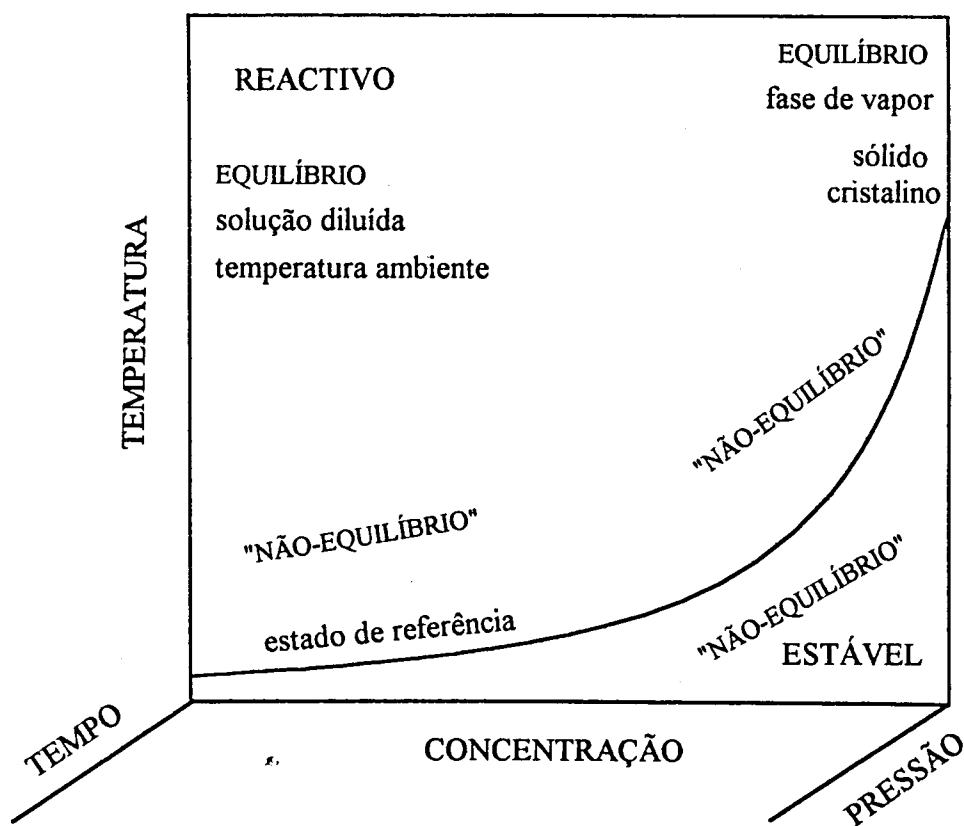


Figura 1.2 - "Mapa dinâmico" a quatro-dimensões, com eixos de temperatura, concentração, tempo e pressão (Slade e Levine, 1991) que pode ser usado para descrever as alterações da mobilidade nos sistemas de "não-equilíbrio" vítreo e pastoso.

A linha curva (representando T_g vs. composição) serve como base para a descrição do comportamento termomecânico de "não-equilíbrio", nos estados vítreo e pastoso, dos materiais poliméricos compatíveis com a água. O conceito "dinâmica da água" dá uma maior ênfase à situação de maior estabilidade que pode ser conseguida durante a armazenagem do produto, se escolhida uma temperatura e um conteúdo de humidade a que corresponda um estado vítreo.

Já em 1977, Franks et al. (1977) e MacKenzie, (1977) tinham proposto o uso de um **diagrama de estado** para caracterizar o estado físico dos materiais amorfos em função da concentração de água (Figura 1.3).

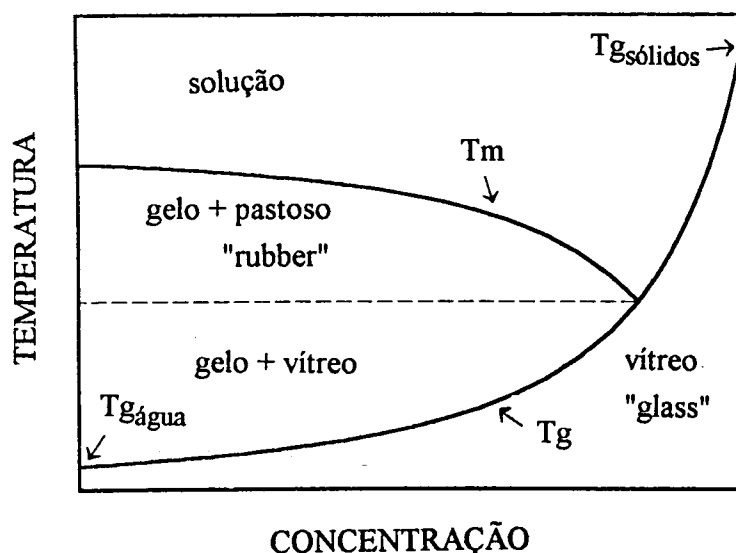


Figura 1.3 - Diagrama de estado típico (T_g - temperatura de transição vítrea; T_m - temperatura de fusão do gelo).

Slade e Levine (1991) apresentam o seguinte exemplo para ilustrar a importância da determinação de T_g e o papel plastificante da água (baixando T_g): A elastina (proteína estrutural fibrosa da pele, ligamentos e artérias) existe "in vivo" num estado pastoso apresentando a elasticidade característica de produtos tais como a borracha. Em condições normais (o conteúdo de água é de 0.40g/(g proteína), $T_g = 0^\circ\text{C}$) a elastina encontra-se no estado pastoso. No estado patológico de arteriosclerose -"endurecimento das artérias" (o conteúdo de humidade é de 0.17g/(g proteína), $T_g = 40^\circ\text{C}$) a elastina é um sólido vítreo à temperatura do corpo (Figura 1.4).

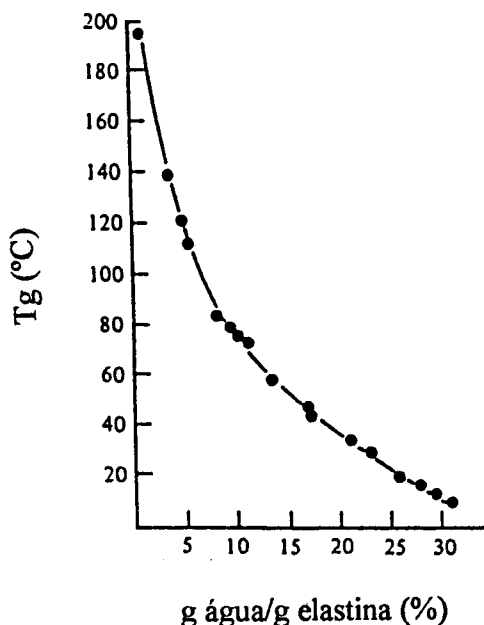


Figura 1.4 - Temperatura de transição vítrea, T_g , em função do conteúdo de humidade para a elastina (Kakivaya e Hoeve, 1975).

Com este exemplo é reconhecida a importância fundamental dos diagramas de estado e da temperatura de transição vítrea como elementos de referência cruciais para entender e controlar o comportamento de "não-equilíbrio" dos produtos biológicos ou alimentares.

Até à presente data a aproximação da ciência de polímeros aos produtos alimentares, (determinando a temperatura de transição vítrea e traçando o diagrama de estado) incidiu sobre sistemas binários (água/carboidrato, água/proteína) ou sistemas-modelo (no Capítulo 3 serão apresentados os trabalhos mais relevantes), sendo escassa a aplicação a produtos alimentares naturais (morango - Roos, 1987; alho - Paakkonen e Roos, 1990).

1.3 Dependência das propriedades mecânicas e das cinéticas degradativas com a temperatura - a equação de Williams-Landel-Ferry

Para os polímeros sintéticos verifica-se que a dependência das propriedades mecânicas com a temperatura, a temperaturas superiores a T_g (estado pastoso), não segue exactamente o modelo de Arrhenius, sendo tal dependência melhor descrita pela equação de Williams-Landel-Ferry - WLF (Williams et al., 1955), que no caso da dependência da viscosidade com a temperatura, para $T > T_g$, tem o seguinte aspecto (Equação 1.7):

$$\log \frac{\eta}{\eta_g} = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (1.7)$$

em que:

- η - viscosidade à temperatura T
- η_g - viscosidade à temperatura de transição vítrea, T_g
- C_{1,2} - constantes
- T - temperatura
- T_g - temperatura de transição vítrea

Como foi referido, após a transição vítrea há um aumento da mobilidade molecular; a viscosidade diminui tipicamente de 10¹³ Pa s para 10⁹ Pa s (Luyet e Rasmussen, 1967, Luyet, 1970). Assim, será de esperar que também para os produtos alimentares no estado amorfo (produtos de baixo conteúdo de humidade ou de elevada humidade quando subarrefecidos por uma rápida congelação) algumas alterações físicas e químicas, dependentes da mobilidade molecular, estejam também relacionadas com a temperatura de transição vítrea.

As alterações típicas que podem ser consideradas dependentes da mobilidade molecular e controladas pela difusão a elevadas viscosidades, incluem:

Fenómenos físicos:

- a) cristalização - cristalização de componentes alimentares amorfos em alimentos de baixo conteúdo de humidade ou recristalização do gelo em produtos de elevado conteúdo de humidade;
- b) perda de aromas - compostos aromáticos libertam-se devido à difusão nos alimentos;
- c) alterações estruturais - os alimentos de baixo conteúdo de humidade podem exibir alterações nas propriedades mecânicas.

Fenómenos químicos:

- d) reacções enzimáticas - pode-se supor que a velocidade das reacções enzimáticas em produtos de baixo conteúdo de humidade é, pelo menos parcialmente, governada pela difusão (reacções enzimáticas envolvem movimento das enzimas e seus substratos).
- (e) reacções não-enzimáticas - tem-se verificado que a reacção é dependente da a_w e da temperatura. O escurecimento não-enzimático em alimentos de baixo conteúdo de humidade pode ser considerado como uma reacção limitada pela difusão.

- (f) oxidação - compostos tais como os lípidos são muitas vezes retidos nos alimentos sólidos amorfos e nas matrizes concentradas por congelação. A velocidade de oxidação destes compostos é dependente da difusão do oxigénio nestes produtos.

Todas estas alterações de qualidade poderão então ser relacionadas com o novo conceito de transição vítrea, e a sua cinética descrita pela equação WLF. Esta teoria tem sido utilizada com sucesso para explicar certos fenómenos físicos como:

- alterações das propriedades texturais de pão (Le Meste et al., 1992)
- a perda do carácter estaladiço de produtos "snack" (Simatos e Karel, 1988).
- cristalização da sacarose e lactose (Roos e Karel, 1991a, 1992)
- fenómenos como o empedramento, "caking" ou carácter pegajoso "stickness" (Chuy e Labuza, 1994).

No entanto, o papel da transição vítrea nas reacções químicas, em particular no escurecimento não-enzimático, está ainda por esclarecer (Bell e Hageman, 1994); em princípio, a baixa mobilidade no estado vítreo (devido à elevada viscosidade) torna as reacções químicas improváveis.

O efeito da estrutura física e/ou da sua alteração, resultante da transição vítrea, nas reacções de escurecimento não-enzimático tem sido pouco estudado (Karmas et al., 1992; Buera e Karel, 1995). Apesar de correntemente haver um interesse de pesquisa dos efeitos do estado físico e da mobilidade molecular na qualidade do alimento, existe pouco trabalho nesta área.

Nos alimentos de baixo conteúdo de humidade ou nos alimentos subarrefecidos por rápida congelação a capacidade dos reagentes difundirem no sistema pode ser o factor limitante da reacção. O papel da temperatura de transição vítrea, afectando a difusão e, deste modo, as cinéticas de reacção dos produtos alimentares que formam amorfos tem sido sugerido por Karmas et al. (1992), Roos e Himberg (1994), Slade e Levine (1995), Buera e Karel (1995).

Em Outubro de 1996, no âmbito do Programa Europeu FAIR, foi iniciado um projecto de estudo da importância da transição vítrea nos produtos alimentares intitulado "Enhancement of quality of food and related systems by control of molecular mobility". Este projecto, liderado por Yrjö Roos da Universidade de Helsínquia, conta com a colaboração de grupos de investigação de diversos países (França, Grã-Bretanha, Itália, Finlândia, Suíça, Grécia e Portugal).

1.4 Síntese

A actividade da água não permite uma completa caracterização do comportamento observado de alguns produtos alimentares, surgindo assim um conceito complementar, a transição vítrea, já estudado na Ciência de Polímeros.

Os elementos-chave da aproximação teórica da Ciência de Polímeros aos sistemas alimentares, com relevância à mobilidade da água (dinâmica da água) incluem o reconhecimento de:

- o papel central da água como plastificante ubíquo de produtos alimentares amorfos naturais ou fabricados;
- a importância de uma temperatura de transição vítrea, T_g , como parâmetro físico-químico que determina as propriedades do produto;
- o efeito da água na temperatura de transição vítrea;
- o significado de estados de "não-equilíbrio" amorfos, vítreo e pastoso (opondo-se às fases termodinâmicas de equilíbrio), dos produtos alimentares e os seus efeitos nas propriedades dependentes da mobilidade molecular, relacionadas com a qualidade e estabilidade durante a armazenagem.

As propriedades dos sistemas nos estados pastoso e vítreo podem contribuir para diferenças nas velocidades de reacções degradativas.

O papel da transição vítrea nas alterações físicas que ocorrem nos alimentos tem sido comprovado. O papel da transição vítrea nas alterações químicas está ainda por esclarecer.

1.5 Objectivos da tese

Os conceitos de actividade da água e transição vítrea isolados não permitem explicar a ocorrência de alterações estruturais ou reacções deteriorativas acima de um valor crítico de a_w ou do conteúdo de humidade. Pelo que, recentemente, tem sido sugerido (Roos, 1993, 1995 Chirife e Buera, 1994) o seu uso combinado para prever a qualidade, segurança e estabilidade dos produtos alimentares durante o processamento e armazenagem.

O objectivo da tese é a caracterização da estabilidade dos produtos alimentares naturais através de técnicas alternativas visando um mais completo entendimento do comportamento observado, concretizável nas seguintes etapas:

- determinação experimental da actividade da água e do conteúdo de humidade para posterior traçado da Isotérmica de Sorção para vários alimentos;
- determinação experimental, de forma sistemática e reprodutível, da temperatura de transição vítrea e posterior traçado do diagrama de estado;

- determinação experimental da cinética de escurecimento não-enzimático de um dos produtos estudados;
- possível correlação da cinética de escurecimento não-enzimático com Tg através da equação de WLF.

Estas etapas são apresentadas neste trabalho e assim distribuídas:

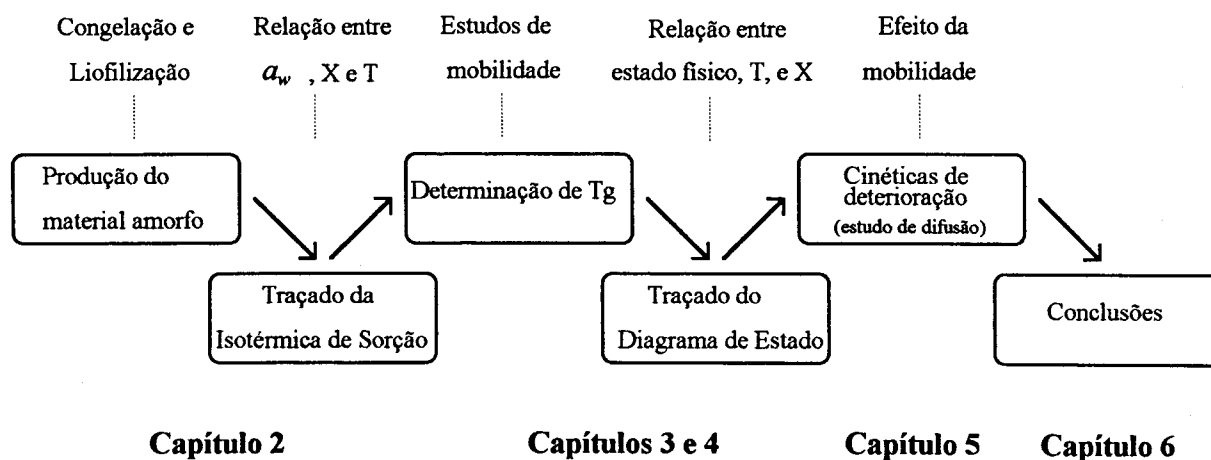


Figura 1.5 - Estrutura da tese.

1.6 Referências

- Bell, L. N., Hageman, M. J. (1994). "Differentiating between the effects of water activity and glass transition dependent mobility on a solid state chemical reaction: Aspartame degradation.", *J. Agric. Food Chem.*, 42: 2398-2401.
- Biliaderis, C. G. (1992). "Structures and phase transitions of starch in food systems.", *Food Technol.*, 98-109, 145.
- Biliaderis, C. G., Page, C. M., Slade, L., Sirett, R. R. (1985). "Thermal behaviour of amylose-lipid complexes.", *Carbohydr. Polym.*, 5: 367.
- Biliaderis, C. G., Page, C. M., Maurice, T. J., Juliano, B. O. (1986). "Thermal characterization of rice starches: A polymeric approach to phase transitions of granular starch.", *J. Agric. Food Chem.*, 34: 6-14.

- Buera, M.P., Karel, M. (1995). "Effect of physical changes on the rates of nonenzymic browning and related reactions.", *Food Chem.*, 52: 167-173.
- Chirife, J., Buera, M.P. (1994) "Water activity, glass transition and microbial stability in concentrated/semimoist food systems.", *J. Food Sci.*, 59(5): 921-927.
- Chuy, L.E., Labuza, T. P. (1994). "Caking and stickiness of dairy-based food powders as related to glass transition." *J. Food Sci.*, 59(1): 43-46.
- Darby, W. (1976). "The Gift of Osiris.", Nutrition Foundation, New York.
- Eisenberg, A. (1984). "The glassy state and the glass transition.", em "Physical Properties of Polymers.", J.E. Mark, A. Eisenberg, W.W. Graessley, L. Mandelkern, J.L. Koenig (Ed.), pg. 95. American Chemical Society, Washington, DC.
- Ferry, J. D. (1980). "Viscoelastic properties of polymers.", 3rd John Wiley & Sons, New York.
- Franks, F. (1982a). "The properties of aqueous solutions at subzero temperatures.", em "Water - A Comprehensive Treatise.", F. Franks (Ed.), Vol. 7, pg. 215-338. Plenum Press, New York.
- Franks, F. (1982b). "Water activity as a measure of biological viability and technological quality control.", *Cereal Foods World*, 27: 403.
- Franks, F. (1991). "Water activity: A credible measure of food safety and quality?" *Trends in Food Sci. Technol.*, 68-72.
- Franks, F., Asquith, M. H., Hammond, C. C., Skaer, H. B., Echlin, P. (1977). "Polymeric cryoprotectants in the preservation of biological ultrastructure. I. Low temperature states of aqueous solutions of hydrophilic polymers.", *J. Microsc.*, 110: 223-238.
- Kakivaya, S. R., Hovee, C. A. J. (1975). "The glass point of elastin.", *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.*, 72: 3505-3507.
- Karel, M. (1989). "Role of water activity.", em "Food Properties and Computer-Aided Engineering of Food Processing Systems.", R.P. Singh e A.G. Medina (Ed.), pg. 135. Kluwer, Dordrecht.
- Karel, M., Anglea, S., Buera, P., Karmas, R., Levi, G., Roos, Y. (1994). "Stability-related transitions of amorphous foods.", *Thermochimica Acta*, 246: 249-269.
- Karmas, R., Buera, M. P., Karel, M. (1992). "Effect of glass transition on rates of non-enzymatic browning in food systems.", *J. Agric. Food Chem.*, 40: 873-879.
- Kuprianoff, J. (1958). "Fundamental aspects of the dehydration of foodstuffs.", em "Conference on Fundamental Aspects of the Dehydration of Foodstuffs.", pg. 14. Society of Chemical Industry. Aberdeen.

- Labuza, T. P. (1970). "Properties of water as related to the keeping quality of foods.", em "Proceedings 3rd. Intern. Conf. Food Sci. and Technol. SOS 70.", pg. 618. Inst. Food Technologists, Washington.
- Labuza, T. P. (1976). "Drying food: Technology improves on the sun.", *Food Technol.*, 30(6): 37.
- Labuza, T. P. (1980). "The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration.", *Food Technol.*, 4: 36-41, 59.
- Lang, K. W. (1981). "Physical, chemical and microbiological characterization of polymer and solute bound water.", Doctoral Thesis, University of Illinois.
- Le Meste, M., Huang, V. T., Panama, J., Anderson, G., Lentz, R. (1992). "Glass transition of Bread.", *Cereal Foods World*, 37: 264-267.
- Levine, H., Slade, L. (1986). "A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products.", *Carbohydr. Polym.*, 6:213-244.
- Levine, H., Slade, L. (1988a). "'Collapse' phenomena - a unifying concept for interpreting the behaviour of low moisture foods.", em "Food Structure: Its Creation and Evaluation.", J. M. V. Blanshard and J. R. Mitchell (Ed.), pg. 149-180. Butterworths, London.
- Levine, H., Slade, L. (1988b). "Principles of "cryostabilization" technology from structure/property relationships of carbohydrate/water systems - A review.", *Cryoletters*, 9: 21-63.
- Levine, H., Slade, L. (1988c). "Thermomechanical properties of small carbohydrate-water glasses and "rubbers": kinetically metastable systems at subzero temperatures.", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 84: 2619.
- Levine, H., Slade, L. (1988d). "Water as a plasticizer: physico-chemical aspects of low moisture polymeric systems.", em "Water Science Reviews.", F. Franks (Ed.), Vol. 3. pg. 79-185. Cambridge Univ. Press, Cambridge, England.
- Levine, H., Slade, L. (1989a). "A food polymer science approach to the practice of cryostabilization technology.", *Comments Agric. Food Chem.*, 1: 315.
- Levine, H., Slade, L. (1989b). "Influences of the glassy and rubbery states on the thermal, mechanical, and structural properties of doughs and baked products.", em "Dough Rheology and Baked Product Texture: Theory and Practice.", H. Faradi e J. M. Faubion (Ed.), Nostrand Reinhold / AVI, New York.
- Levine, H. Slade, L. (1989c). "Interpretating the behavior of low-moisture foods.", em "Water and Food Quality.", T. M. Hardman (Ed.), pg. 71. Elsevier Science, London.
- Levine, H., Slade, L. (1990). "Cryostabilization technology: thermomechanical evaluation of food ingredients and systems.", em "Thermal Analysis of Foods.", C.-Y. Ma, V. R. Harwalkar (Ed.), pg. 221. Elsevier Applied Science.

- Lewis, G. N., Randall, M. (1961). "Thermodynamics.", 2nd ed. McGraw-Hill, New-York.
- Luyet, B. J. (1970). "Physical changes occurring in frozen solutions during rewarming and melting.", em "The Frozen Cell.", G. E. Wolstenholme, M. O'Connor (Ed.), pg. 27-50. Churchill, London.
- Luyet, B., Rasmussen, D. (1967). "Study by DTA of the temperatures of instability of rapidly cooled solutions of polyvinyl-pyrrolidone.", *Biodynamica*, 10 (209): 137-147.
- Luyet, B., Rasmussen, D. (1968). "Study by DTA of the temperatures of instability of rapidly cooled solutions of glycerol, ethylene glycol, sucrose and glucose.", *Biodynamica*, 10 (211): 167-192.
- Ma, C. Y., Harwalkar, V. R. (1990). "Thermal Analysis of Foods." Elsevier Applied Science. London.
- MacKenzie, A. P. (1977). "Non-equilibrium freezing of aqueous systems.", *Phil. Trans. Roy. Soc.. London B*, 278: 167-189.
- Maurice, T.J., Slade, L., Page, C., Sirett, R. (1985). "Polysaccharide-water interactions - thermal behavior of rice starch.", em "Properties of Water in Foods.", D. Simatos, J. L. Multon (Ed.), pg. 221. Martinus Nijhoff, Dordrecht.
- Paakkonen, K., Roos, Y.H. (1990). "Effects of drying conditions on water sorption and phase transitions of freeze-dried horseradish roots.", *J. Food Sci.*, 55(1): 206-209.
- Reid, D. S. (1992). "Water relations of foods, a key to product stability.", em "Advances in Food Engineering.", R.P. Singh; M. A. Wirkarhkusumuh (Ed.), pg. 3-14. CRC Press.
- Roos, Y. H. (1987). "Effect of moisture content on the thermal behaviour of strawberries studied using DSC.", *J. Food Sci.*, 52(1): 146-149.
- Roos, Y. H. (1993). "Water activity and physical state effects on amorphous food stability.", *J. Food Proc. & Preserv.*, 16: 433-447.
- Roos, Y. (1995). "Glass transition-related physicochemical changes in foods.", *Food Technol.* 49(10): 97-102.
- Roos, Y. H., Himberg, M. J. (1994). "Nonenzymatic browning behavior as related to glass-transition of a food model at chilling temperatures.", *J. Agric. Food Chem.*, 42: 893-894.
- Roos, Y., Karel, M. (1991a). "Plasticizing effect of water on thermal behaviour and crystallization of amorphous food models.", *J. Food Sci.*, 56(1): 38-43.
- Roos, Y., Karel, M. (1991b). "Phase transitions of amorphous sucrose and frozen sucrose solutions - A research Note.", *J. Food Sci.*, 56(1): 266-267.
- Roos, Y., Karel, M. (1991c). "Amorphous state and delayed ice formation in sucrose solutions.", *Int. J. Food Sci. Technol.*, 26: 553-566.

- Roos, Y., Karel, M. (1991d). "Phase transitions of mixtures of amorphous polysaccharides and sugars.", *Biotechnol. Prog.*, 7(1): 49-53.
- Roos, Y., Karel, M. (1992). "Crystallization of amorphous lactose.", *J. Food Sci.*, 57: 775-777.
- Rowland, S. P. (1980). "Water in Polymers.", ACS Symp. Ser. 127. American Chemical Society, Washington, DC.
- Salwin, H. (1959). "Defining minimum moisture contents for dehydrated foods.", *Food Technol.*, 13: 594.
- Scott, W. J. (1957). "Water relations of food spoilage microorganisms.", *Adv. Food Res.*, 7: 83.
- Sears, J. K., Darby, J. R. (1982). "The Technology of Plasticizers.", Wiley-Interscience. New York.
- Simatos, D., Blond, G., Le Meste, M. (1989). "Relation between glass transition and stability of a frozen product.", *Cryo-Lett.*, 10: 77
- Simatos, D., Karel, M. (1988). "Characterization of the condition of water in foods: Physico-chemical aspects.", em "Food Preservation by Water Activity.", C. C. Seow (Ed.) pg. 1-14. Elsevier, Amsterdam.
- Slade, L., Levine, H. (1985). "Intermediate moisture systems; concentrated and supersaturated solutions; pastes and dispersions; water as plasticizer; the mystique of "bound" water; thermodynamics versus kinetics.", em "Faraday Division, Royal Society of Chemistry Discussion Conference - Water Activity: a Credible Measure of Technological Performance and Physiological Viability?", 1-3 Julho. Cambridge.
- Slade, L., Levine, H. (1988a). "A structural stability of intermediate moisture foods - a new understanding?", em "Food Structure: Its Creation and Evaluation.", J.R. Mitchell e J. M. V. Blanshard (Ed.), pg. 115-147. Butterworths, London.
- Slade, L., Levine, H. (1988b). "Non-equilibrium behaviour of small carbohydrate-water systems.", *Pure Appl. Chem.*, 60: 1841-1864.
- Slade, L., Levine, H. (1988c). "Non-equilibrium melting of native granular starch. I. Temperature location of the glass transition associated with gelatinization of A-type cereal starches.", *Carbohydr. Polym.*, 8: 183.
- Slade, L., Levine, H. (1991). "Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety.", *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 30: 115-360.
- Slade, L., Levine, H. (1995). "Water and glass transition - Dependence of the glass transition on composition and chemical structure: Special implications for flour functionality in cookie baking.", *J. Food Eng.*, 24: 431-509.

- Soesanto, T. e Williams, M. C. (1981). "Volumetric interpretation of viscosity for concentrated and dilute sugar solutions.", *J. Phys. Chem.*, 85: 3338-3341.
- Tannahill, R. (1974). "Food in History.", Stein and Day. New York.
- Van den Berg, C. (1985). "On the significance of water activity in low moisture systems; water vapor sorption equilibrium and hysteresis; the starch / water system as a model.", em "Faraday Division, Royal Society of Chemistry Discussion Conference - Water Activity: a Credible Measure of Technological Performance and Physiological Viability?", 1-3 Julho. Cambridge.
- Van den Berg, C. (1986). "Water activity.", em "Concentration and Drying of Foods.", MacCarthy (Ed.), pg. 11. Elsevier Applied Science. London.
- White, G. W., Cakebread, S. H. (1966). "The glassy state in certain sugar-containing food products.", *J. Food Technol.*, 1: 73-82.
- Williams, M. L., Landel, R. F. e Ferry, J. D. (1955). "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids.", *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 3701- 3707.
- Zeleznak, K. J. e Hosenev, R. C. (1987). "The glass transition in starch.", *Cereal Chem.*, 64: 121-124.

Capítulo 2

Actividade da Água, Isotérmicas e Calores de Sorção

2.1 Introdução

2.1.1 Actividade da água

Qualquer alimento contendo uma certa humidade em contacto com a atmosfera que o rodeia adsorve ou dessorve (ganha ou perde) humidade. A quantidade de água que é adsorvida ou dessorvida depende não só da concentração de água já existente no alimento como é uma função sensível da natureza e da concentração das substâncias solúveis em água presentes no respectivo produto. Por outro lado, a quantidade e a velocidade de perda ou ganho de água depende também da concentração do vapor de água presente na atmosfera, a qual apresenta grandes variações.

Esta troca de humidade com a atmosfera é extremamente importante em grande número de operações da tecnologia de processamento de alimentos e nomeadamente na embalagem, na armazenagem, na desidratação e na liofilização.

Assim é necessário quantificar a água adsorvível no alimento:

A concentração de vapor de água existente na atmosfera pode ser relacionada com a pressão parcial, p_w , definida por:

$$p_w = yP \quad (2.1)$$

em que:

y - fracção molar da água na fase gasosa

P - pressão total do sistema (ar mais vapor de água).

A pressão de vapor de água em equilíbrio, p_{eq} , é, para cada alimento, uma medida intensiva da água presente, ou seja, é uma medida da quantidade de água adsorvida no produto. A perda ou ganho de água pelo produto alimentar depende do valor de p_{eq} em relação à pressão parcial de vapor de água, p_w , existente na atmosfera que com ele contacta.

No entanto, p_{eq} é uma quantidade sensível a variações de temperatura, pelo que na prática é mais conveniente usar uma quantidade menos dependente da temperatura. Assim, passa a ser utilizada de forma generalizada a **actividade da água**, a_w , definida como a razão entre a pressão parcial do vapor de água em equilíbrio com o produto e a pressão de vapor de água pura à mesma temperatura (a definição termodinâmica da actividade da água encontra-se no §1.1.1).

$$a_w = \frac{p_{eq}}{p_w^o} \quad (2.2)$$

em que:

- a_w - actividade da água.
- p_{eq} - pressão parcial de vapor em equilíbrio com o produto com dado conteúdo de humidade e temperatura.
- p_w^o - pressão do vapor de equilíbrio da água pura à mesma temperatura.

A humidade relativa de equilíbrio, HRE , é definida por:

$$HRE = \left(\frac{p_{eq}}{p_{sat} \big|_{T,P=1atm}} \right) \times 100 \quad (2.3)$$

A pressão parcial de vapor de água em ar saturado à pressão P , p_{sat} , não é a mesma que a pressão de vapor de água líquida pura à mesma temperatura, p_w^o . A diferença é dada por:

$$\ln p_{sat}(P) - \ln p_w^o(p_w^o) = \frac{(P - p_w^o)V^o}{RT} \quad (2.4)$$

em que:

- $p_{sat}(P)$ - pressão parcial de vapor de água em ar saturado à pressão P
- $p_w^o(p_w^o)$ - pressão de vapor de água líquida pura à mesma temperatura
- V^o - volume molar de água líquida à temperatura T
- R - constante dos gases

Mas, às pressões ordinárias a diferença entre estas é desprezável. Assim, para propósitos práticos, p_{sat} pode ser substituída por p_w^o .

No equilíbrio, a a_w está relacionada com a humidade relativa da atmosfera que a rodeia pela equação:

$$a_w = \frac{HRE(\%)}{100} \quad (2.5)$$

2.1.2 Isotérmicas de sorção

Os valores de actividade da água característicos de cada produto são habitualmente apresentados sob a forma de isotérmicas de sorção; estas estabelecem a relação de equilíbrio, a uma dada temperatura, entre o conteúdo de humidade do produto e a humidade relativa do ambiente envolvente.

É costume distinguir:

- (i) **isotérmicas de adsorção**, obtidas quando o material "completamente" seco é progressivamente hidratado em atmosferas de humidade relativa sucessivamente crescente.
- (ii) **isotérmicas de dessorção**, obtidas quando o material inicialmente saturado de água é colocado sob humidades relativas sucessivamente decrescentes.

O termo **isotérmica de sorção** tem vindo a ser utilizado para designar qualquer um dos tipos das isotérmicas acima indicadas e ainda as isotérmicas determinadas a partir de um conteúdo de humidade correspondente a uma humidade relativa intermédia - isotérmica de trabalho (Chirife, 1983; Labuza, 1988).

A isotérmica de sorção pode ser dividida em três regiões dependendo do modo como a humidade/água presente se "liga" ao sólido. Na Figura 2.1, a região A corresponde à adsorção de uma primeira camada de moléculas de água - monocamada; a região B corresponde à adsorção de camadas adicionais - multicamada; a região C corresponde a uma condensação de água suficiente para provocar a dissolução dos materiais solúveis presentes.

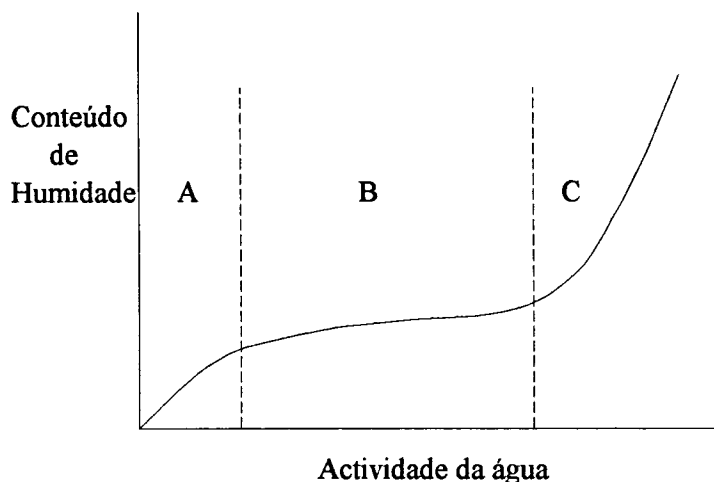


Figura 2.1 - Representação de uma isotérmica de sorção.

Frequentemente, para uma dada humidade relativa a isotérmica de dessorção apresenta, para idêntico valor de a_w , um maior conteúdo de humidade que a isotérmica de adsorção, fenómeno designado por **histerese** (Figura 2.2). A histerese de sorção de humidade tem implicações teóricas e práticas importantes. As implicações teóricas prendem-se com os aspectos gerais de irreversibilidade do processo de sorção e, conseqüentemente, com a validade das funções termodinâmicas deduzidas para o sistema. As implicações práticas estão relacionadas com os efeitos da histerese na deterioração química e microbiológica.

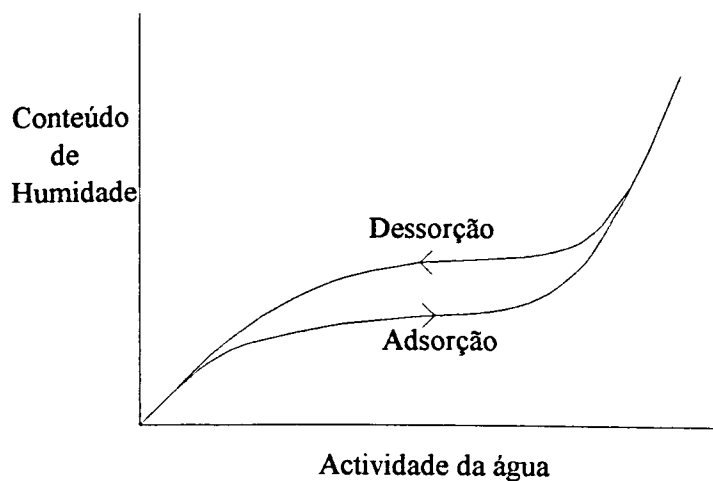


Figura 2.2 - Representação esquemática da histerese de sorção.

Várias teorias têm sido propostas para explicar o fenómeno de histerese (Kapsalis, 1987), podendo ser classificadas numa ou mais das seguintes categorias baseadas na estrutura do sorbente (material sólido):

- a) histerese nos sólidos porosos - a esta categoria pertencem as teorias baseadas na condensação de humidade nos capilares;
- b) histerese nos sólidos não porosos - esta categoria inclui as interpretações baseadas na sorção química e na existência de impurezas na superfície do material;
- c) histerese em sólidos não rígidos - nesta categoria incluem-se as interpretações baseadas na alteração da estrutura do material sólido.

São de salientar duas compilações de isotérmicas de sorção de grande número de produtos alimentares publicadas respectivamente por Iglesias e Chirife (1982) (manual contendo curvas de sorção para 234 produtos e respectivas referências originais) e por Wolf et al. (1985a) (compilação de 2201 referências bibliográficas relativas a 622 produtos). Estas obras constituem excelente fonte de informação sobre a actividade da água, úteis para o projecto e operação de processos da indústria alimentar.

Através destes trabalhos pode-se constatar que cerca de 60% das isotérmicas de adsorção publicadas foram determinadas a temperaturas entre 20 e 30°C, correspondendo à temperatura a que os produtos são normalmente armazenados.

2.1.3 Métodos de determinação da actividade da água

Existem vários métodos de determinação da actividade da água; muitos autores têm-se dedicado ao seu estudo comparativo (Labuza et al, 1976; Greenspan, 1977, Stoloff, 1978, Prior, 1979, Stamp et al. 1984). Entre estes destaca-se a técnica de pressão de vapor manométrica (VPM - "Vapour Pressure Manometric technique") onde a medição da actividade da água pode ser feita directamente usando um manómetro apropriado para a determinação de pressões parciais de vapor (Taylor, 1961, Labuza, 1974; Labuza et al., 1976). A Figura 2.3 mostra o diagrama esquemático de um desses manómetros (Benado e Rizvi, 1987).

Este sistema utiliza dois recipientes interligados, onde é possível estabelecer o vácuo. O conjunto é colocado numa câmara termostaticada e dispõe de um sensor capaz de medir com precisão a pressão no interior dos recipientes. Num deles, A, é colocada a amostra e no outro, D, uma substância dessecante, geralmente CaSO_4 . Após a evacuação do recipiente contendo o dessecante até completa remoção de substâncias voláteis, é estabelecida a ligação deste com o recipiente contendo a amostra. O sistema é deixado equilibrar, a pressão atingida anotada (pressão inicial), e a válvula de comunicação entre os recipientes fechada. O dessecante

adsorve então a humidade da atmosfera com que contacta, conduzindo a um valor estável da pressão (pressão final). A diferença entre os dois valores atrás referidos (pressão final - pressão inicial) correspondente à pressão parcial da água da atmosfera que estava inicialmente em equilíbrio com a amostra.

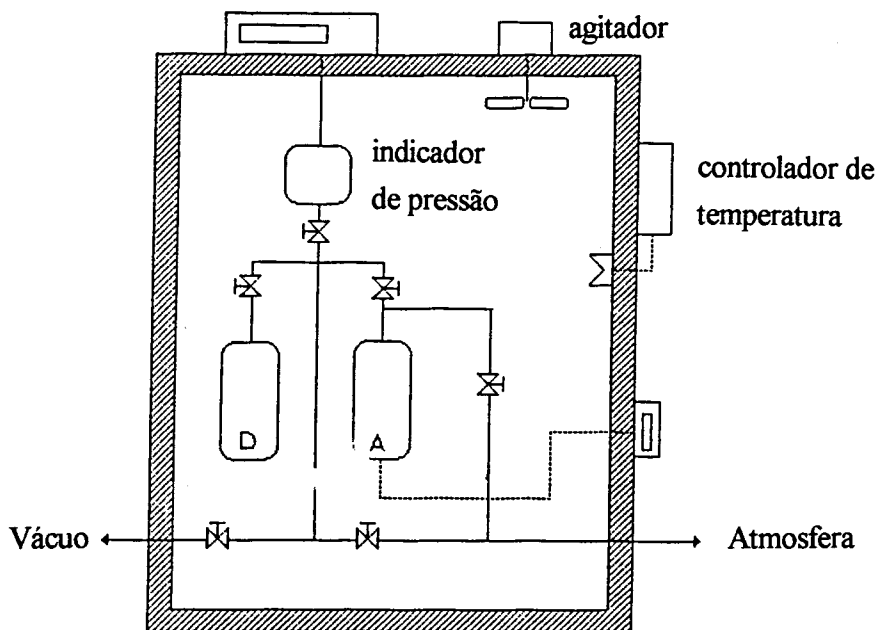


Figura 2.3 - Representação esquemática de um Manómetro Diferencial (A- amostra; D- desseccante)

Segundo vários autores (Labuza et al., 1976; Spiess e Wolf, 1987) este é o método mais exacto para a determinação da a_w , contudo as suas montagens são delicadas e de operação um tanto difícil para análises de rotina, sendo por isso preterido, em favor de métodos mais expeditos.

Um método frequentemente usado e talvez o mais expedito para a medição da actividade da água é a utilização de um Higrómetro eléctrico. O método consiste na medição da humidade relativa de uma pequena atmosfera onde se estabelece o equilíbrio com o produto a ensaiar; o conjunto está contido numa célula hermética devidamente termostatizada. A medição baseia-se na alteração das propriedades eléctricas de um sensor apropriado induzida pela modificação da humidade relativa da atmosfera envolvente; o sensor pode ser de tipo resistivo ou capacitivo. Os higrómetros eléctricos apresentam, no entanto, algumas limitações: necessidade de frequentes calibrações, envenenamento do sensor por componentes voláteis da amostra; como principais vantagens apresentam um curto tempo de resposta, uma leitura directa da HRE e a capacidade de operar com amostras de pequena dimensão.

2.1.4 Métodos instrumentais utilizados na determinação de isotérmicas de sorção

Método Estático-Gravimétrico

Este constitui o método tradicional de obtenção experimental de isotérmicas de sorção de alimentos e foi recentemente objecto de uma tentativa de normalização no âmbito do projecto europeu COST 90 (Wolf et al., 1984, 1985b). As amostras a analisar são introduzidas numa série de recipientes hermeticamente fechados nos quais se mantém uma atmosfera de humidade condicionada, com auxílio de uma solução saturada de um sal. Os sais utilizados são escolhidos de modo a obter-se atmosferas abrangendo toda a gama de humidades relativas. O conteúdo de humidade da amostra vai-se modificando lentamente até se ajustar ao valor de equilíbrio com a atmosfera envolvente. Após estabilização, a temperatura constante (± 0.2 °C), o conteúdo de humidade de equilíbrio é determinado por pesagem.

Sendo de fácil implementação e não requerendo equipamento sofisticado é o método mais frequentemente usado na indústria e em investigação, tendo como principal desvantagem o facto de ser um método um pouco demorado.

Método do Higrómetro Eléctrico

Para a determinação da isotérmica de sorção o aparelho é dotado de um anel próprio capaz de conter uma solução saturada de sal, que permite condicionar/modificar o conteúdo de humidade da própria amostra. Com este dispositivo, é possível determinar a isotérmica de sorção de um produto, bastando para tal fixar a temperatura e colocar no dito anel soluções saturadas de sais que produzam atmosferas com diferentes humidades relativas. Para cada sal é determinado o conteúdo de humidade da amostra por variação de peso desta.

2.1.5 Modelos numéricos para a representação de isotérmicas de sorção

Vários modelos matemáticos (empíricos, semiempíricos e teóricos) têm sido propostos para correlacionar os dados experimentais e prever isotérmicas de adsorção (Chirife e Iglésias, 1978). A maioria dos modelos apresentados procura atender ao modo como a humidade está retida no sólido, distinguindo-se habitualmente as seguintes situações:

- a) somente na superfície externa (sólidos não-porosos e não-higroscópicos);
- b) condensada nos poros capilares (sólidos porosos e higroscópicos);
- c) dissolvida no material sólido (certos fertilizantes);
- d) ligada quimicamente ao sólido (formando hidratos);...

Na Tabela 2.1 são apresentados alguns dos modelos que mostraram ser mais eficazes para representar isotérmicas de sorção de alimentos (Boquet et al., 1978, 1979; Iglesias e Chirife, 1981).

Tabela 2.1 - Alguns modelos matemáticos usados para descrever isotérmicas de sorção de alimentos.

Eq. de Halsey (Halsey, 1948)	$a_w = \exp\left[\frac{-B(2)}{X^{B(1)}}\right]$	(2.6)
------------------------------	---	-------

Eq. de Henderson (Henderson, 1952)	$1 - a_w = \exp\left[-B(2)X^{B(1)}\right]$	(2.7)
------------------------------------	--	-------

Eq. de Iglésias e Chirife (Iglésias e Chirife, 1981)	$X = B(1)\left[\frac{a_w}{1 - a_w}\right] + B(2)$	(2.8)
--	---	-------

Eq. de Oswin (Oswin, 1946)	$X = B(2)\left[\frac{a_w}{1 - a_w}\right]^{B(1)}$	(2.9)
----------------------------	---	-------

Eq. de BET (Brunauer et al., 1938)	$\frac{a_w}{(1 - a_w)X} = \frac{1}{X_m C} + \frac{a_w(C - 1)}{X_m C}$	(2.10)
------------------------------------	---	--------

Eq. de GAB (Guggenheim, 1966; Anderson, 1946; de Boer, 1953)	$X = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)}$	(2.11)
--	--	--------

em que: a_w - actividade da água; X - conteúdo de humidade (g/g m.s.); $B(i)$, X_m , C , K - parâmetros ajustáveis.

Nenhum modelo consegue no entanto ser o "melhor" em toda a gama de actividade da água nem para todos os tipos de alimentos. De todos os modelos indicados, especial atenção tem merecido ultimamente a equação de três parâmetros proposta por Guggenheim-Anderson-De Boer (Equação de GAB); esta é talvez a que melhor ajusta os dados da maior parte dos produtos alimentares sobretudo para valores elevados da actividade da água, tendo sido o modelo recomendado pelo projecto Europeu "COST 90 on Physical Properties of Foods" (Wolf et al., 1984). Esta equação pode considerar-se uma generalização da equação de BET que toma em consideração as modificações do comportamento da água quando adsorvida, resultante da interacção com o sólido adsorvente, incluindo a formação de multicamadas. Vários autores têm dedicado a sua atenção à equação de GAB, procurando encontrar significado físico para os parâmetros e especificando procedimentos para a sua determinação.

Normalmente o efeito da temperatura pode ser expresso considerando dois dos parâmetros dependentes da temperatura, obtendo-se, assim, a equação de GAB sob a forma de 5 parâmetros. A dependência destes com a temperatura é considerada do tipo de Arrhenius, tal como propôs Weisser (1985).

$$C = C_o \exp\left(\frac{\Delta H_1}{RT}\right) \quad (2.12)$$

$$K = K_o \exp\left(\frac{\Delta H_2}{RT}\right) \quad (2.13)$$

em que:

- C_o, K_o - constantes
- R - constante universal dos gases (KJ/mol/K)
- $\Delta H_1, \Delta H_2$ - parâmetros, função do calor de sorção de água (KJ/mol)

2.1.6 Calores de sorção

Durante a secagem de um produto alimentar verifica-se que a energia necessária para a remoção de uma unidade de massa de água varia com o conteúdo de humidade do produto. Numa primeira fase (a conteúdos de humidade elevados), a energia necessária é aproximadamente igual à entalpia de vaporização da água; à medida que o conteúdo de humidade do produto diminui, esta exigência energética aumenta em virtude do estabelecimento de ligações mais fortes com a matriz sólida envolvente.

Na indústria, é prática corrente considerar a necessidade energética da fase final o dobro da entalpia de vaporização da água (Rizvi e Benado, 1984) Se por vezes este valor está sobredimensionado outras há em que a energia fornecida não é suficiente, justificando a necessidade de determinação do calor de sorção associado ao alimento em toda a gama de conteúdos de humidade.

O calor de sorção pode ser determinado por medições calorimétricas directas ou a partir de dados de sorção de humidade. O primeiro método exige equipamento especial e rigor nas condições experimentais; o segundo método é mais acessível nomeadamente pelo facto da determinação da isotérmica de sorção ser uma actividade de rotina.

A função termodinâmica usada para exprimir a variação da pressão de vapor com a temperatura durante a transição de fase de um líquido adsorvido para vapor, é a equação de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{tot}}{T(V_{vap} - V_{liq})} \quad (2.14)$$

em que:

p - pressão de vapor, Pa

T - temperatura absoluta, K

ΔH_{tot} - variação total de entalpia durante a dessorção, KJ/mol

V_{vap} - volume molar do vapor, m³/mol

V_{liq} - volume molar do líquido, m³/mol

Considerando V_{liq} desprezável comparado com V_{vap} ,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{tot}}{V_{vap}T} \quad (2.15)$$

e assumindo que a fase de vapor se comporta como um gás ideal,

$$V_{vap} = \frac{RT}{p} \quad (2.16)$$

vem:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{tot}p}{RT^2} \quad (2.17)$$

ou

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta H_{tot}}{RT^2} \quad (2.18)$$

para a água pura - pressão de vapor p_w^o - a relação é:

$$\frac{d(\ln p_w^o)}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \quad (2.19)$$

Subtraindo a equação 2.18 a 2.17, vem:

$$\frac{d\left(\ln \frac{p}{p_w^o}\right)}{dT} = \frac{\Delta H_{tot} - \Delta H_{vap}}{RT^2} \quad (2.20)$$

ou seja,

$$\frac{d(\ln a_w)}{dT} = \frac{\Delta H_{tot} - \Delta H_{vap}}{RT^2} \quad (2.21)$$

Assim, os calores de sorção podem ser estimados com dados de isotérmicas de sorção a diferentes temperaturas utilizando a equação de Clausius-Clapeyron após algumas simplificações e manipulações matemáticas (Iglésias e Chirife, 1977; Rizvi e Benado, 1984):

2.2 Materiais e métodos de determinação experimental de isotérmicas de sorção

2.2.1 Amostras e tratamento prévio

Foram estudados vários produtos vegetais naturais e processados de diversas formas, tal como habitualmente se apresentam ao consumo: vegetais frescos, secos, liofilizados e confeccionados.

Frutos frescos:

Uva branca , Casta Azal

Fornecida pela Estação Vitivinícola e Frutícola, Quinta de Sergude, Felgueiras.

Os bagos de uva foram lavados e secos com papel adsorvente e seguidamente retiradas as cascas e grainhas.

Frutos secos:

Ameixa, marca: Produtos Alimentares Pedrocéu

Corintos, marca: Produtos Alimentares Pedrocéu

Pêssego, sem marca especificada

Todos os produtos foram comprados no supermercado local.

Frutos e vegetais liofilizados:

Cebola, variedade Vermelha da Póvoa

Ervilha, variedade Star 9

Batata, variedades Desiree e Kennebec

Pêra, variedade Rocha

Morango, variedade Chandler

Com a excepção da pêra, que foi comprada num supermercado local, todos os outros produtos foram fornecidos pela Direcção Regional de Agricultura entre Douro e Minho, Barcelinhos, Braga.

Os produtos frescos foram lavados e limpos com um papel adsorvente e posteriormente foram retiradas as cascas e sementes. Excepto a ervilha que foi liofilizada inteira, os outros produtos foram cortados em fatias de 7 mm de espessura, perpendicularmente ao eixo do produto. Após esta operação, alguns produtos (ervilhas e fatias de batata) sofreram um "blanching". Seguidamente as amostras foram colocadas numa câmara de congelação a -40°C durante 6 hr e posteriormente liofilizadas a 65 Pa num liofilizador de pratos TELABE LF10. Após a liofilização as amostras foram embrulhadas numa folha de alumínio e armazenadas num exsiccador com pentóxido de fósforo (P_2O_5 puro, Riedel-deHaën, D-3016 Seelze, Alemanha) até serem utilizadas.

Branqueamento ("Blanching"):

(O branqueamento consiste na desactivação das enzimas existentes no produto por aquecimento deste, a altas temperaturas por um curto período de tempo.)

O branqueamento sofrido pela ervilha e batata foi o seguinte:

ervilha - $93-96^{\circ}\text{C}$ durante 2-3 min. (Ciobanu e Niculescu, 1976).

batata - 70°C durante 10 min. seguido de 97°C durante 2 min. (Canet e Espinosa, 1982).

A cebola não sofreu branqueamento uma vez que a actividade enzimática, caracterizada pelo forte odor e paladar, é desejável (Samaniego-Esguerra et al., 1991) e pelo facto de a cebola congelada sem branqueamento ser relativamente estável (Deitrich et al., 1977).

O morango e a pêra não sofreram branqueamento uma vez que os efeitos secundários produzidos por esta operação nos frutos causam maiores perdas do que a própria actividade enzimática (Ciobanu e Niculescu, 1976).

Frutos confeccionados:

Marmelada, marcas Ferbar e Tapada Nova

Compota de Pêssego, marcas Linea, Bebé, Sumol e Zuegg

Os produtos foram comprados num supermercado local. Antes dos ensaios foram homogeneizados e o teor de açúcar foi determinado pelo índice de refração (AOAC, 1984)

A humidade inicial de todos os produtos, antes de qualquer tratamento, foi determinada segundo as normas AOAC (AOAC, 1984); os produtos foram colocados numa estufa de vácuo a 70°C e 100 mm Hg (13.3 kPa) até haver uma variação de peso inferior a 0.1% em duas pesagens consecutivas de 2 hr de intervalo.

2.2.2 Método experimental

Método Estático-Gravimétrico

A determinação experimental da isotérmica de adsorção foi baseada nas recomendações do programa COST 90 (Spiess e Wolf, 1983; Wolf et al., 1984). Foram inicialmente preparadas soluções saturadas de sais com actividades da água variando entre 0.11 a 0.97, a 25°C. Estas soluções foram preparadas com sais puros e água destilada e desionizada de acordo com as especificações de Greenspan (1977). Na Tabela A.1 do Apêndice A encontram-se os valores da actividade da água das soluções salinas preparadas.

A exactidão e a reprodutibilidade do método experimental foi verificada medindo a isotérmica de adsorção de um material de referência, celulose microcristalina (MCC, Merck Avicel PH 101, Darmstadt, Alemanha).

Pequenas quantidades de amostra foram introduzidas em pesa-filtros de 25ml e estes colocados dentro dos frascos higrostáticos de um litro sobre a solução saturada de sal, podendo cada frasco conter quatro pesa-filtros (Figura 2.4). Os higrostatos foram mantidos numa câmara de temperatura controlada com um erro inferior a 1°C.

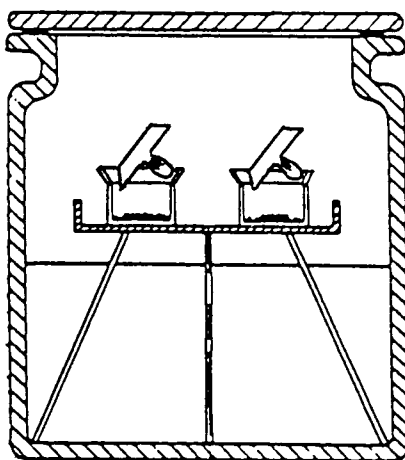


Figura 2.4 - Esquema do frasco higrostático.

As amostras foram mantidas nos recipientes até se observar uma variação de peso inferior a 0.4% no intervalo de uma semana. Foram utilizadas quatro amostras do mesmo produto para cada sal, sendo a temperatura da câmara de 25 °C. Excepto para as marmeladas e compotas em que foram utilizadas seis amostras e as mesmas amostras foram submetidas a três temperaturas sucessivamente crescentes, 25°C, 35°C e 45°C. Após as amostras atingirem o equilíbrio foram colocadas numa estufa de vácuo a 70°C e 100 mm Hg (13.3 kPa) até haver uma variação de peso inferior a 0.1% em duas pesagens consecutivas de 2 hr de intervalo (AOAC, 1984).

De modo a prevenir a proliferação de fungos, nas amostras submetidas a humidades relativas mais elevadas, introduziu-se um pequeno recipiente com cristais de timol (thymol, Riedel-deHaën AG, D-3061 Seelze, Alemanha) nos frascos higrostáticos (Spiess e Wolf, 1987).

Durante os vários ensaios, o valor da actividade da água das soluções salinas foi periodicamente verificado com o auxílio de um higrómetro eléctrico.

Higrómetro Eléctrico

O aparelho utilizado foi um Thermoconstanter TH2 construído por Novasina, divisão Defensor AG, Suíça (Figura 2.5). O sensor de humidade é baseado na alteração da condutividade de um electrólito higroscópico. Este higrómetro eléctrico tem, para além das vantagens já apresentadas em 2.1.3, uma elevada precisão (± 0.1 HR, Kitic et al., 1986), uma curva de calibração estável, e requer tempos de equilíbrio curtos (Kitic et al., 1986). O aparelho tem a possibilidade de medições a uma temperatura controlada na gama 0 - 50°C.

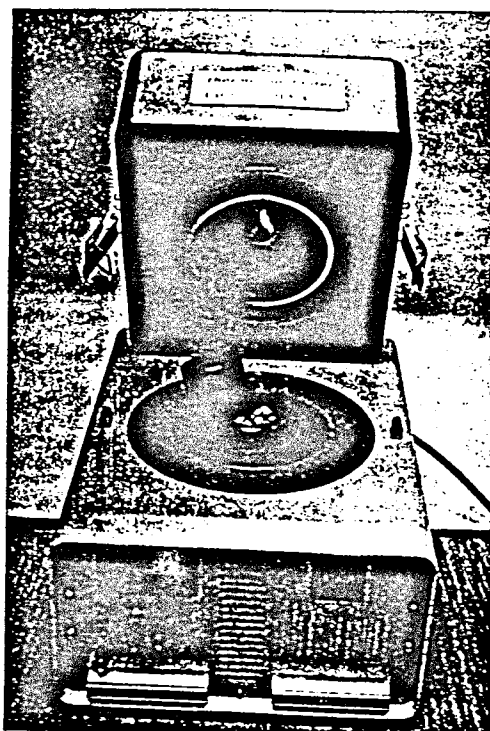


Figura 2.5 - Higrómetro eléctrico Novasina.

Inicialmente, o sensor foi calibrado usando três padrões de soluções saturadas de sal: BaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e LiCl . de seguida, fixou-se a temperatura para o valor pretendido e deixou-se estabilizar. Colocou-se na parte de baixo da célula de medida uma solução saturada de sal e na parte superior a amostra a estudar. Logo que se atingiu o equilíbrio da amostra com o sal (o que se verifica pela leitura no aparelho de um valor constante de a_w), a amostra foi pesada e o

procedimento repetido com outro sal. O tempo de equilíbrio depende do valor de actividade da água, mas em nenhum caso ultrapassou 90 min.

Foram utilizados sais de valores de a_w crescentes ou decrescentes conforme se pretendia obter uma isotérmica de adsorção ou dessorção respectivamente.

As amostras foram posteriormente colocadas numa estufa de vácuo a 70°C e 100 mm Hg (13.3kPa) até haver uma variação de peso inferior a 0.1% em duas pesagens consecutivas de 2 hr de intervalo.

2.2.3 Correlação dos resultados obtidos

Os parâmetros foram estimados ajustando o modelo matemático aos dados experimentais usando uma regressão não-linear directa - substituindo as equações 2.12 e 2.13 na equação 2.11 e determinando simultaneamente os 5 parâmetros X_m , C_0 , K_0 , ΔH_1 , e ΔH_2 . Este procedimento apresenta várias vantagens relativamente à regressão não-linear indirecta (Maroulis et al, 1988): quando se usam sucessivas regressões, a primeira estimativa pode introduzir "incertezas" significativas nas regressões posteriores. Deste modo, a aplicação do método de regressão indirecta depende bastante do grau de confiança nas constantes obtidas na primeira aproximação.

Com o auxílio de dois programas de regressão escritos em FORTRAN 77, ajustaram-se os dados de adsorção de água à equação de GAB (Equação 2.11):

$$X = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)}$$

em que:

- X - conteúdo de humidade do produto (Kg H₂O/Kg sólidos);
- a_w - actividade da água;
- X_m - parâmetro representativo do conteúdo de humidade da camada monomolecular (Kg H₂O /Kg sólidos);
- C - constante de Guggenheim relacionada com o calor de adsorção da primeira camada;
- K - parâmetro associado ao calor total de adsorção das multicamadas.

Ambos os programas são baseados no método de Levenberg-Marquardt para regressão não-linear. O primeiro usa a rotina ZXSSQ da IMSL - "International Mathematical and Statistical

Library" e o segundo é baseado em rotinas de domínio público propostas por Press et al. (1988). Ambos os programas originam um conjunto de parâmetros similares.

No caso das marmeladas e compotas, em que foram determinadas isotérmicas de sorção a diferentes temperaturas, os dados experimentais foram ajustados à equação de GAB sob a forma de 5 parâmetros.

2.2.4 Calores de sorção

Os calores de sorção foram estimados integrando a equação 2.20, supondo que o calor isostérico de sorção ("net isosteric heat of sorption"), $Q_{st} = \Delta H_{tot} - \Delta H_{vap}$ é independente da temperatura, resultando a seguinte equação:

$$(\ln a_w) = -\frac{(\Delta H_{tot} - \Delta H_{vap})}{R} \frac{1}{T} + const. \quad (2.22)$$

O procedimento de cálculo foi o seguinte: para um conteúdo de humidade específico, X , são determinadas as correspondentes actividades da água às várias temperaturas; usando as isotérmicas de sorção, o valor de Q_{st} pode então ser calculado, a partir do declive do gráfico $\ln a_w$ versus $1/T$. Este procedimento é repetido para vários valores do conteúdo de humidade de modo a poder visualizar a dependência de Q_{st} com o conteúdo de humidade.

Os resultados foram ajustados a um modelo empírico proposto por Tsami et al. (1990b):

$$Q_{st} = Q_o \exp\left(\frac{-X}{X_o}\right) \quad (2.23)$$

em que:

Q_o, X_o - parâmetros

2.3 Resultados e discussão

O conteúdo de humidade inicial dos produtos estudados, antes de sofrerem qualquer tratamento, é apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Conteúdo de humidade inicial dos produtos estudados.

Produto	Conteúdo de Humidade Inicial	
	%, base húmida	
Uva AZAL	76.5	
Ameixa 'seca' PEDROCÉU	24.0	
Corintos 'secos' PEDROCÉU	23.4	
Pêssego 'seco'	20.5	
Cebola VERMELHA DA PÓVOA	90.6	
Ervilha STAR 9	78.6	
Batata DESIREE	75.9	
Batata KENNEBEC	75.8	
Pêra ROCHA	85.6	
Morango CHANDLER	90.6	
Marmelada FERBAR	29.9	
Marmelada T. NOVA	21.0	
Compota de Pêssego LINEA	56.2	
Compota de Pêssego BÉBÉ	51.7	
Compota de Pêssego ZUEGG	40.6	
Compota de Pêssego SUMOL	31.4	

Os valores de conteúdo de açúcar das marmeladas e compotas de pêssego determinados pelo índice de refração (AOAC, 1984) são apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Conteúdo de açúcar das marmeladas e compotas de pêssego.

Produtos	Conteúdo de açúcar	
	%, base húmida	%, base seca
Marmelada		
FERBAR	63.6	90.8
TAPADA NOVA	71.4	90.4
Compota de Pêssego		
LINEA	41.5	94.7
BÉBÉ	47.1	97.5
ZUEGG	56.9	95.8
SUMOL	65.0	94.8

2.3.1 Isotérmicas de sorção

As Figuras 2.6 a 2.22 representam os dados de sorção obtidos, juntamente com o ajuste do modelo de GAB; em algumas figuras estão também representados resultados de outros autores. As isotérmicas dos outros autores aqui apresentadas são as que foram obtidas em condições (tratamento sofrido, temperatura, método de determinação,...) mais próximas das estabelecidas neste trabalho.

Os resultados em forma de Tabela são apresentados no Apêndice A. Neste Apêndice encontra-se também uma tabela com os parâmetros do modelo de GAB obtidos para todos os produtos e o valor do desvio padrão do ajuste.

As isotérmicas de sorção obtidas apresentam-se em dois grupos; no primeiro as obtidas a 25°C para os frutos e vegetais frescos, secos e liofilizados e no segundo grupo as obtidas às três temperaturas (25, 35 e 45°C) para as marmeladas e compotas

Isotérmicas de sorção a 25°C

Os parâmetros do modelo de GAB calculados para os produtos secos, frescos e liofilizados são apresentados nas respectivas Figuras.

Por análise dos dados de sorção e parâmetros do modelo de GAB obtidos para os produtos verifica-se o seguinte:

- a maior parte das isotérmicas tem uma configuração sigmoideal;
- na Fig. 2.8, isotérmica dos corintos, pode observar-se a concordância entre os resultados obtidos pelo método Estático-Gravimétrico e pela utilização de um Higrómetro Eléctrico;
- a cebola liofilizada em pó adsorve mais humidade que a cebola liofilizada em fatia; no entanto, este facto não é verificado para a Batata Desiree liofilizada - as duas isotérmicas de adsorção obtidas (pó e fatia) são praticamente coincidentes;
- as características de adsorção da batata Desiree são idênticas às da batata Kennebec;

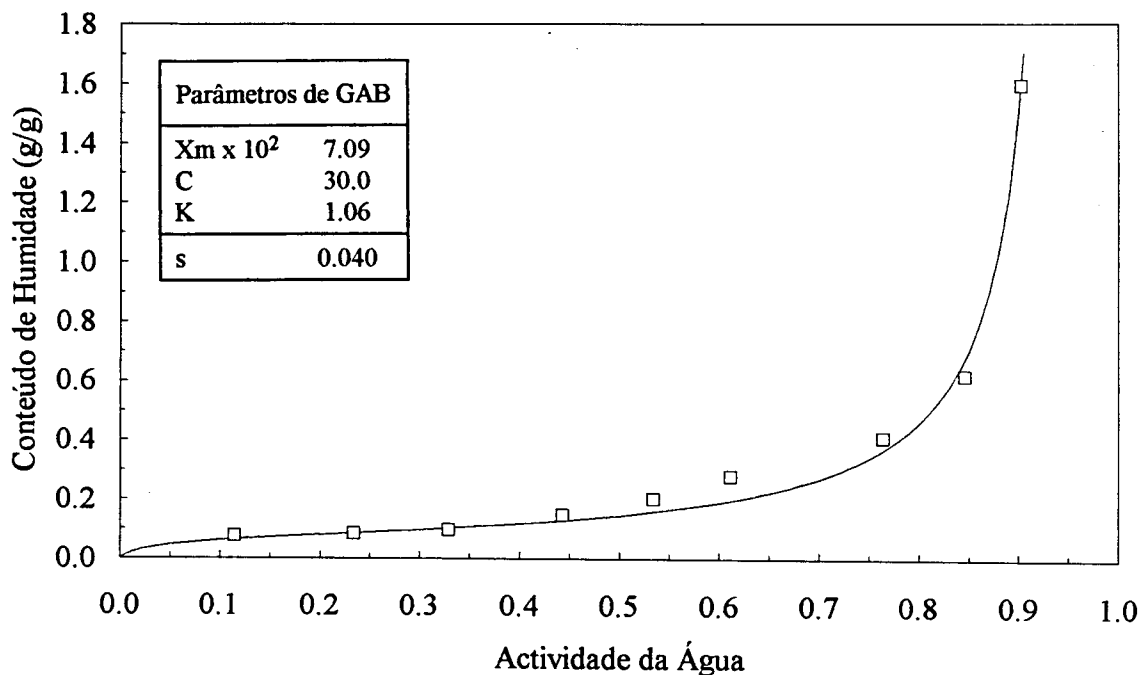


Figura 2.6 - Isotérmica de sorção de UVA (resultados obtidos neste trabalho pelo método Estático-Gravimétrico, a 25°C, —□—).

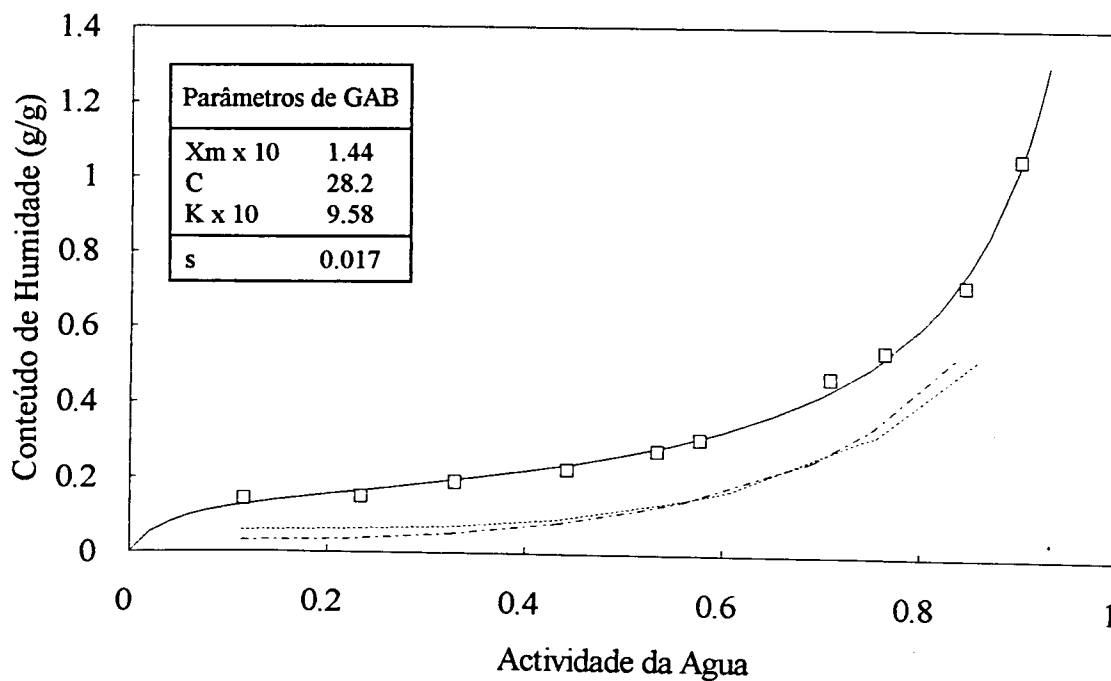


Figura 2.7 - Isotérmicas de sorção de AMEIXA seca (resultados obtidos neste trabalho pelo método Estático-Gravimétrico, a 25°C —□— ; resultados obtidos por Tsami et al. 1990a pelo método Estático-Gravimétrico, a 15°C e a 30°C - - - -).

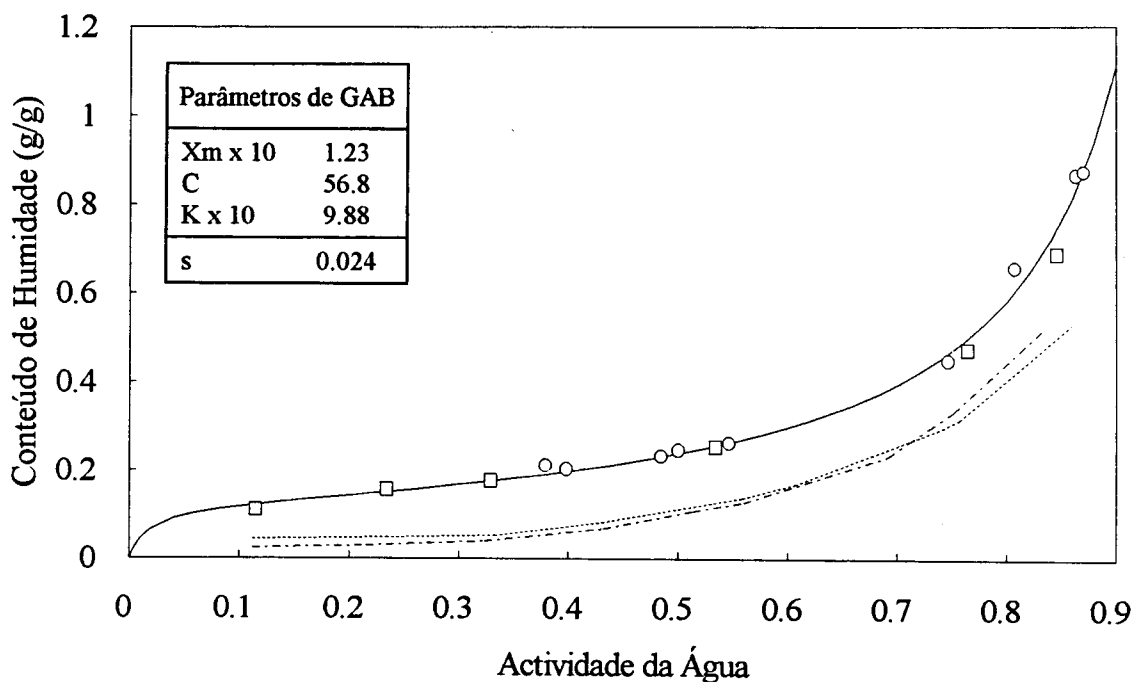


Figura 2.8 - Isotérmica de sorção de CORINTOS secos (resultados obtidos neste trabalho a 25°C pelo método Estático-Gravimétrico —□— e pelo Higrómetro Eléctrico —○— ; resultados obtidos por Tsami et al. 1990a pelo método Estático-Gravimétrico, a 15°C..... e a 30°C.....).

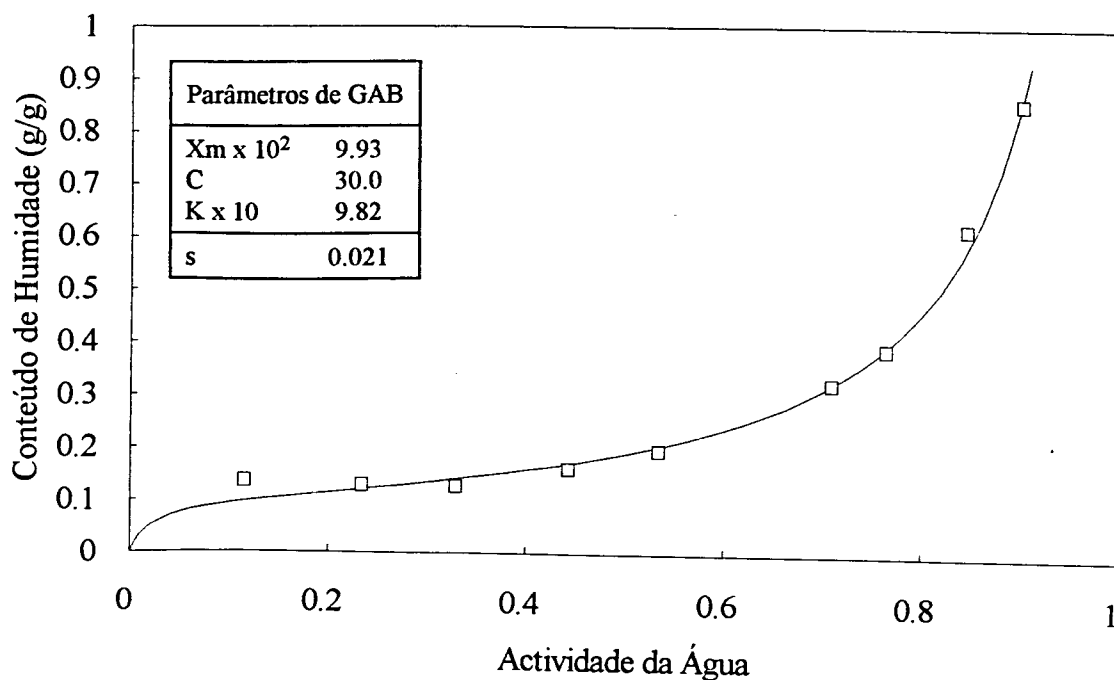


Figura 2.9 - Isotérmica de sorção de PÊSSEGO seco (resultados obtidos neste trabalho pelo método Estático-Gravimétrico a 25°C —□—).

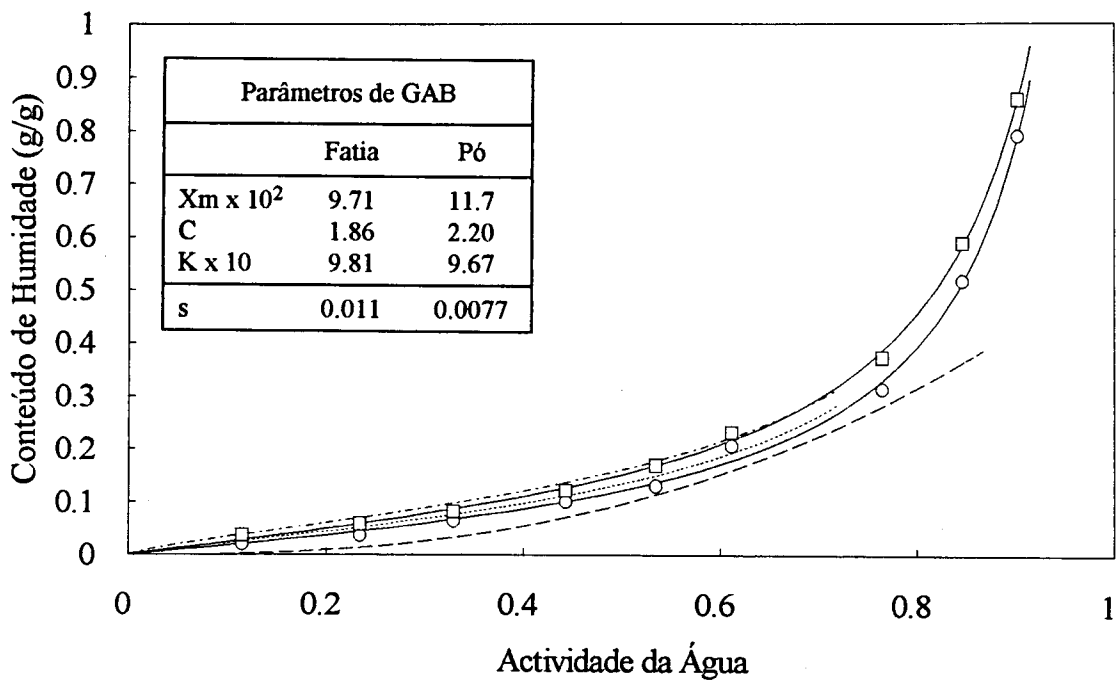


Figura 2.10 - Isotérmicas de adsorção de CEBOLA liofilizada (resultados obtidos neste trabalho determinados pelo método Estático-Gravimétrico a 25°C, em pó —□— e em fatia: —○— ; por Alcaraz et al., 1977, pelo método manométrico, para fatia liofilizada, a 17°C ----- e a 27°C ; por Sharma e Nath, 1991, pelo método Estático-Gravimétrico para fatia desidratada, a 16 ± 4°C ----).

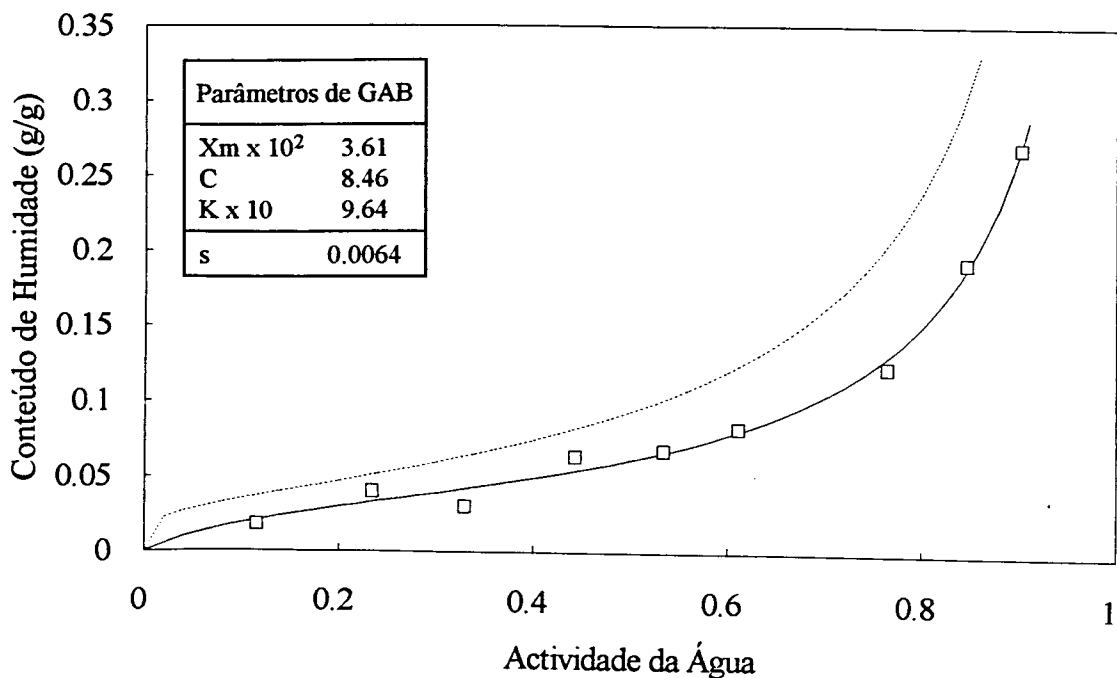


Figura 2.11 - Isotérmicas de adsorção de ERVILHA liofilizada (resultados obtidos neste trabalho determinados pelo método Estático-Gravimétrico a 25°C —□— ; por Lafuente e Piñaga, 1966, pelo mesmo método e temperatura).

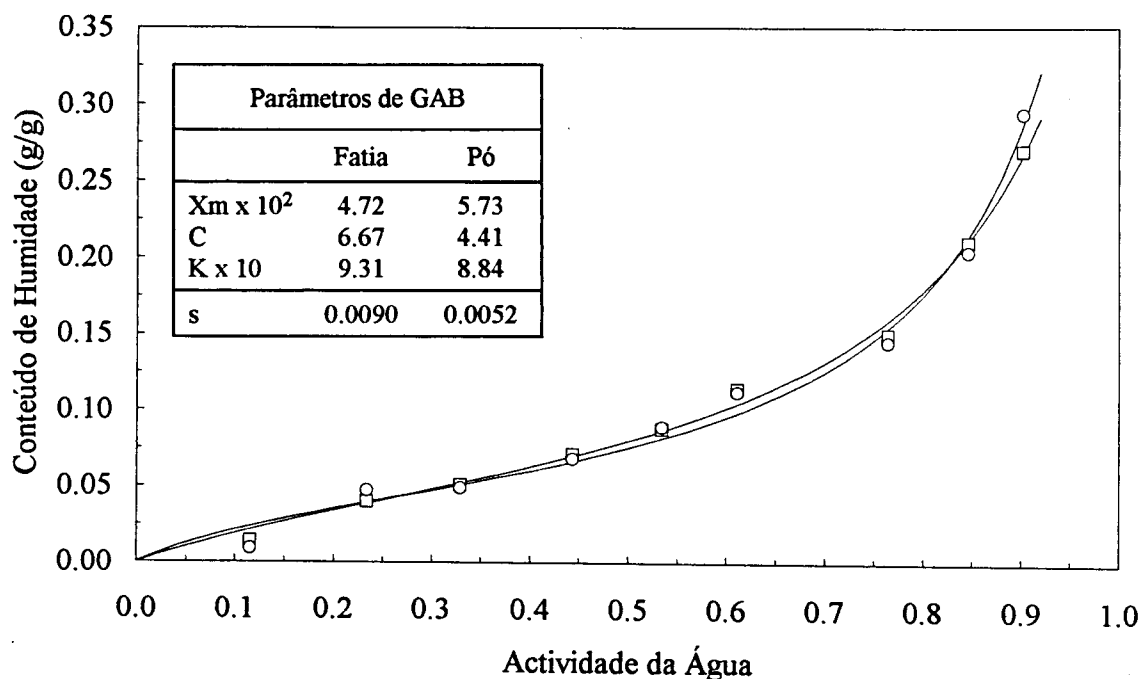


Figura 2.12 - Isotérmicas de adsorção de BATATA DESIREE liofilizada (resultados obtidos neste trabalho a 25°C pelo método Estático-Gravimétrico, para cebola em pó —□—; e em fatia —○—).

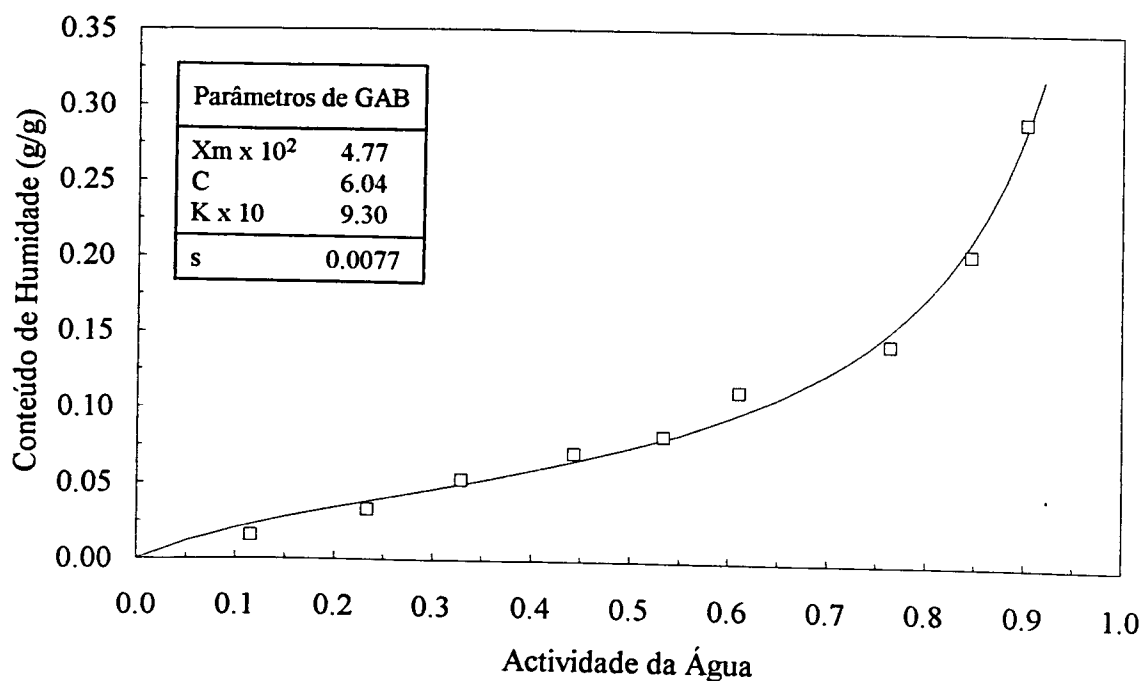


Figura 2.13 - Isotérmica de adsorção de BATATA KENNEBEC liofilizada em fatia (resultados obtidos neste trabalho a 25°C pelo método Estático-Gravimétrico —□—).

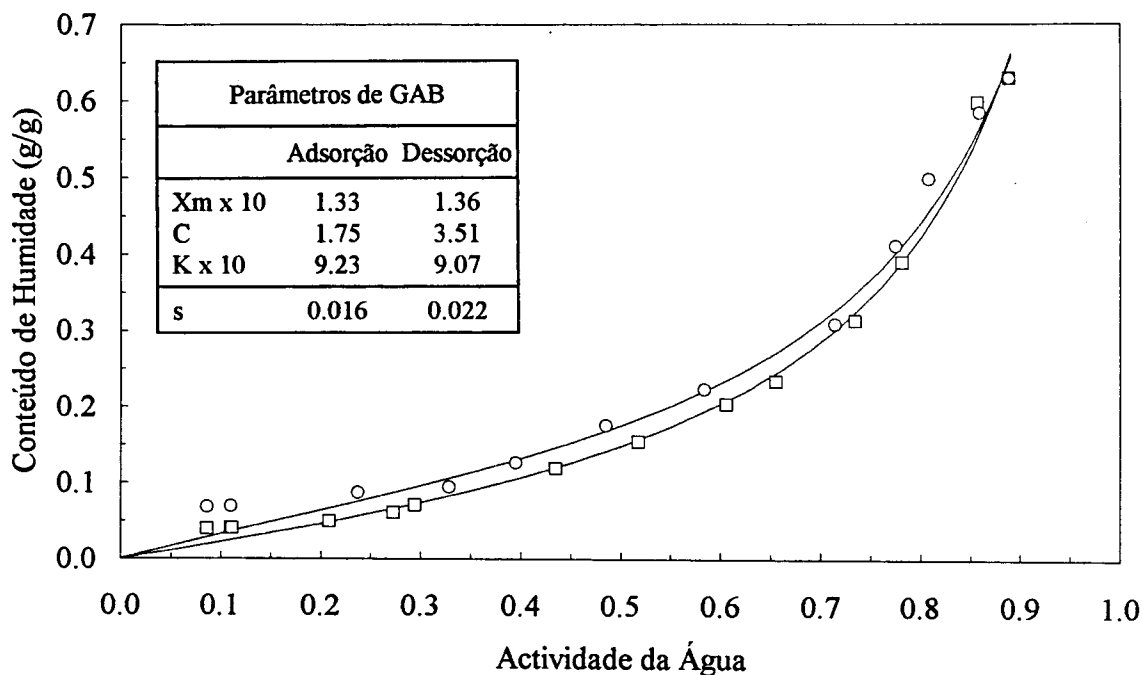


Figura 2.14 - Isotérmicas de sorção de PÊRA liofilizada em fatia (resultados obtidos neste trabalho determinados pelo Higrómetro Eléctrico, a 15°C, adsorção —□— e dessorção —○—).

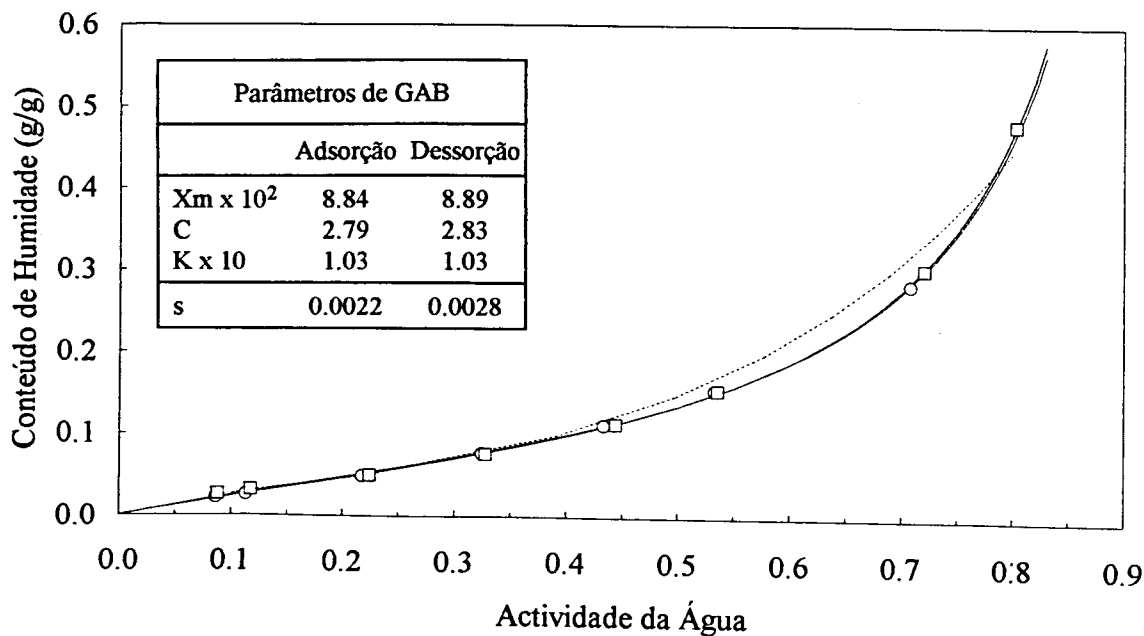


Figura 2.15 - Isotérmicas de sorção de PÊRA liofilizada em fatia (resultados obtidos neste trabalho determinados pelo Higrómetro Eléctrico, a 25°C, adsorção —□— e dessorção —○—; e por Wolf et al., 1973, por um método Gravimétrico, a 25°C).

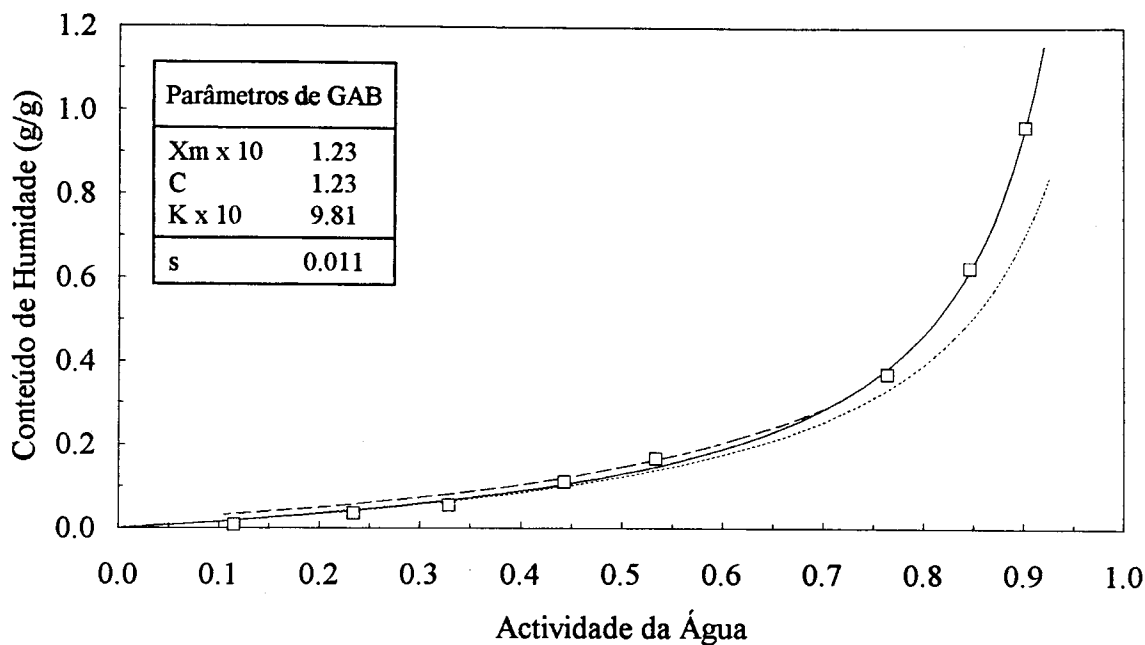


Figura 2.16 - Isotérmicas de adsorção de MORANGO liofilizado (resultados obtidos neste trabalho determinados pelo método Estático-Gravimétrico a 25°C —□— ; por Roos, 1987, e por Lafuente e Piñaga, 1966, ---- pelo mesmo método e à mesma temperatura).

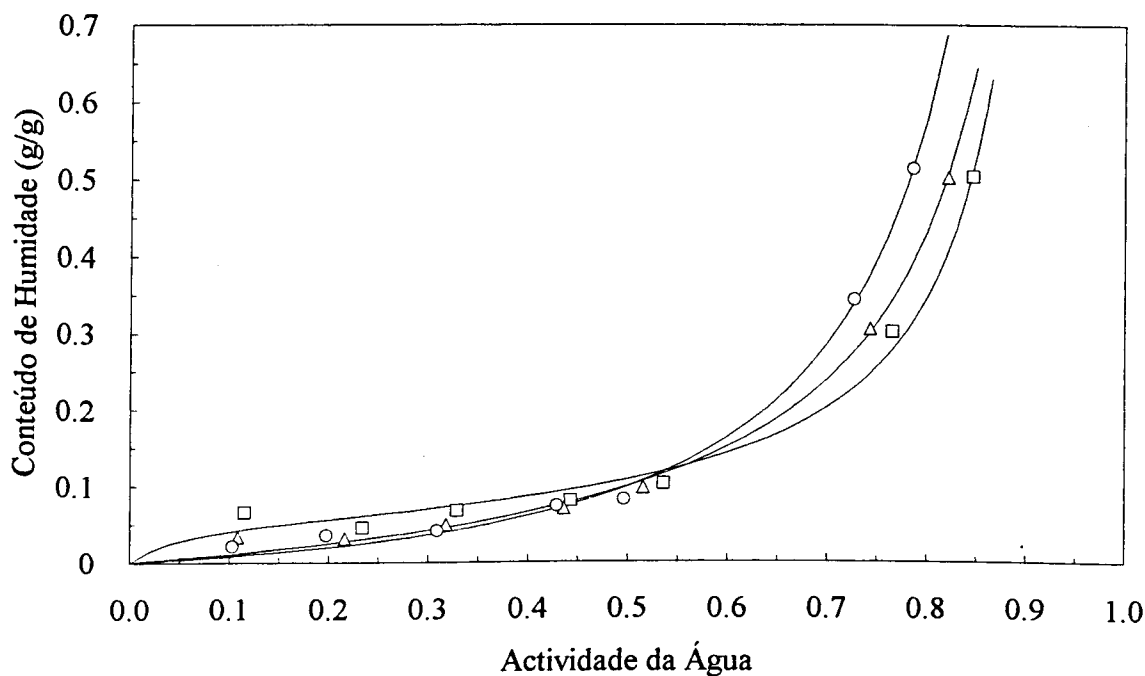


Figura 2.17 - Isotérmicas de sorção de MARMELADA FERBAR (resultados obtidos neste trabalho pelo método Estático-Gravimétrico, a 25°C —□—; 35°C —△— e a 45°C —○—).

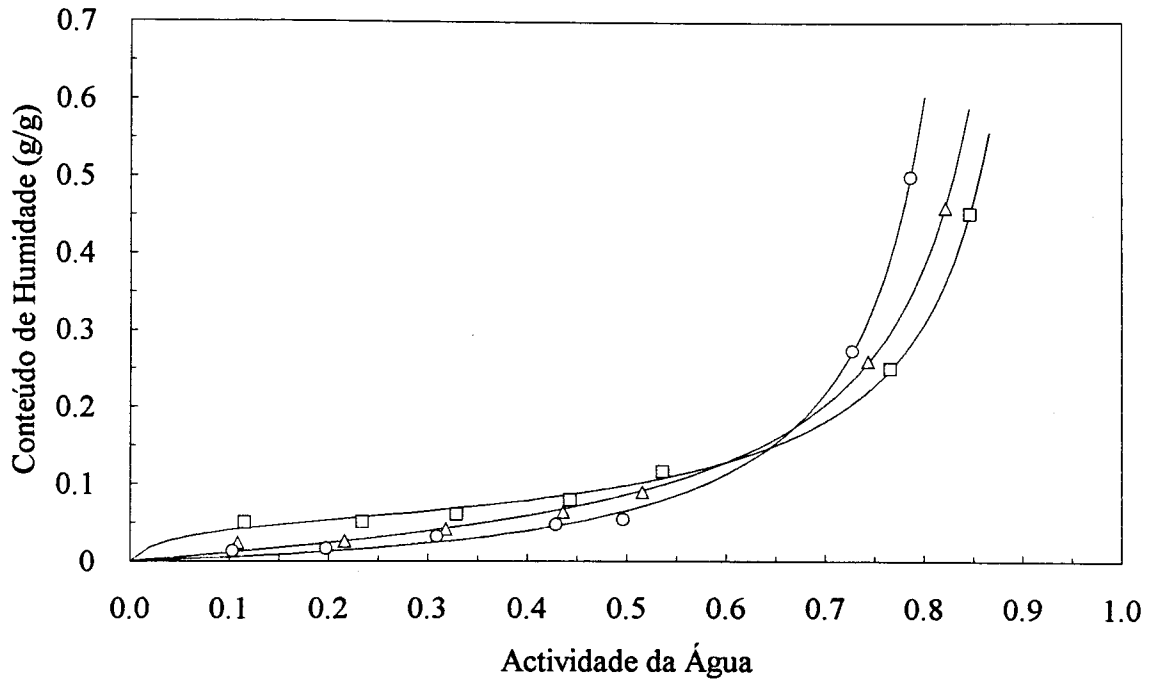


Figura 2.18 - Isotérmicas de sorção de MARMELADA TAPADA NOVA (resultados obtidos neste trabalho pelo método Estático-Gravimétrico, a 25°C —□—; 35°C —△— e a 45°C —○—).

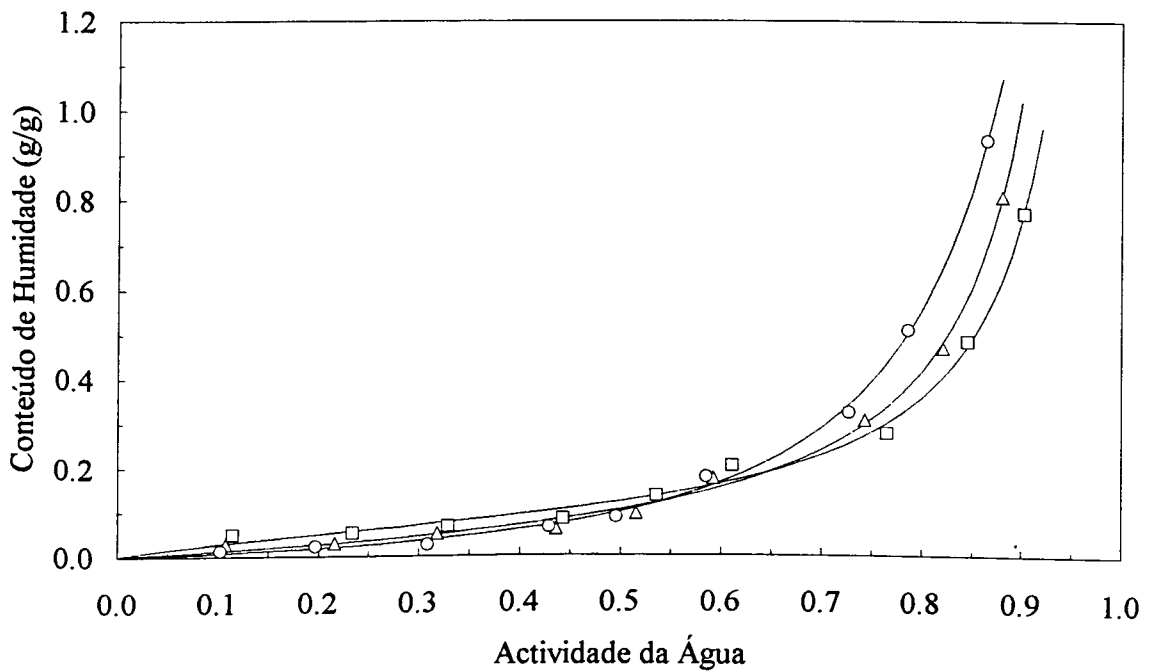


Figura 2.19 - Isotérmicas de sorção de COMPOTA DE PÊSSEGO LINEA (resultados obtidos neste trabalho pelo método Estático-Gravimétrico, a 25°C —□—; 35°C —△— e a 45°C —○—).

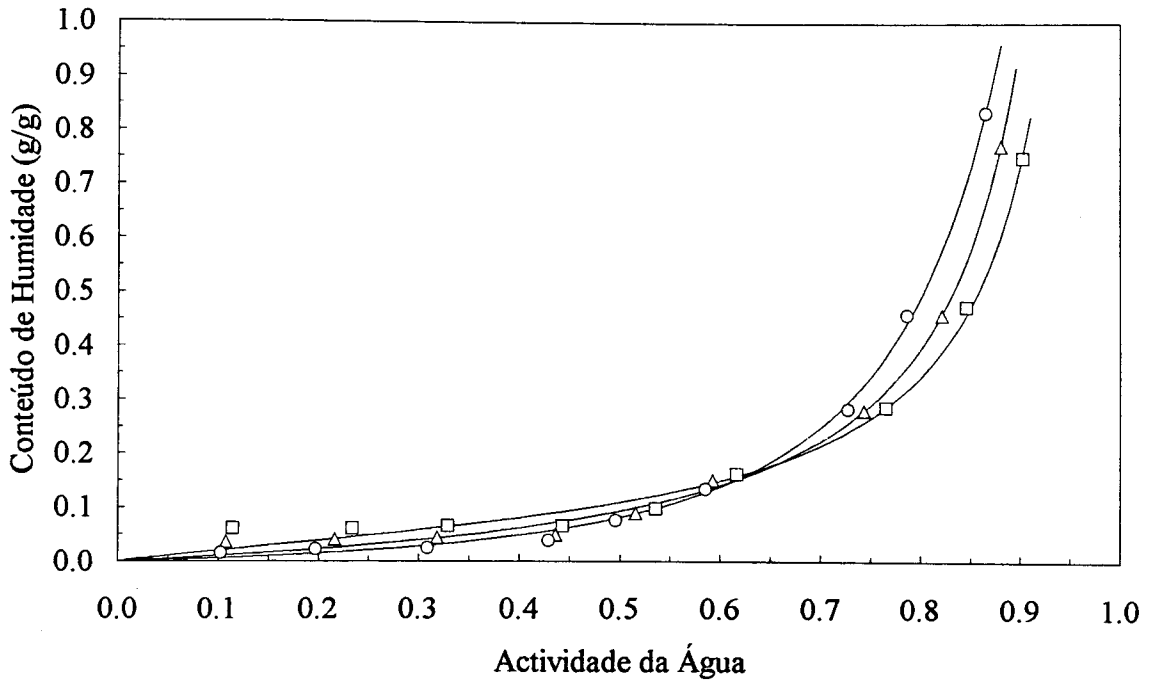


Figura 2.20 - Isotérmicas de sorção de COMPOTA DE PÊSSEGO BEBÉ (resultados obtidos neste trabalho pelo método Estático-Gravimétrico, a 25°C —□—; 35°C —△— e a 45°C —○—).

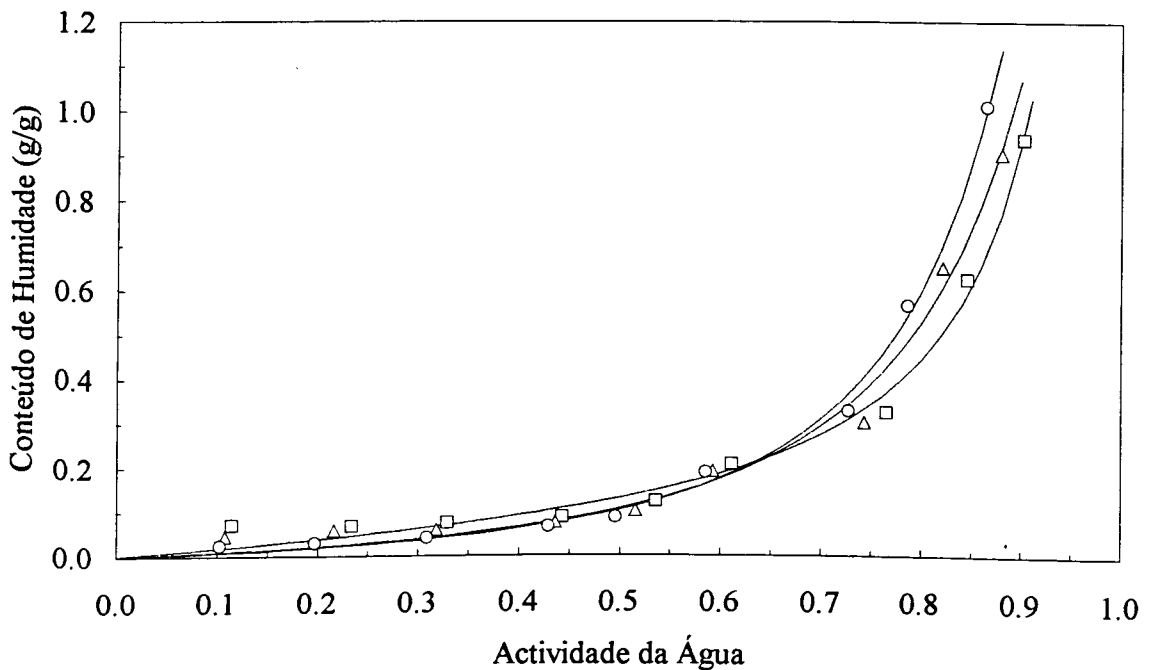


Figura 2.21 - Isotérmicas de sorção de COMPOTA DE PÊSSEGO ZUEGG (resultados obtidos neste trabalho pelo método Estático-Gravimétrico, a 25°C —□—; 35°C —△— e a 45°C —○—).

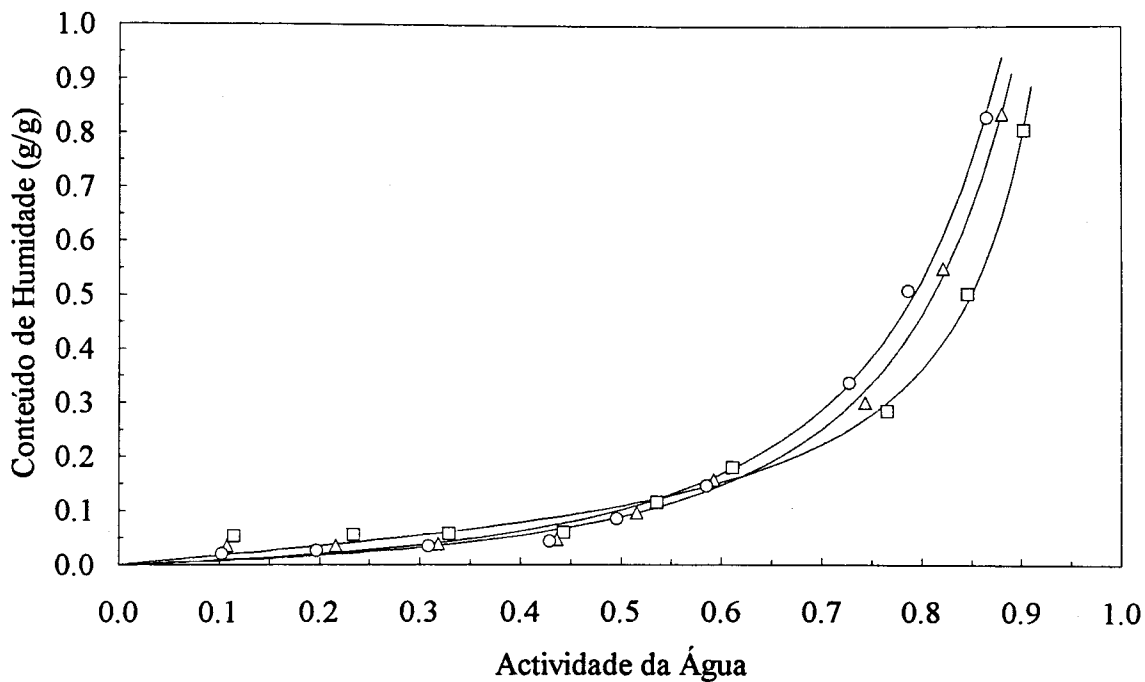


Figura 2.22 - Isotérmicas de sorção de COMPOTA DE PÊSSEGO SUMOL (resultados obtidos neste trabalho pelo método Estático-Gravimétrico, a 25°C —□—; 35°C —△— e a 45°C —○—).

- a pêra liofilizada a 15°C apresenta um fenómeno de histerese de sorção que não é verificado a 25°C. O fenómeno de histerese na adsorção não está ainda bem explicado; um mecanismo possível é que durante a adsorção haja condensação de água nos poros capilares do produto e que durante a dessorção esta água fique retida nos poros. Quanto à dependência da histerese com a temperatura, Wolf et al. (1972) reporta que um aumento de temperatura diminui a histerese total; no entanto, Iglésias e Chirife, (1976a) verificaram que o efeito da temperatura na histerese varia com os alimentos.

Comparação dos resultados obtidos com os de outros autores:

A influência do pré-tratamento, da composição química e das diferentes variedades do mesmo produto na isotérmica de sorção tem sido reportada por vários autores: Iglesias e Chirife (1976b) estudaram a influência da temperatura do ar de secagem nas características de sorção de carne precozinhada, verificando que quanto mais elevada for a temperatura de secagem menor é a sorção; Hayakawa et al. (1978) verificaram que métodos de secagem diferentes ("spray" ou "freeze-drying") influenciavam significativamente a isotérmica de sorção de produtos à base de café; MacKenzie e Luyet (1967) estudaram o efeito do tratamento preliminar (congelamento) na isotérmica de sorção de fibras de músculo liofilizado; Saravacos (1969), Komeyasu e Iyama (1974), Bolin (1980), Malthouthi et al. (1981), Strolle e Cording (1965), Pixton e Warburton (1977) e Putranon et al. (1979) verificaram, por sua vez, que uma modificação na composição química, consequência de uma variedade diferente ou um diferente grau de maturação, originava dados de sorção diferentes.

Atendendo ao acima exposto, as diferenças existentes entre as isotérmicas de sorção dos produtos liofilizados, obtidas neste trabalho e as obtidas por outros autores, não parecem ser significativas; em relação aos dados de sorção obtidos para os produtos secos (ameixa e corintos), a diferença entre os resultados obtidos neste trabalho e os de Tsami et al. (1990a) poderá ser devida ao método de determinação da massa de sólidos. Tsami et al. (1990a) determinaram a massa de sólidos colocando o produto numa estufa de vácuo a 70 °C e 50 mmHg durante 6 horas; neste trabalho os produtos foram colocados numa estufa de vácuo a 70 °C e 100 mmHg até haver uma variação de peso inferior a 0.1% em duas pesagens consecutivas de 2 hr de intervalo (AOAC, 1984), o que levou a períodos de secagem bastante mais longos (aproximadamente o dobro).

Isotérmicas de sorção a 25, 35 e 45°C

Para as compotas e marmeladas (produtos confeccionados) em que foram utilizadas seis amostras para cada sal e cada temperatura, os dados do conteúdo de humidade foram sujeitos

a um critério de rejeição de determinações, usando o teste de Namilov (Kaiser e Gottschalk, 1972) sendo então, posteriormente, o conteúdo de humidade médio recalculado. Em todos os casos foram consideradas pelo menos cinco observações.

Para estes dois produtos alimentares, os parâmetros do modelo de GAB foram calculados de dois modos como descrito por Maroulis et al. (1988): no primeiro método, os três parâmetros, X_m , C e K são obtidos a cada temperatura; no segundo método considera-se a_w e T como variáveis independentes e calculam-se simultaneamente todos os 5 parâmetros, X_m , C_o , K_o , ΔH_1 e ΔH_2 .

Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 2.4 a 2.7.

Tabela 2.4 - Parâmetros calculados para o modelo de GAB (3 parâmetros) para as marmeladas.

Parâmetros de GAB	25°C		35°C		45°C	
	FERBAR	T.NOVA	FERBAR	T. NOVA	FERBAR	T.NOVA
$X_m \times 10^2$	5.33	4.81	9.09	6.31	13.5	6.25
C	17.7	26.2	1.05	1.57	0.493	0.629
K	1.06	1.06	1.03	1.07	1.04	1.14
s	0.016	0.0064	0.0095	0.0050	0.0098	0.0059

s - desvio-padrão no conteúdo de humidade.

Tabela 2.5 - Parâmetros calculados para o modelo de GAB (5 parâmetros) para as marmeladas

Parâmetros de GAB	FERBAR	T. NOVA
$X_m \times 10^2$	7.80	5.44
$C_o \times 10^4$	2.72	0.880
K_o	4.09	3.88
ΔH_1	21.9	26.0
ΔH_2	-3.48	-3.25
s	0.016	0.016

Tabela 2.6 - Parâmetros calculados para o modelo de GAB (3 parâmetros) para as compotas de pêssago (L - LINEA; B - BEBÉ; Z - ZUEGG; S - SUMOL).

Parâmetros de GAB	25°C				35°C				45°C			
	L	B	Z	S	L	B	Z	S	L	B	Z	S
$X_m \times 10^2$	7.33	7.34	10.6	7.26	9.19	9.19	100	44.6	32.4	210	147	428
C	4.55	2.90	1.63	2.12	1.17	0.971	0.0817	0.146	0.203	0.0265	0.0482	0.0182
K	1.01	1.00	0.993	1.00	1.02	1.02	0.872	0.912	0.957	0.904	0.904	0.860
s	0.017	0.019	0.026	0.019	0.014	0.014	0.032	0.016	0.011	0.010	0.020	0.015

Tabela 2.7 - Parâmetros calculados para o modelo de GAB (5 parâmetros) para as compotas de pêssago.

Parâmetros de GAB	LINEA	BEBÉ	ZUEGG	SUMOL
$X_m \times 10$	1.01	1.78	1.82	0.319
$C_o \times 10^2$	2.35	0.0704	2.36	26.6
K_o	2.93	3.33	2.35	1.34
ΔH_1	9.87	16.0	7.75	-6.39
ΔH_2	-2.73	-3.19	-2.27	-1.15
s	0.020	0.020	0.028	0.022

A análise do desvio-padrão correspondente às duas estratégias de obtenção de parâmetros de GAB mostra, como seria de esperar, que um melhor ajuste é obtido quando os dados experimentais a cada temperatura são ajustados individualmente. No entanto, a consistência interna entre os parâmetros calculados para cada temperatura baseado no modelo de 5 parâmetros e o aumento da capacidade preditiva de tal modelo poderão compensar um maior desvio-padrão.

As Figuras 2.17 a 2.22 mostram uma inversão do usual comportamento de sorção com a temperatura. É aceite que um aumento de temperatura resulta num decréscimo do conteúdo de humidade de equilíbrio, tal como é apresentado por Iglésias e Chirife (1982) e resulta facilmente da relação termodinâmica $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ uma vez que $\Delta F < 0$ (a adsorção é um processo espontâneo) e $\Delta S < 0$ (a água adsorvida tem menos liberdade), vem $\Delta H < 0$. Deste modo um aumento da temperatura representa uma condição desfavorável para a adsorção de

água; contudo uma excepção a esta regra é verificada por certos açúcares e outros constituintes de baixo peso molecular que se tornam mais higroscópicos a altas temperaturas porque se dissolvem na própria água adsorvida. Assim, o decréscimo do conteúdo de humidade com a temperatura foi verificado nos resultados até valores de actividade da água 0.55 - 0.70. Nesta região as curvas para as várias temperaturas intersectam-se, havendo uma inversão do efeito da temperatura devido à dissolução endotérmica dos açúcares das compotas e marmeladas, para elevadas actividades de água.

Um comportamento similar foi detectado por Saravacos et al. (1986), Maroulis et al. (1988), Ayranci et al. (1990) e Tsami et al. (1990a) para frutos secos, Saravacos e Stinchfield (1965) para misturas amido-glucose e Weisser et al. (1985) para substitutos de açúcar.

Todas estas substâncias contêm grandes quantidades de constituintes de baixo peso molecular numa mistura de biopolímeros de elevado peso molecular. Para valores baixos de actividade da água, a sorção é devida principalmente a biopolímeros (polissacáridos, pectinas e proteínas) e um aumento de temperatura tem o efeito normal de "abaixamento" da isotérmica de adsorção. À medida que a actividade da água aumenta para além da região intermédia, a água começa a ser adsorvida pelos açúcares e outros constituintes de baixo peso molecular, os quais começam a dissolver-se. A dissolução é favorecida por temperaturas mais altas (processo endotérmico), contrabalançando o efeito da temperatura nos constituintes de elevado peso molecular, resultando num aumento do conteúdo de humidade para a mesma actividade da água.

Esta inversão da dependência da isotérmica de adsorção com a temperatura pode ser útil como factor relevante que se opõe à tendência normal de aumento da reactividade microbiana com a temperatura, pois, como se pode ver nas Figuras 2.17 a 2.22, após o cruzamento das isotérmicas, um aumento da temperatura causa uma diminuição da a_w (para o mesmo conteúdo de humidade), diminuindo assim a velocidade de reacções de deterioração.

2.3.2 Calores de sorção

Os calores de sorção para as marmeladas e compotas de pêsego são apresentados nas Figuras 2.23 e 2.24. Verifica-se que Q_{st} aumenta consideravelmente à medida que o conteúdo de humidade diminui. O modelo proposto por Tsami et al. (1990b), modificado pela adição de um novo parâmetro responsável pela dissolução endotérmica dos constituintes de baixo peso molecular (Eq. 2.24), foi ajustado aos valores experimentais. Os parâmetros obtidos no sentido dos mínimos quadrados são apresentados na Tabela 2.8.

$$Q_{st} = Q_o \exp\left(\frac{-X}{X_o}\right) - Q_1 \quad (2.24)$$

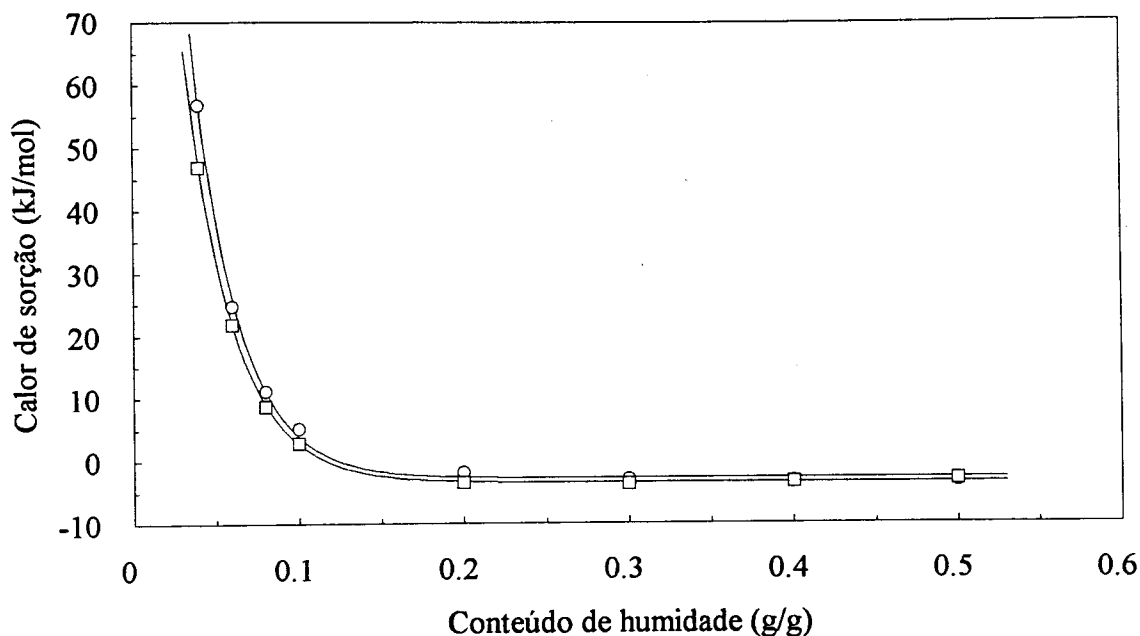


Figura 2.23 - Calor isotérmico de sorção das marmeladas: □ FERBAR; ○ TAPADA NOVA; em função do conteúdo de humidade.

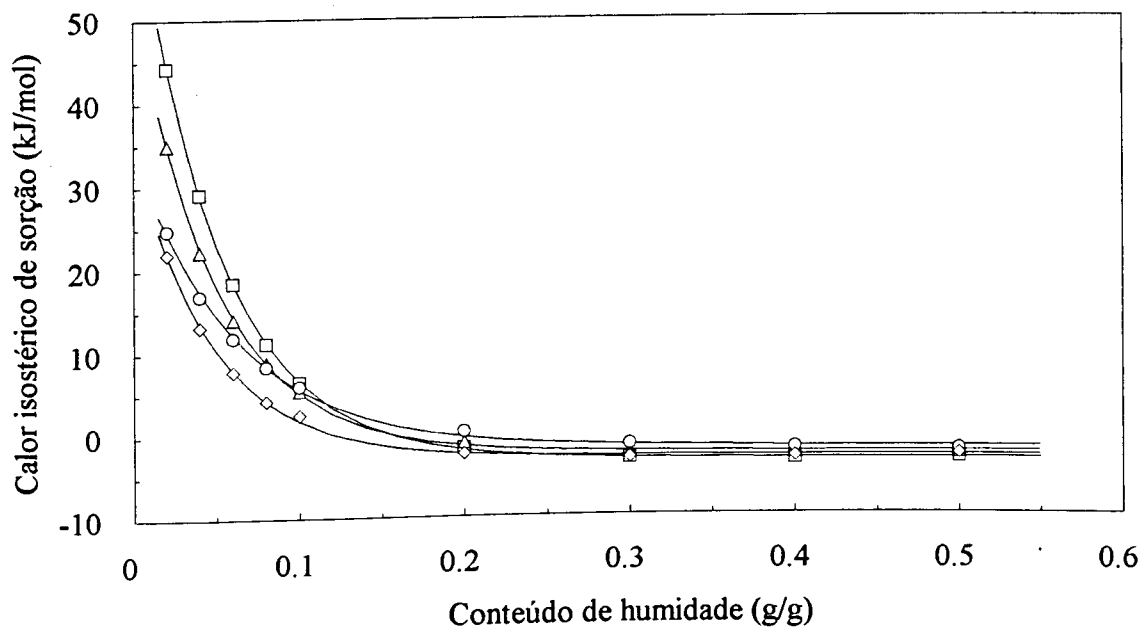


Figura 2.24 - Calor isotérmico de sorção das COMPOTAS: □ LINEA; △ BEBÉ; ○ ZUEGG; ◇ SUMOL; em função do conteúdo de humidade.

Tabela 2.8 - Parâmetros Empíricos, Q_o , Q_1 e X_o da Equação 2.24.

		Q_o	$X_o \times 10^2$	Q_1	s
Marmeladas	FERBAR	203.5	2.863	3.444	0.23
	T. NOVA	254.6	2.741	2.726	0.72
Compotas de Pêssego	LINEA	70.79	5.061	3.308	0.15
	BEBE	55.59	5.004	2.453	0.24
	ZUEGG	36.15	6.321	1.896	0.34
	SUMOL	37.56	4.815	2.960	0.28

s - desvio-padrão.

O modelo permite, por integração, estimar a energia requerida durante a secagem de uma compota ou marmelada para passar de um conteúdo de humidade X_1 para outro X_2 .

A explicação física para o comportamento de Q_{st} com o conteúdo de humidade pode ser dado do seguinte modo:

Na zona de baixos conteúdos de humidade, a água presente é a mais fortemente adsorvida e a água menos móvel no alimento. Esta água é adsorvida em sítios polares altamente activos dos biopolímeros, por interacções água-ião ou água-dipolo, na superfície do produto alimentar formando a camada monomolecular - assim, o calor de sorção é muito maior que a entalpia de vaporização da água pura.

Na zona de conteúdos de humidade intermédios a água existente ocupa camadas adicionais à volta dos grupos hidrófilos, iniciando um processo de dissolução dos açúcares presentes. Esta água em multicamadas associa-se com moléculas vizinhas principalmente por ligações de hidrogénio H_2O-H_2O e H_2O -soluto: esta água é menos "ligada" e mais móvel. O calor de sorção aproxima-se da entalpia de vaporização da água pura.

Na zona de elevados conteúdos de humidade, a água está fracamente ligada, é mais móvel, e o efeito de dissolução torna-se mais distinto. A dissolução endotérmica de açúcares é a acção predominante. O calor de sorção é menor que a entalpia de vaporização

2.4 Conclusões

Determinaram-se as isotérmicas de sorção de diversos produtos alimentares, naturais e processados (com larga predominância de frutos) pelos métodos estático-gravimétrico e pela utilização de um higrómetro eléctrico; os dois métodos conduzem a resultados que se

mostraram concordantes. Os dados de sorção obtidos foram ajustadas pelo modelo de GAB, o qual mostrou ser satisfatório (desvios da ordem de 0.014g/g, base seca).

Foi proposto um modelo de tipo exponencial para descrever a dependência do calor de sorção com o conteúdo de humidade, para marmeladas e compotas de pêsego, podendo este modelo ser usado para estimar a energia requerida durante a secagem de qualquer destes produtos quando se pretende passar de um conteúdo de humidade X_1 para outro, X_2 .

Os produtos processados, compotas e marmeladas, mostraram uma inversão do usual comportamento de sorção com a temperatura; este comportamento deve-se à existência de açúcares que se tornam mais higroscópicos a altas temperaturas porque se dissolvem na própria água adsorvida.

Embora as compotas apresentem diferentes teores de açúcar, não é possível concluir da dependência dos calores de sorção com este, uma vez que, em base seca, todas as compotas apresentam sensivelmente o mesmo valor de teor de açúcar.

2.5 Referências

- Alcaraz, E. C., Martín, M. A., Marín, J. P. (1977). "Método manométrico para medida de humedades de equilibrio.", *Grasas e Aceites*, 28: 403.
- Anderson, R. B. (1946). "Modifications of the BET equation.", *J. Am. Chem. Soc.*, 68: 689-691.
- AOAC. (1984). "Official Methods of Analysis.", 14th ed., Association of Official Analytical Chemists, Virginia, USA.
- Ayranci, E., Ayranci, G., Dogantan, Z. (1990). "Moisture sorption isotherm of dried apricot, fig and raisin at 20°C and 36°C.", *J. Food Sci.*, 55(6): 1591-1593, 1625.
- Benado, A. L., Rizvi, S. S. (1987). "Water activity calculation by direct measurement of vapor pressure.", *J. Food Sci.* 52(2): 429-432.
- de Boer, J. H. (1953). "The Dynamic Character of Adsorption.", Oxford. Clarendon Press.
- Bolin, H. R. (1980). "Relation of moisture to water activity in prunes and raisins.", *J. Food Sci.*, 45: 1190-1192.
- Boquet, R., Chirife, J., Iglesias, H. A. (1978). "Equations for fitting water sorption isotherms of foods. Part II - Evaluation of various two-parameters models.", *J. Food Technol.*, 13(4): 319-327.

- Boquet, R., Chirife, J., Iglesias, H. A. (1979). "Equations for fitting water sorption isotherms of foods. Part III - Evaluation of various three-parameters models.", *J. Food Technol.*, 14(5): 527-534.
- Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E. (1938). "Adsorption of gases in multimolecular layers.", *J. Am. Chem. Soc.*, 60(2): 309-319.
- Canet, W., Espinosa, J. (1982). "Effects of the stepwise blanching on the texture of frozen potatoes measured by mechanical tests.", em "Progress in the Design and Operation of Refrigerating Equipment and in the Processing of Fruit and Vegetables by Refrigerating.", *Refrigeration Science Technology*, 284-289.
- Ciobanu, A., Niculescu, L. (1976). "Fruits and vegetables.", em "Cooling Technology in the Food Industry.", A. Ciobanu, G. Lascu, V. Bercescu, L. Niculescu (Ed.), pg. 377-409. Abacus Press. Tunbridge Wells, Kent.
- Chirife, J. (1983). "A survey of existing sorption data.", em "Physical Properties of Foods.", R. Jowitt, F. Escher, B. Hallstrom, H. Meffert, W. Spiess e G. Vos (Ed.), pg. 55. Elsevier Applied Science Publ. London.
- Chirife, J., Iglesias, H. A. (1978). "Equations for fitting water sorption isotherms of foods Part I - A review.", *J. Food Technol.*, 13(3): 159-174.
- Deitrich, W. C., Feinberg, B., Olson, R. L., Roth, T. L., Winter, F. H. (1977). "Freezing Vegetables.", em "Fundamentals of Food Freezing.", N. W. Desroisier e D. K. Tressler (Ed.), pg. 81-133. AVI Publishing Company, inc. Westport Connecticut.
- Greenspan, L. (1977). "Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions.", *J. Res. Nat. Bur. Stand. A. Phys. & Chem.*, 81A: 89-95.
- Guggenheim, E. A. (1966). "Applications of Statistical Mechanics.", Oxford. Clarendon Press.
- Halsey, G. (1948). "Physical adsorption in non-uniform surfaces.", *J. Chem. Phys.*, 16(10): 931-937.
- Hayakawa, K. I., Matas, J., Hwang, P. (1978). "Moisture sorption isotherms of coffee products.", *J. Food Sci.*, 43: 1026.
- Henderson, S. M. (1952). "A basic concept of equilibrium moisture.", *Agric. Eng.*, 33(1): 29-32.
- Iglesias, H. A. e Chirife, J. (1976a). "Isothermic heats of water vapor sorption on dehydrated foods. Part I, II. Analysis of the differential heat curves.", *Lebensm. Wiss. U. Technol.*, 9:116-127.
- Iglesias, H. A. e Chirife, J. (1976b). "Equilibrium moisture content of air-dried beef. Dependence on drying temperature.", *J. Food Technol.*, 11: 565.

- Iglesias, H. A., Chirife, J. (1977). "Effect of heating in the dried state on the moisture sorption isotherm of beef.", *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 10: 249-250.
- Iglesias, H. A., Chirife, J. (1981). "An equation for fitting uncommon water sorption isotherms in foods.", *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 14(2): 105-106.
- Iglesias, H. A., Chirife, J. (1982). "Handbook of Food Isotherms - Water Sorption Parameters for Food and Food Components.", Academic Press, New York.
- Kaiser, R. e Gottschalk, G. (1972). "Elementare tests zur beurteilung von messdaten.", *Bibliographisches Institut*, 49: 18-23.
- Kapsalis, J. G. (1987). "Influences of hysteresis and temperature on moisture sorption isotherms.", em "Water Activity: Theory and Applications to Food.", L. B. Rockland e L. R. Beuchat (Ed.), pg. 173-212. Marcel Dekker, Inc. New York.
- Kitic, D., Favetto, G. J., Chirife, J., Resnik, S. L. (1986). "Measurement of water activity in the intermediate moisture range with the Novasina Thermoconstanter Humidity Meter.", *Lebensm. Wiss. U. Technol.*, 19: 297-301.
- Komeyasu, M., Iyama, M. (1974). "Studies on spray-dried citrus unshiu juice. Part 1. Characteristics of water adsorption properties of spray-dried citrus unshiu juice.", *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 21: 384.
- Labuza, T. P. (1974). "Sorptions phenomenon in foods.", em "Theory Determination and Control of Physical Properties of Food Materials.", pg. 119. Reidel Publ. Co., Dordrecht Holland.
- Labuza, T. (1988). "Standard procedure for isotherm determination.", *J. Food Sci.*, 28(4):258.
- Labuza, T. P., Acott, K., Tatini, S. R., Lee, R. Y., Flink, J., Mc Call W. (1976). "Water activity determination: a collaborative study of different methods.", *J. Food Sci.*, 41(4): 910-917.
- Lafuente, B., Piñaga, F. (1966). "Humedades de equilibrio de productos liofilizados.", *Rev. Agroq. Tecnol. Alimentos*, 6: 113.
- MacKenzie, A. P., Luyet, B. J. (1967). "Water sorption isotherms from freeze-dried muscle fibers.", *Cryobiology*, 3: 341.
- Malthlouthi, J. F., Michel, J. F., Maitenaz, P. C. (1981). "Study of some factors affecting water vapor sorption of gruyere cheese. I. Proteolysis.", *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 14: 163.
- Maroulis, Z. B., Tsami, E., Marinos-Kouris, D., Saravacos, G. D. (1988). "Application of the GAB model to the moisture sorption isotherms for dried fruits.", *J. Food Eng.*, 7, 63-78.
- Oswin, G. R. (1946). "The kinetics of package life. III The isotherm.", *J. Soc. Chem Ind. (London)*, 65: 419-421.

- Pixton, S. W., Warburton, S. (1977). "The moisture content/equilibrium relative humidity relationship and oil composition of rapeseed.", *J. Stored Prod. Res.*, 13: 77.
- Press, W. H., Flannery, B. P. e Teukolsky, S. A. (1988). "Numerical Recipes.", Cambridge. Cambridge University Press.
- Prior, B. A. (1979). "Measurement of water activity in foods: a review.", *J. Food Protect.*, 42: 668.
- Putranon, R., Bowrey, R. G., Eccleston, J. (1979). "Sorption isotherms for two cultivars of paddy rice grown in Australia.", *Food Technol. Australia*, 510-515.
- Rizvi, S. S., Benado, A. L. (1984). "Thermodynamic analysis of drying foods.", *Drying Technol.*, 2(4): 471-502.
- Roos, Y. (1987). "Effect of moisture on the thermal behaviour of strawberries studied using differential scanning calorimetry.", *J. Food Sci.*, 52: 146-149.
- Saltmarch, M., Labuza, T. P. (1980). "Influence of relative humidity on physicochemical state of lactose in spray-dried sweet whey powders.", *J. Food Sci.*, 45: 1231-1236, 1242.
- Samaniego-Esguerra, C. M., Boag, I. F., Robertson, G. L. (1991). "Kinetics of quality deterioration in dried onions and green beans as a function of temperature and water activity.", *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 24:53-58.
- Saravacos, G. D. (1969). "Sorption and diffusion of water in dry soybeans.", *Food Technol.*, 23: 145.
- Saravacos, G. D., Stinchfield, R. M. (1965). "Effect of temperature and pressure on the sorption isotherms of water vapor by freeze-dried food materials.", *J. Food Sci.*, 30: 779-786.
- Saravacos, G. D., Tsiourvas, D. A., Tsami, E. (1986). "Effect of temperature on the water adsorption isotherms of Sultana raisins.", *J. Food Sci.*, 51(2): 381-387.
- Spiess, W. E., Wolf, W. R. (1983). "The results of the COST 90 project on water activity.", em "Physical Properties of Foods.", R. Jowitt, F. Escher, B. Hallstrom, H. Meffert, W. Spiess e G. Vos (Ed.), pg. 65-87. Elsevier Applied Science Publ. London.
- Spiess, W. E. e Wolf, W. R. (1987). "Critical Evaluation of methods to determine moisture sorption isotherms.", em "Water Activity: Theory and Applications to Foods.", L. B. Rockland e L. R. Beuchat (Ed.), pg. 215-233. Marcel Dekker, Inc. New York.
- Stoloff, L. (1978). "Calibration of water activity measuring instrument and devices: collaborative study.", *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 61: 1166.

- Strolle, E. O., Cording, J. (1965). "Moisture equilibria of dehydrated mashed potato flakes.", *Food Technol.*, 19: 171.
- Taylor, A. A. (1961). "Determination of moisture equilibrium in dehydrated foods.", *Food Technol.*, 15: 536-548.
- Tsami, E., Marinos-Kouris, D. e Maroulis, Z. B. (1990a). "Water sorption isotherms of raisins, currants, figs, prunes and apricots.", *J. Food Sci.*, 55: 1594-1597, 1625.
- Tsami, E., Maroulis, Z. B. e Marinos-Kouris, D., Saravacos G. D. (1990b). "Heat of sorption of water in dried fruits.", *Intern. J. Food Sci. & Technol.*, 25: 350-359.
- Weisser, H. (1985). "Influence of temperature on sorption equilibria.", em "Properties of Water in Foods.", D. Simatos e J. L. Multon (Ed.). pg. 95-118. Dordrecht. Martinus Nijhoff Publs.
- Wolf, W., Spiess, W. E., Jung, G. (1973). "Die wasserdampfsorptionsisothermen einiger in der literature bislang wenig berücksichtigter Lebensmittel. *Lebesm. Wiss. u. Technol.* 6(3): 94.
- Wolf, W., Spiess, W. E., Jung, G. (1984). "The water-vapour isotherms of microcrystalline cellulose (MCC) and of purified potato starch. Results of a collaborative study.", *J. Food Eng.*, 3: 51.
- Wolf, W., Spiess, W. E., Jung, G. (1985a). "Sorption isotherms and water activity of food materials.", Science and Technological Publ. Ltd. England.
- Wolf, W., Spiess, W. E., Jung, G. (1985b). "Standardization of isotherm measurements (COST - project 90 and 90 bis).", em "Properties of Water in Foods.", D. Simatos e J. L. Moulton (Ed.). Martinus Nijhoff Publ.
- Wolf, W., Walker, J. E., Kapsalis, J. G., (1972). "Water vapor sorption hysteresis in dehydrated food.", *J. Agric. Food Chem.*, 20: 1073-

Capítulo 3

Descrição Polimérica dos Alimentos - o Estado Vítreo e os Alimentos

3.1 Introdução - Noções da Ciência de Polímeros

O termo "Polímero" deriva das palavras gregas poli (muitas) e mero(s) (parte(s)). Um **polímero** é uma molécula de cadeia longa composta por um elevado número de unidades de repetição com estrutura idêntica. Existem polímeros naturais como as proteínas, a celulose, a seda, etc, sendo outros produzidos por via sintética como o poliestireno, o polietileno, etc.

Uma amostra típica de um polímero sintético apresenta uma larga distribuição de comprimentos de cadeia. Esta distribuição raramente é simétrica, estando presentes moléculas de peso molecular muito elevado (Figura 3.1).

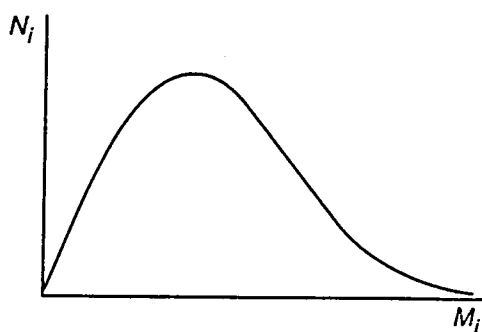


Figura 3.1 - Distribuição típica de pesos moleculares, em que N_i é o número de moles de cadeias com peso molecular M_i .

3.1.1 O estado amorfo

Quando as cadeias do polímero estão ao acaso, entrelaçadas sem uma estrutura ou ordem molecular bem definida, este apresenta-se no estado amorfo (Figura 3.2).

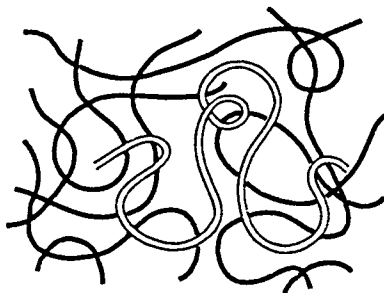


Figura 3.2 - Representação esquemática de um polímero amorfo.

O arrefecimento de um polímero em fusão provoca a diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas, existindo uma temperatura característica para cada material, abaixo da qual a mobilidade se limita a segmentos contíguos. Esta temperatura característica é designada por **temperatura de transição vítrea (Tg)** do polímero em questão. A temperaturas abaixo de Tg, o polímero apresenta-se no estado **vítreo ("glass")**.

O arrefecimento de uma mistura polímero+plastificante¹ abaixo da temperatura de fusão do plastificante, conduz a um estado amorfo **pastoso ("rubber")**, onde ainda são permitidos alguns movimentos moleculares. Prosseguindo o arrefecimento, atingir-se-á uma temperatura, temperatura de transição vítrea, à qual os movimentos moleculares cessam e todo o material passa para o estado amorfo **vítreo**.

Segundo Luyet e Rasmussen (1968), na passagem do estado pastoso para o estado vítreo, as moléculas que efectuavam movimentos de translação, rotação e vibração passam a efectuar somente movimentos de vibração.

O fenómeno, transição vítrea, é acompanhado de uma variação brusca de várias propriedades físicas; além de uma redução significativa da viscosidade há variação da capacidade calorífica, índice de refração e constante dieléctrica.

¹Define-se como plastificante o material que incorporado num outro aumenta a sua deformabilidade (Sears e Darby, 1982).

Descrição fenomenológica da transição vítrea

Vários modelos fenomenológicos têm sido propostos para interpretar a transição vítrea (Perez, 1994):

- A transição vítrea marca um **estado de igual viscosidade**;

À medida que um polímero em fusão é arrefecido a viscosidade aumenta rapidamente para um valor comum (máximo) de 10^{12} Pa s (10^{13} poise), a uma temperatura designada por temperatura de transição vítrea (T_g), característica de cada material.

- A transição vítrea representa um **estado de igual volume livre**;

Nesta teoria, na transição vítrea todos os materiais apresentam igual volume livre, V_f , definido pela diferença entre o volume do polímero a uma dada temperatura, V_1 , e o volume de equilíbrio no zero absoluto, V_0 :

$$V_f = V_1 - V_0 \quad (3.1)$$

O volume no zero absoluto pode ser aproximado pela soma dos volumes de Van der Waals de cada segmento de cadeia, os quais podem ser obtidos por métodos de contribuição de grupo.

- A transição vítrea representa um **estado de igual entropia**;

Esta é a base da Teoria de Gibbs e DiMarzio (1958). Os autores sugeriram a existência de uma temperatura, T , na qual a entropia conformacional (medida do número de possíveis rearranjos da cadeia ou colecção de cadeias poliméricas) atinge o zero.

As cadeias poliméricas, em solução ou em fusão, podem apresentar várias conformações espaciais. A cada uma destas conformações corresponde um diferente estado energético. À medida que o polímero em fusão é arrefecido a possibilidade de conformações de maior energia é menor. Se o material for arrefecido muito lentamente, atingir-se-á uma temperatura, T , onde somente a conformação de menor energia é possível. Neste ponto a entropia conformacional será zero.

3.1.2 O estado cristalino

Sob condições favoráveis, alguns polímeros organizam-se em estruturas cristalinas. Os polímeros de maior peso molecular (maior peso molecular médio) apresentam estruturas cristalinas menos perfeitas que as dos cristais de compostos ou outros polímeros de menor peso molecular.

As unidades básicas da morfologia dos polímeros cristalinos são as "lamelas" cristalinas (cristalites), consistindo de conjuntos de cadeias dobradas (Figura 3.3).

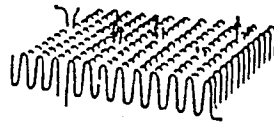


Figura 3.3 - Representação esquemática de cristalites poliméricas.

As cristalites formadas por arrefecimento do polímero em fusão ou de soluções concentradas deste, podem organizar-se em estruturas esféricas designadas por esferulites (Figura 3.4).

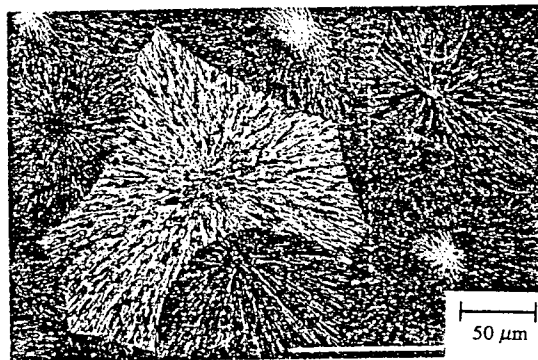


Figura 3.4 - Microfotografia evidenciando a estrutura esferulítica do polipropileno (Fried, 1995).

Uma vez que nenhum polímero se encontra numa forma completamente cristalina, os "polímeros cristalinos" podem exibir a temperatura de transição vítrea, T_g , e a **temperatura de fusão, T_m** , correspondente à fusão das cristalites.

Cinética de cristalização

Para um dado polímero, a velocidade de cristalização depende da temperatura à qual a cristalização ocorre, como indicado na Figura 3.5.

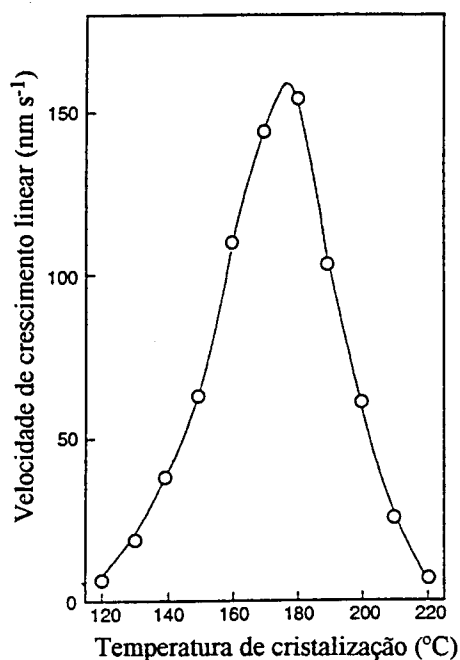


Figura 3.5 - Velocidade de crescimento das esferulites de um polímero sintético (PET) em função da temperatura à pressão de 1 bar (Fried, 1995).

A extensão de cristalização de um polímero depende da sua velocidade de cristalização e do período de tempo durante o qual o material é mantido na gama de temperaturas na qual ocorre cristalização durante o processo de aquecimento ou arrefecimento.

Esta relação entre as velocidades de aquecimento/arrefecimento e extensão de cristalização será focada mais adiante (§ 3.1.4) no processo de "annealing".

3.1.3 Descrição termodinâmica da transição vítrea

Os métodos utilizados para a determinação de T_g e T_m podem ser melhor compreendidos se atendermos à definição termodinâmica de transições de fase proposta por Ehrenfest (1933). Ehrenfest definiu a ordem de transição como a ordem da mais baixa função diferencial da Energia de Gibbs que apresenta uma descontinuidade.

De acordo com a 1ª lei da Termodinâmica, para um sistema reversível e fechado, a energia livre de Gibbs pode ser expressa, sob a forma diferencial, em função da temperatura e pressão, como:

$$dG = -SdT + VdP \quad (3.2)$$

Sendo as derivadas em ordem à temperatura e pressão, as seguintes:

$$1^{\text{a}} \text{ ordem} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (3.3) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (3.4)$$

$$2^{\text{a}} \text{ ordem} \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right) = -\frac{C_p}{T} \quad (3.5) \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right) = V\alpha \quad (3.6) \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right) = -V\beta \quad (3.7)$$

Assim, a fusão é uma transição de 1ª ordem uma vez que no ponto de fusão há uma descontinuidade na entropia, S , e no volume, V . Como a variação de volume é facilmente medida, para determinar a temperatura de fusão basta seguir a variação do volume com a temperatura (Figura 3.6).

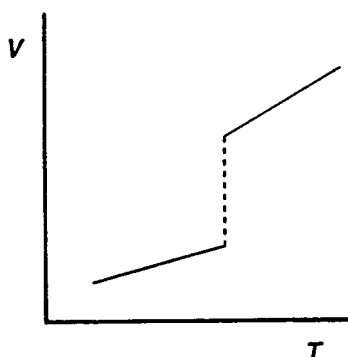


Figura 3.6 Variação do volume com a temperatura (a pressão constante) numa transição de primeira-ordem.

A transição vítrea aproxima-se de uma transição de 2ª ordem apresentando uma descontinuidade no calor específico, C_p , no coeficiente de expansão térmica, α , e na compressibilidade isotérmica, β . Assim, existem três parâmetros para a base de uma medição experimental de T_g (Roos, 1992).

A transição vítrea não é uma transição termodinâmica verdadeira mas uma *pseudo-transição de segunda ordem* uma vez que é influenciada pela cinética da formação do vítreo (isto é, pela velocidade de arrefecimento e aquecimento) (Fried, 1995).

3.1.4 Métodos de determinação da transição vítrea

Existem vários métodos para a determinação de transições vítreas: Calorimetria Diferencial com Varrimento de Temperatura, Análise Termomecânica, Ressonância Magnética Nuclear (NMR), Ressonância de 'Spin' Electrónico (ESR), Espectroscopia Mecânica, Dilatometria, etc.

A técnica mais simples e mais utilizada para a medição de T_g é a Calorimetria Diferencial com Varrimento de Temperatura (DSC - "Differential Scanning Calorimetry"). Esta técnica apresenta como principais vantagens a possibilidade de operar com amostras de reduzida dimensão e ser pouco exigente sob o ponto de vista de preparação requerida da amostra.

Calorimetria diferencial com varrimento de temperatura (DSC)

A Calorimetria Diferencial com Varrimento de Temperatura tem sido definida como a técnica na qual a diferença de energia fornecida à amostra e ao material de referência é medida em função da temperatura enquanto a amostra e o material de referência são sujeitos a um programa controlado de temperatura (Wright, 1984) (em contraste com a Análise Térmica Diferencial - DTA- Differential Thermal Analysis - em que é medida a diferença de temperaturas em função da temperatura).

Se a amostra sofrer uma transição de fase, esta requererá um fornecimento de energia diferente relativamente ao material de referência para manter a mesma velocidade de aquecimento: assim, o "output" do DSC é um diferencial de fluxo de calor (dq/dt) em função da temperatura (Figura 3.7). Se o aparelho for previamente calibrado com uma amostra de massa e calor específico (C_p) conhecidos, então o calor específico da amostra pode ser determinado directamente. Na ausência desta calibração a entalpia pode ainda ser calculada por comparação com conhecidas variações entálpicas.

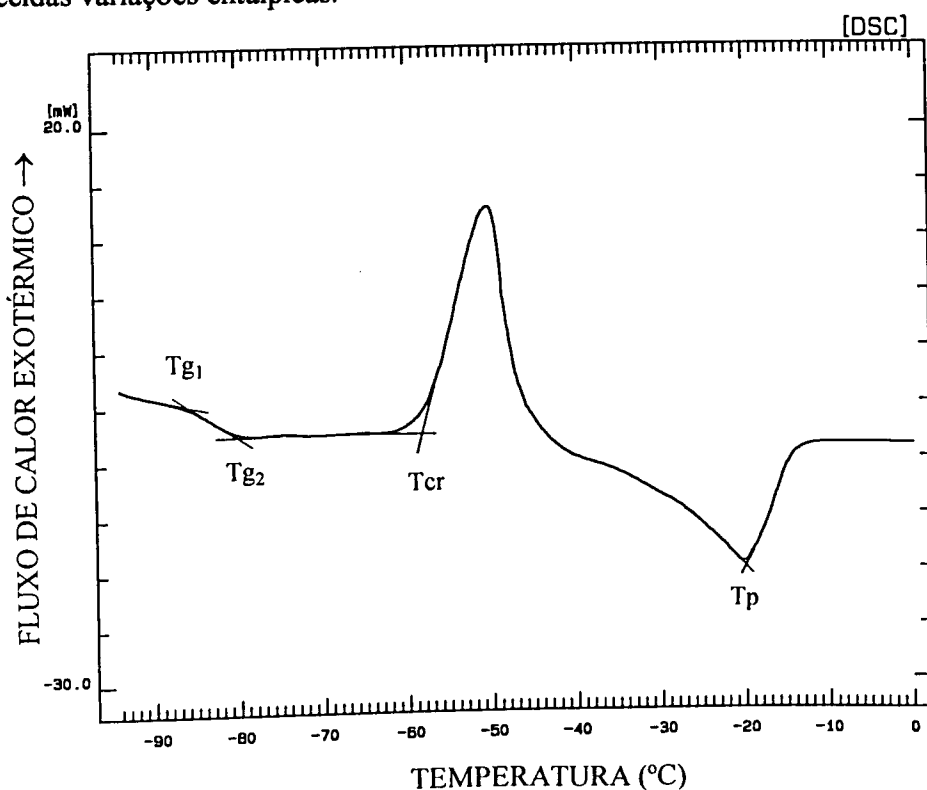


Figura 3.7 - Termograma típico obtido por DSC.

O ponto de partida ($T \cong -95^{\circ}\text{C}$) corresponde ao estado de uma amostra rapidamente arrefecida, de modo a obter o estado vítreo. Durante um aquecimento (documentado no termograma) de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, são claramente observáveis: i) transição vítrea na gama de temperaturas $T_{g1}-T_{g2}$; ii) uma cristalização exotérmica (devitrificação) a uma temperatura $T_{cr.}$; iii) uma endotérmica devida à fusão do gelo, com uma temperatura de pico de fusão, T_p .

Se uma amostra, inicialmente no estado vítreo (a uma temperatura menor que T_g), é aquecida até uma temperatura onde ocorra a cristalização e mantida a essa temperatura durante um período de tempo suficientemente longo, a amostra sofre uma cristalização (ou devitrificação). Ou seja, à medida que se aquece a amostra no estado vítreo, a mobilidade molecular aumenta e a estrutura desordenada (característica do estado amorfo) passa a uma estrutura ordenada (do cristal), a um nível de menor energia. A operação que, mediante um programa de temperatura, permite a devitrificação da amostra a estudar é designada por **recozimento** ou mais vulgarmente pelo termo inglês "**annealing**".

Esta operação é particularmente útil quando se pretende uma amostra com o maior grau de cristalinidade possível.

Por outro lado, se a temperatura de uma amostra de material no estado amorfo variar em torno da gama de T_g , o calor específico, C_p da amostra poderá variar como indicado na Figura 3.8 (Roos, 1992).

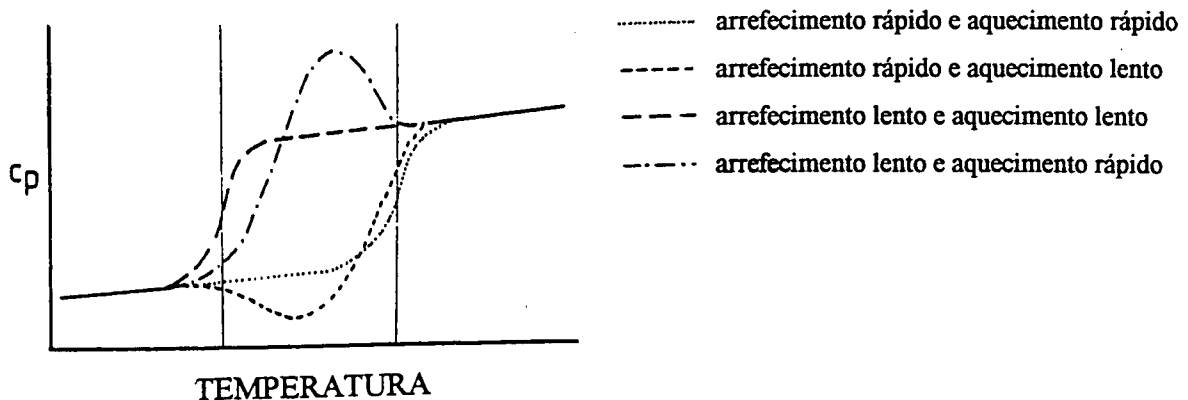


Figura 3.8 - Variação do calor específico, C_p , com a temperatura, para diferentes velocidades de aquecimento e arrefecimento.

Com a mesma velocidade de aquecimento e arrefecimento não se observa histerese mas utilizando velocidades de arrefecimento e aquecimento diferentes obtém-se valores ligeiramente diferentes. Um rápido arrefecimento origina um vítreo com maior volume, havendo libertação de energia, na região de T_g , durante um aquecimento lento. Com um lento

arrefecimento há a formação de um vítreo num estado de menor energia requerendo uma energia extra quando aquecido na região de T_g .

Esta sensibilidade em relação às condições operatórias torna essencial a especificação quer do método de preparação da amostra quer das condições de obtenção do termograma.

Análise termomecânica

Outra classe de métodos merecedora de particular atenção é a Análise Termomecânica; esta técnica envolve a análise do comportamento da amostra quando sujeita a solicitações mecânicas de pequena amplitude em função da temperatura. No caso de sistemas heterogêneos em que a variação do calor específico (ΔC_p) durante a transição vítrea é muito pequena ou está estendida numa gama de temperaturas muito larga, os métodos mecânicos permitem que a transição vítrea (e ou qualquer outra transição a baixa temperatura) seja mais evidenciada. No entanto, poderá haver dificuldade na obtenção de uma amostra de geometria uniforme de rigidez e tamanho adequados para a realização de testes mecânicos.

3.1.5 Efeito do peso molecular, composição e pressão na temperatura de transição vítrea

Efeito do peso molecular

A temperatura de transição vítrea aumenta com o peso molecular do polímero, mas, a partir de um determinado valor o aumento do peso molecular tem apenas um ligeiro efeito em T_g . A dependência de T_g com o peso molecular é aproximada pela equação de Fox-Flory (Fox e Flory, 1950):

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{M_n} \quad (3.8)$$

em que:

T_g^∞ - o valor limite de T_g para polímeros com elevados pesos moleculares

K - constante

M_n - peso-molecular médio em número

Assim, numa mistura de polímeros, a presença de plastificantes de elevado peso molecular aumenta a temperatura de transição vítrea da mistura. Por sua vez, plastificantes de baixo peso molecular reduzem a T_g da mistura, sendo esta redução proporcional à diferença existente entre a T_g do polímero e do plastificante. Ellis (1988) verificou que 1% de água, em polímeros

plastificáveis por esta, pode levar a uma redução na temperatura de transição vítrea, T_g , de 15 a 20 °C, contrariamente à redução de 4 a 5 °C verificada por polímeros plastificados por diluentes orgânicos

Efeito da composição

A equação de Gordon-Taylor (Gordon e Taylor, 1952) é uma equação empírica para a previsão da temperatura de transição vítrea (T_g) de uma mistura bicomponente a partir das temperaturas de transição vítrea dos respectivos componentes puros; tendo sido proposta para prever a temperatura de transição vítrea de misturas poliméricas, foi mais tarde aplicada a misturas água-polímero (Kelley et al., 1987; Ellis, 1988).

$$T_g = \frac{X_1 T_{g1} + K X_2 T_{g2}}{X_1 + K X_2} \quad (3.9)$$

em que:

- X_i - fracção mássica do componente i
- T_g - temperatura de transição vítrea da mistura
- T_{g_i} - temperatura de transição vítrea do componente i
- K - constante

Couchman e Karasz (Couchman, 1978; Couchman e Karasz, 1978) deduziram esta equação termodinamicamente assumindo continuidade da entropia do sistema em T_g . Assim, considerando por simplicidade um sistema de dois componentes, a entropia específica deste pode ser escrita como:

$$S = X_1 S_1 + X_2 S_2 + \Delta S_{mist.} \quad (3.10)$$

em que:

- S - entropia específica do sistema
- S_i - entropia específica do componente puro i
- X_i - fracção mássica do componente i
- $\Delta S_{mist.}$ - excesso de entropia de mistura

Seja S_i° a entropia específica do componente puro à temperatura T_{g_i} e C_{p_i} o calor específico deste componente. Então, a uma temperatura T a entropia do sistema será:

$$X_1^g \left\{ S_1^{0g} + \int_{T_{g1}}^{T_g} C_{p1}^g d \ln T \right\} + X_2^g \left\{ S_2^{0g} + \int_{T_{g2}}^{T_g} C_{p2}^g d \ln T \right\} + \Delta S_{mist.}^g =$$

$$X_1^l \left\{ S_1^{0l} + \int_{T_{g1}}^{T_g} C_{p1}^l d \ln T \right\} + X_2^l \left\{ S_2^{0l} + \int_{T_{g2}}^{T_g} C_{p2}^l d \ln T \right\} + \Delta S_{mist.}^l \quad (3.11)$$

em que os expoentes *g* e *l* referem-se aos estados vítreo e pastoso respectivamente

Uma vez que a composição é fixa, $X_i^g = X_i^l = X_i$ e $S_i^{og} = S_i^{ol}$,

$$X_1 \left\{ \int_{T_{g1}}^{T_g} (C_{p1}^g - C_{p1}^l) d \ln T \right\} + X_2 \left\{ \int_{T_{g2}}^{T_g} (C_{p2}^g - C_{p2}^l) d \ln T \right\} + \Delta S_{mist.}^g - \Delta S_{mist.}^l = 0 \quad (3.12)$$

Considerando $(\Delta S_{mist.}^g - \Delta S_{mist.}^l) = 0$, vem:

$$X_1 \left\{ \int_{T_{g1}}^{T_g} (\Delta C_{p1}) d \ln T \right\} + X_2 \left\{ \int_{T_{g2}}^{T_g} (\Delta C_{p2}) d \ln T \right\} = 0 \quad (3.13)$$

$$X_1 \Delta C_{p1} \ln \frac{T_g}{T_{g1}} + X_2 \Delta C_{p2} \ln \frac{T_g}{T_{g2}} = 0 \quad (3.14)$$

$$\ln T_g = \frac{X_1 \Delta C_{p1} \ln T_{g1} + X_2 \Delta C_{p2} \ln T_{g2}}{X_1 \Delta C_{p1} + X_2 \Delta C_{p2}} \quad (3.15)$$

Subtraindo aos dois termos da equação $\ln T_{g1}$, vem:

$$\ln \frac{T_g}{T_{g1}} = \frac{X_2 \Delta C_{p2} \ln (T_{g2}/T_{g1})}{X_1 \Delta C_{p1} + X_2 \Delta C_{p2}} \quad (3.16)$$

Se a razão T_{g1}/T_{g2} não for muito diferente da unidade, resulta a seguinte aproximação:

$$T_g \approx \frac{X_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + X_2 \Delta C_{p2} T_{g2}}{X_1 \Delta C_{p1} + X_2 \Delta C_{p2}} \quad (3.17)$$

A equação obtida é igual à equação (3.9) , incluindo na constante K as variações de Cp durante a transição vítrea,

$$K = \frac{\Delta C_{p2}}{\Delta C_{p1}} \quad (3.18)$$

Esta equação pode ser aplicada a mais componentes permitindo estimar o efeito de aditivos a um determinado material.

Efeito da pressão

Comparando com os efeitos atrás referidos (com composição e peso molecular), a temperatura de transição vítrea é relativamente insensível à pressão, verificando-se um ligeiro aumento de Tg com o aumento de pressão. A dependência pode ser estimada a partir dos coeficientes de compressibilidade e expansão térmica (Equação 3.19).

$$\frac{dTg}{dp} = \frac{\Delta\beta}{\Delta\alpha} \quad (3.19)$$

3.1.6 Dependência das propriedades mecânicas com a temperatura de transição vítrea

A equação de Williams-Landel-Ferry (Williams et al., 1955) (Eq. 3.20) relaciona o tempo de relaxação das propriedades mecânicas e eléctricas de um material polimérico com uma temperatura de referência, tendo sido obtida empiricamente. Os mesmos autores estabeleceram valores para as constantes C_1 e C_2 , 17.44 e 51.6 respectivamente, aplicáveis para a maior parte dos materiais poliméricos.

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)} \quad (3.20)$$

em que:

C_i - constantes

a_T - factor de variação de qualquer processo de relaxação mecânica ou eléctrica com a temperatura

T_s - temperatura de referência

Esta equação foi posteriormente deduzida termodinamicamente (Shen e Eisenberg, 1966; Tant e Wilkes, 1981) e através da teoria do volume livre (Bauwens, 1986).

Angel et al. (1982) aplicaram a equação WLF para estudar a dependência da viscosidade de materiais poliméricos com a temperatura, a temperaturas superiores a T_g :

$$\log \frac{\eta}{\eta_g} = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (3.21)$$

em que:

η - viscosidade

η_g - viscosidade na transição vítrea

A equação de Williams-Landel-Ferry é geralmente aplicável na gama de T_g a $T_g + 100$ °C; fora desta gama a variação das propriedades mecânicas e eléctricas com a temperatura é do tipo de Arrhenius (Sperling, 1986).

3.2 A transição vítrea na engenharia alimentar

O componente mais abundante de todos os alimentos é a água, constituindo 60-95% da maior parte dos alimentos frescos (excluindo os cereais). Durante o processamento ou armazenagem, por alteração das condições P-V-T, essa água pode sofrer transições de fase, apresentando-se em qualquer dos estados físicos habituais.

A água tem um papel primordial em todas as propriedades físicas dos alimentos e a sua mais importante função nas transições de fase é a capacidade de actuar como solvente ou plastificante.

Por remoção de água dos produtos alimentares, pode resultar um estado: i) completamente cristalino, ii) parcialmente cristalino e iii) amorfo. As propriedades termodinâmicas e as transições de fase entre estes estados são extremamente importantes na desidratação e estabilização dos alimentos (White e Cakebread, 1966; Karel, 1973; Levine e Slade, 1986; Roos, 1987; Roos e Karel, 1990).

Na Figura 3.9 estão representados os estados físicos relevantes para os materiais objecto do presente estudo. A solução, o cristal e o material fundido são estados de equilíbrio. Os estados amorfos, **vítrea** ("glass") e **pastoso** ("rubber"), são estados de "não-equilíbrio" cujas propriedades são dependentes do tempo. A passagem de um estado de equilíbrio para um estado vítrea ocorre sempre passando pelo estado pastoso.

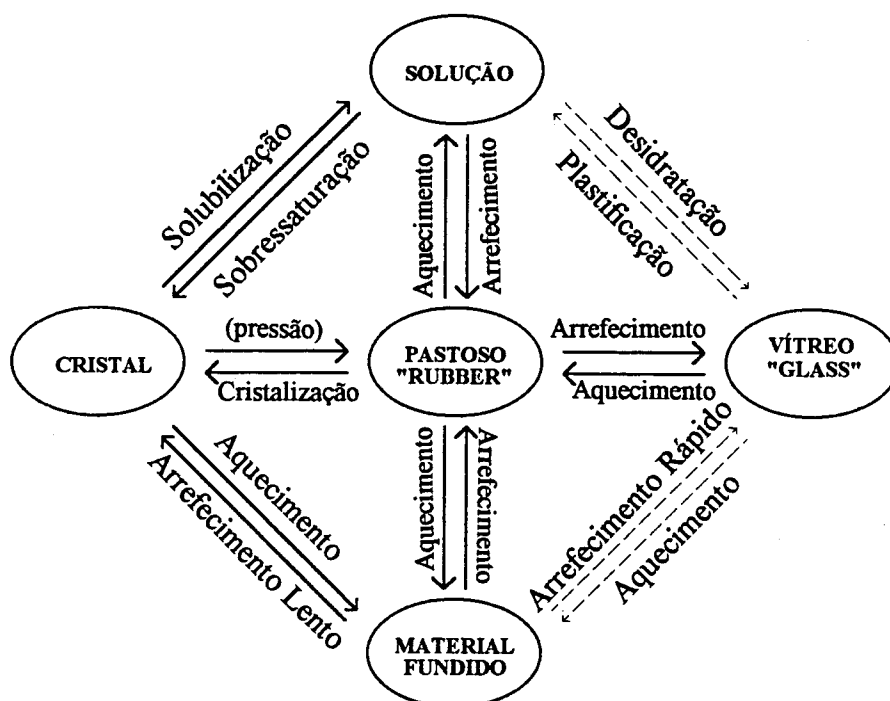


Figura 3.9 - Diagrama esquemático típico do estado físico dos materiais que são solúveis e plastificados pela água (adaptado de Roos e Karel, 1991e).

O conceito actual de estado vítreo corresponde ao de um material com uma estrutura molecular desordenada arrefecido a uma temperatura cerca de 100 °C inferior ao respectivo ponto de fusão, caracterizado por uma muito baixa mobilidade molecular (viscosidade superior a 10^{10} - 10^{13} Pa s - Ferry, 1980; Wunderlinch, 1981; Sperling, 1986) e propriedades mecânicas típicas do material sólido. Trata-se de um estado meta-estável que pode ser atingido por arrefecimento rápido de uma solução ou do material em fusão a uma velocidade suficientemente elevada para impedir a cristalização.

A passagem do estado pastoso para o estado vítreo é designada por **vitrificação** (Luyet, 1960).

Segundo White e Cakebread (1966) os factores que favorecem a formação do estado vítreo quando um líquido é arrefecido, impedindo que as moléculas tomem as posições adequadas para formar um cristal, são:

- (a) elevada viscosidade do líquido a temperaturas ligeiramente superiores à temperatura de solidificação;
- (b) uma rápida velocidade de arrefecimento;
- (c) uma estrutura molecular complexa;
- (d) a presença de mais do que uma espécie molecular.

O estado amorfo dos materiais poliméricos sintéticos - poliolefinas, poliamidas, PVC, etc - tem sido bem caracterizado (Kauzman, 1948). O facto de muitos alimentos poderem ser considerados polímeros amorfos ou parcialmente cristalinos com plastificantes de baixo peso molecular, nomeadamente água, com elevada capacidade de plastificação tem merecido especial atenção nos últimos anos (Levine e Slade, 1986, 1989a; Slade e Levine, 1988a,b; Biliaderis et al., 1986a; Roos, 1987; Zeleznak e Hoseney, 1987; Roos e Karel, 1990, 1991a).

Na década passada, Harry Slade e Louise Levine (Levine e Slade, 1986, 1988a,b,c, 1990a,b; Slade e Levine, 1988a,b) apresentaram exemplos de:

i) alimentos com um conteúdo de humidade baixo (ex: produtos liofilizados),

ii) alimentos com um conteúdo de humidade elevado quando congelados,

cujas interpretações como sistemas poliméricos plastificados por água permite uma melhor compreensão do seu comportamento.

3.2.1 Sistemas alimentares com um conteúdo de humidade baixo

Na desidratação, nomeadamente na liofilização, há uma rápida remoção de água sendo possível obter um material no estado amorfo. Os materiais desidratados amorfos possuem grandes áreas de superfície interna tornando-se extremamente higroscópicos, causando dificuldades durante o processamento e armazenagem. Muitos destes materiais quando expostos à temperatura e humidade atmosféricas sofrem alterações estruturais designadas por **colapso** (Levine e Slade (1988b)).

Alguns autores (Tsouroufflis et al., 1967; To e Flink, 1978) observaram que o colapso é fenomenologicamente semelhante à transição vítrea nos polímeros e que a temperatura do colapso, T_c , não dista muito da temperatura de transição vítrea, T_g , podendo assim, estimar-se T_c por determinação da temperatura de transição vítrea.

Em trabalhos mais recentes, Roos e Karel (1991a,d) verificaram que a temperatura de colapso é ligeiramente superior à temperatura de transição vítrea, e, tal como T_g , depende do conteúdo de humidade e do peso molecular do produto, apoiando a hipótese de o colapso ser uma consequência da transição vítrea dos materiais amorfos, dependente da (difusividade ou) mobilidade molecular do sistema.

Por exemplo, as alterações mais frequentes observadas em produtos alimentares amorfos em pó e que correspondem ao desenvolvimento de características como o carácter pegajoso "stickness" (Lazar et al. 1956; Downton et al., 1982; Levine e Slade, 1988c; Roos e Karel,

1991a) ou o seu empedramento "caking" (Makower e Dye, 1956; Flink, 1983; Levine e Slade, 1986, 1988c), constituem situações decorrentes do colapso da estrutura do material.

O aumento da mobilidade molecular a temperaturas superiores a T_g pode também afectar a difusividade resultando num aumento da velocidade de reacções de deterioração, tais como reacções enzimáticas (Simatos e Karel, 1988), reacções de escurecimento não-enzimático (Karmas et al. 1992) e reacções de oxidação (Simatos e Karel, 1988, Roos e Karel, 1991e).

Um material no estado vítreo amorfo pode reter compostos aromáticos, protegendo-os da oxidação, provavelmente devido à baixa difusão no estado vítreo. O aumento de mobilidade acima de T_g leva à libertação e oxidação dos compostos retidos (Thijssen, 1971; Gejl-Hansen e Flink, 1977; Shimada et al., 1991; Flink, 1983).

A cristalização do soluto, cineticamente inibida no estado vítreo, pode ocorrer a temperaturas superiores a T_g , alterando a estrutura física e diminuindo a estabilidade (Makower e Dye, 1956, Levine e Slade, 1988b; Roos e Karel, 1990, 1992, Hartel, 1993) Por exemplo, a cristalização da lactose no leite em pó, origina um aumento dos ácidos gordos livres e a deterioração do aroma (Roos e Karel, 1992, Roos e Jouppila, 1993).

A determinação da temperatura de transição vítrea não é somente útil no estudo das propriedades de alimentos em pó mas também no estudo das propriedades de outros produtos alimentares de baixa humidade relativa, tais como biscoitos, "Waffers", cereais, produtos "snack", verificando-se que as propriedades mecânicas e texturais destes produtos podem ser relacionadas com T_g (Katz e Labuza, 1981; Slade e Levine, 1991a).

Outras situações em que o conhecimento da variação de T_g com o conteúdo de humidade é particularmente útil são a optimização da desidratação das proteínas, permitindo a sua armazenagem por longos períodos sem inactivação (Franks et al., 1991), e o controle da cristalização de polímeros parcialmente cristalinos (Ex: amido, gelatina -Wunderlich, 1976).

3.2.2 Sistemas alimentares com conteúdo de humidade elevado quando congelados

A congelação poderá ser interpretada como desidratação, uma vez que durante o processo parte da água é removida do sistema aquoso sob a forma de gelo puro. A quantidade de gelo formado num sistema aquoso depende do soluto, da concentração e da velocidade de arrefecimento. Geralmente, após a congelação dos alimentos uma fracção de água permanece não-congelada.

Durante o arrefecimento lento de um sistema aquoso há formação de gelo puro ficando os constituintes não-aquosos cada vez mais concentrados; se o soluto cristaliza resulta um sistema eutético, e, neste caso, o sistema é uma mistura de sólidos cristalinos.

A situação difere se a nucleação do soluto é constringida e a cristalização do eutético inibida: neste caso, a concentração da fase não congelada continua a aumentar com o decréscimo de temperatura; quando a solução concentrada atinge uma determinada viscosidade (não permitindo a mobilidade das moléculas de água) a formação de gelo pára e toda a solução passa para o estado vítreo (Rey e Bastien, 1962; Rasmussen e Luyet, 1969; Bellows e King, 1973).

A temperatura de transição vítrea para a qual o soluto (solução) é maximamente concentrado(a) e, portanto, há uma formação máxima de gelo é designada por Tg' , o correspondente conteúdo de água na matriz sólida (na fase amorfa) é denominado Xg' . Tm' corresponde à temperatura de fusão do gelo formado (Figura 3.10).

Se o arrefecimento for efectuado rapidamente não haverá formação de gelo e todo o sistema passa, em bloco, para o estado vítreo. Durante o aquecimento do sistema assim obtido, a uma temperatura geralmente 10 a 20°C acima de Tg (Luyet, 1970; Luyet e Rasmussen, 1967), verifica-se, por vezes, a devitrificação ou recristalização da estrutura amorfa (Luyet e Rasmussen, 1968). A temperatura a que ocorre este fenómeno é designada por temperatura de cristalização, Tcr . O aumento da temperatura aumenta a mobilidade das moléculas de água, permitindo a passagem da estrutura desordenada, própria do estado vítreo, para a estrutura ordenada do cristal. A devitrificação é um fenómeno irreversível e ocorre a uma temperatura superior a Tg e inferior à temperatura de fusão, Tm . Este fenómeno é acompanhado por um efeito exotérmico e distintamente observado por análise térmica - DTA ou DSC (Luyet e Rasmussen, 1967, 1968; Rasmussen e Mackenzie, 1968; Mackenzie, 1974).

Franks et al. (1977) e MacKenzie (1977) propuseram o uso de **diagramas de estados** (Figura 3.10) para caracterizar o estado físico dos materiais amorfos em função da concentração.

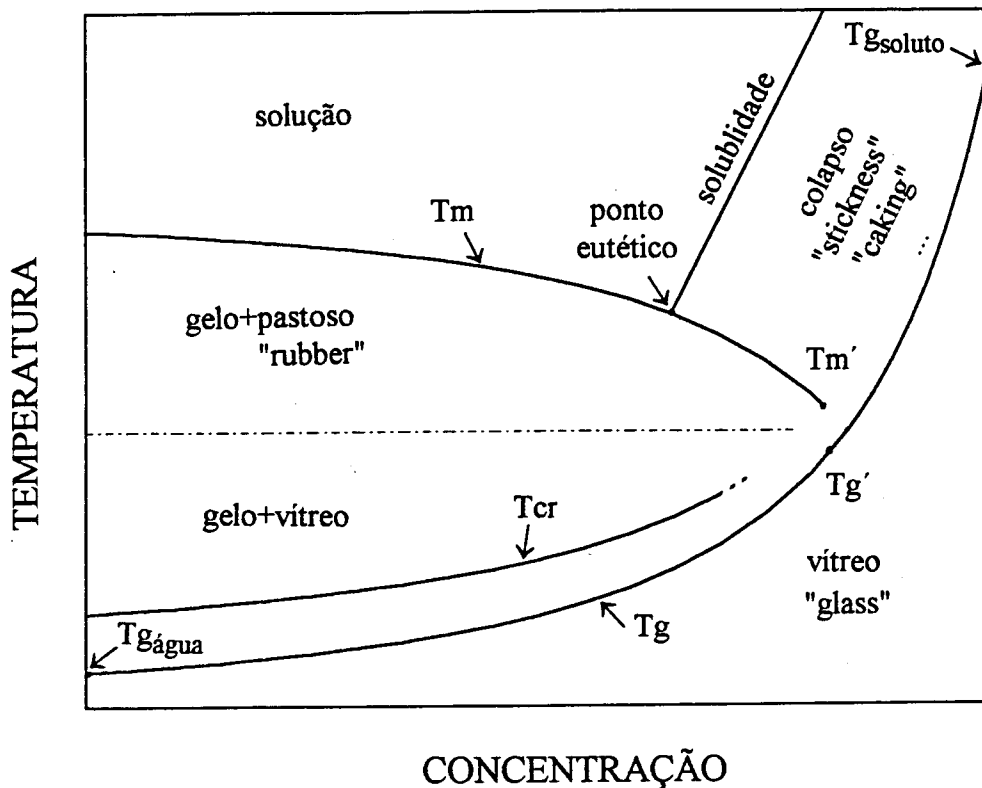


Figura 3.10 - Representação esquemática de um diagrama de estado para um sistema água-soluto.

A curva T_m é a linha de equilíbrio da fusão do gelo. À medida que a curva T_m se aproxima da curva T_g , a medição de T_m está em "não-equilíbrio", sendo o valor obtido dependente da técnica de medição. A curva T_g é de "não-equilíbrio" e o valor obtido depende da técnica, da velocidade de medição e do tratamento térmico prévio da amostra como já exposto em 3.1.4.

Franks (1982) definiu T_g' (temperatura correspondente à máxima concentração de soluto) como a intersecção das curvas T_m e T_g . Teoricamente T_g' e T_m' deveriam coincidir; no entanto, uma temperatura de transição bem precisa não é típica de uma transição vítrea, a qual ocorre numa gama de 10 a 20°C, podendo os inícios de T_g' e T_m' ser diferentes (Roos e Karel, 1991c). Roos e Karel (1991f) verificaram que esta diferença diminui com o aumento do peso molecular, podendo T_g' e T_m' ter o mesmo valor para componentes de elevado peso molecular.

A temperaturas inferiores a T_g' , a curva T_g é mais difícil de ser obtida experimentalmente, sendo necessário velocidades de arrefecimento extremamente rápidas para impedir a formação de gelo. Assim, a temperaturas inferiores a T_g' é comum extrapolar a curva T_g para o valor de T_g da água sólida amorfa, -135°C (Johari et al., 1987).

As transições entre os diversos estados podem ser exemplificadas do seguinte modo (Figura 3.11): Partindo de um sistema representado no ponto A, um arrefecimento lento conduzirá o sistema ao percurso A→B→C→D→E→F. É conceptualmente possível um arrefecimento rápido conduzindo o sistema ao ponto H (A→B→G→H).

Partindo do ponto H, por aquecimento, o sistema atinge a temperatura T_g (ponto G), havendo uma variação brusca da mobilidade molecular; no ponto I, inicia-se a devitrificação da água. A devitrificação resulta na formação de gelo puro (ponto J) e na concentração da fase não-congelada. Por posterior aquecimento o sistema atinge o ponto K, à temperatura T_g' , T_m' , a que corresponde uma formação máxima de gelo (ponto L) e ao soluto maximamente concentrado (ponto E); a partir deste ponto começa a fusão do gelo e consequentemente a diminuição da concentração do soluto (percurso E→D→C→B). De B a A há um aquecimento do sistema com composição fixa.

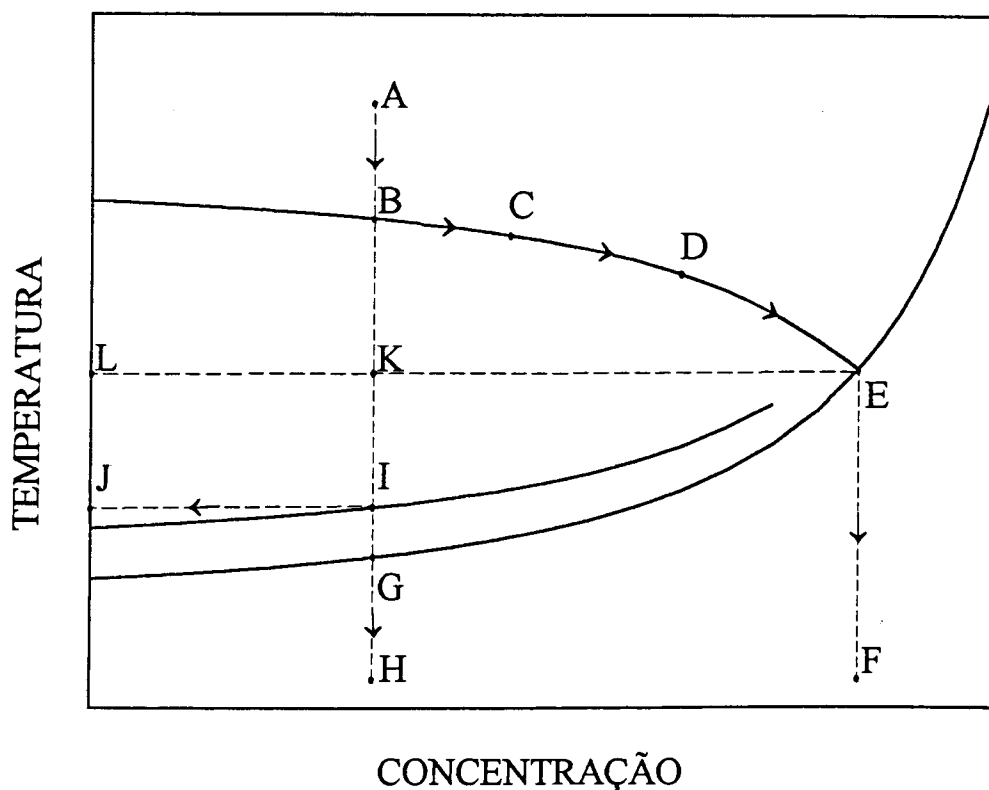


Figura 3.11 - Comportamento de um sistema após diferentes tratamentos térmicos.

Tal como nos produtos com um conteúdo de humidade baixo, também nos produtos com um conteúdo de humidade elevado, quando congelados, podem ocorrer fenómenos que alterem a sua estrutura.

Um exemplo é a cristalização (indesejada) da lactose e sacarose nos gelados (White e Cakebread, 1966; Roos e Karel, 1991e; Hartel, 1993), fenómeno designado por areamento "sandiness" (uma outra forma de colapso). White e Cakebread (1966) reportam que por

difracção de raios X é possível verificar que a sacarose e lactose presentes no gelado se encontram no estado amorfo. No caso de armazenagem a uma temperatura correspondente ao estado vítreo é possível impedir a cristalização dos seus componentes e aumentar o tempo de duração "em boas condições".

Levine e Slade (1986) salientam a importância da determinação de T_g' para uma armazenagem óptima dos produtos congelados industrialmente, evitando uma destruição da estrutura do produto (colapso). Os mesmos autores determinaram X_g' e T_g' de vários carboidratos por Calorimetria Diferencial com Varrimento de Temperatura, verificando que os valores de T_g' aumentam com o peso molecular.

A irreversibilidade dos fenómenos de colapso ("stickness", "caking", "sandiness", etc.) e a sua dependência com a temperatura e conteúdo de humidade, justificam a determinação dos diagramas de estado, de modo a permitir um racional processamento/armazenagem dos produtos.

3.2.3 Plastificação dos alimentos pela água.

De acordo com o exposto em 3.1.5, aditivos de elevado peso molecular aumentam a temperatura de transição vítrea de um polímero (Fox e Flory, 1950, Levine e Slade, 1990a; Roos e Karel, 1991d,f). Esta propriedade pode ser utilizada para, aumentando T_g , permitir uma armazenagem a temperaturas superiores. Inversamente, aditivos de baixo peso molecular reduzem a T_g de um polímero.

O mesmo se passa para os produtos alimentares plastificados pela água; a presença de água nos produtos alimentares diminui substancialmente T_g , particularmente na zona de baixos conteúdos de humidade (Rasmussen e Luyet, 1969; Simatos et al., 1975b; Roos, 1987; Zeleznak e Hosney, 1987; Levine e Slade, 1990a; Roos e Karel, 1991a).

A Figura 3.12 apresenta o efeito da plastificação de sacarose amorfa pela água (Roos e Karel, 1991c).

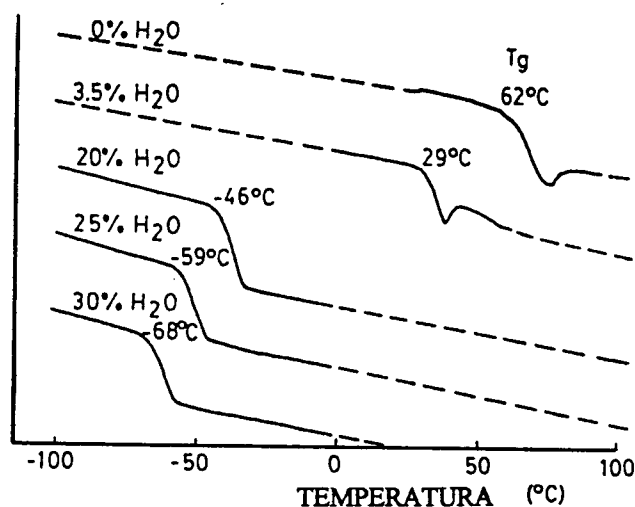


Figura 3.12 - Plastificação de sacarose amorfa pela água - obtido por DSC (Roos e Karel, 1991c).

3.2.4 Previsão da temperatura de transição vítrea de produtos alimentares a diferentes humidades relativas

Para algumas soluções de carboidratos, cuja humidade relativa de equilíbrio é baixa ou intermédia, verificou-se que a temperatura de transição vítrea diminui linearmente com o aumento da actividade da água (Roos, 1987; Roos e Karel, 1991a).

Esta relação é de importância prática pois permite a previsão de Tg de materiais expostos a várias humidades relativas.

3.2.5 Previsão da temperatura de transição vítrea de produtos alimentares usando a equação de mistura

De acordo com o exposto em 3.1.5 a equação empírica de Gordon-Taylor permite prever a Tg de uma mistura conhecidas as temperaturas de transição vítrea dos respectivos componentes (Eq 3.9).

$$Tg = \frac{X_1 Tg_1 + KX_2 Tg_2}{X_1 + KX_2}$$

Couchman e Karasz (1978) deduziram a equação termodinamicamente obtendo para K a seguinte relação (Equação 3.18):

$$K = \frac{\Delta C_{p_2}}{\Delta C_{p_1}}$$

que substituindo em 3.9, vem (Equação 3.17):

$$T_g = \frac{X_1 \Delta C_{p_1} T_{g_1} + X_2 \Delta C_{p_2} T_{g_2}}{X_1 \Delta C_{p_1} + X_2 \Delta C_{p_2}}$$

As equações 3.9 e 3.17 foram aplicadas a sistemas alimentares considerando o componente 1 a parte sólida do produto e o componente 2 a água. Ambas as equações requerem o conhecimento de T_g da água e a de Couchman-Karasz requer ainda a variação do calor específico (ΔC_p) da água durante a transição vítrea. Estes valores tem sido sujeitos a intenso debate devido à dificuldade de obter com reprodutibilidade água sólida amorfa, a qual é cineticamente instável, ocorrendo cristalização durante o processo de arrefecimento.

Embora o estado vítreo seja fácil de obter com substâncias de baixa velocidade de nucleação (como é o caso de grande número de substâncias orgânicas), o mesmo não acontece com a água, requerendo velocidades de arrefecimento muito altas (Luyet 1939a,b; Meryman, 1957; Simatos et al. 1975a); de acordo com Stephenson (1960) a velocidade de arrefecimento deve ser superior a 500 °C/s.

Na literatura encontram-se vários valores para a temperatura de transição vítrea da água, havendo um consenso geral que o valor encontra-se entre -128°C a -143°C (Rasmussen e Mackenzie, 1971; McMillan e Los, 1965; Angell et al., 1967; Sugisaki et al., 1968; Yannas, 1968; Johari et al., 1987; Hallbrucker et al., 1989), sendo um valor frequentemente usado o obtido por Johari et al. (1987), $T_g = -135^\circ\text{C}$.

A variação do calor específico da água durante a transição vítrea é ainda mais difícil de determinar. Para além do valor obtido por Sugisaki et al. (1968), $1.94 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, poucos mais se encontram na literatura; Angell e Tucker (1980) apresentam um valor de $1.5 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$; em estudos mais recentes, Hallbrucker et al. (1989) obtiveram valores entre 0.089 e $0.106 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, significativamente mais baixos que os anteriores. No entanto, Blond e Simatos (1991) colocam a hipótese de a variação do calor específico determinada por Hallbrucker et al. ter sido subestimada devido à transição vítrea ser imediatamente seguida de uma cristalização exotérmica do gelo.

Orford et al. (1989) efectuaram um estudo sistemático com alguns açúcares verificando que ΔC_p aumenta com o decréscimo do peso molecular o que leva a esperar que o valor de ΔC_p da água seja superior ao encontrado para esses açúcares ($0.48 - 0.88 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$). No entanto, é de deixar em aberto a hipótese de a água poder ter propriedades únicas, como em tantos outros casos.

3.2.6 A equação de Williams-Landel-Ferry nos produtos alimentares

A validade da equação de Williams-Landel-Ferry (Eq. 3.22) para descrever a dependência das propriedades mecânicas dos produtos alimentares com a temperatura tem sido sugerida por vários autores (Soesanto e Williams, 1981; Levine e Slade, 1986, Roos e Karel 1991a; 1992; Slade e Levine, 1991a) e confirmada ao descrever a dependência de algumas propriedades (viscosidade, tempo de cristalização) dos produtos alimentares com a temperatura (Levine e Slade, 1988b, Roos e Karel, 1991a). Assim, a dependência da viscosidade com a temperatura pode ser descrita por (Equação 3.21):

$$\log \frac{\eta}{\eta_g} = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}$$

em que:

η - viscosidade à temperatura T

η_g - viscosidade à temperatura de transição vítrea, T_g

Nos produtos alimentares estudados a gama de aplicabilidade da equação é entre T_g e T_m . Como as alterações que ocorrem na estrutura do produto (colapso, areamento, empedramento, etc) ocorrem numa gama de temperaturas ligeiramente superior a T_g (gama de aplicabilidade da equação de WLF) a equação poderá explicar e prever tais fenómenos físicos.

Ollett e Parker (1990) e Roos e Karel (1990, 1991a) modelizaram, com sucesso, o tempo de cristalização dos açúcares amorfos a temperaturas superiores a T_g , utilizando a equação WLF com os valores das constantes obtidas por Williams et al. (1955).

A utilidade da equação WLF na descrição da dependência das reacções de deterioração com a temperatura tem sido sugerida recentemente por diversos autores (Karmas et al. 1992; Buera e Karel, 1993, 1995; Roos e Himberg, 1994; Slade e Levine, 1994).

3.2.7 Métodos de determinação da transição vítrea utilizados nos produtos alimentares

A técnica mais simples e mais utilizada para a medição de Tg é a Calorimetria Diferencial com Varrimento de Temperatura (DSC - Differential Scanning Calorimetry). Este método tem sido usado para determinar a transição vítrea de biopolímeros e de sistemas alimentares (Levine e Slade, 1986; Roos, 1987, 1993a; Paakkonen e Roos, 1990; Roos e Karel, 1990, 1991a,b,c,d,e,f, 1992; Roos e Jouppila, 1993; Kalichevsky e Blanshard, 1992, 1993; Kalichevsky et al. 1992a,b,c, 1993a,b; Blond e Simatos, 1991; Ablett et al., 1992; Karmas et al. 1992, Buera e Karel 1993; Kerr et al., 1993; Appelqvist et al., 1993; Chuy e Labuza, 1994; Bell e Hageman, 1994; Roos e Himberg, 1994, Sá e Sereno, 1994a,b; Sereno et al., 1995; Sereno e Sá, 1995, 1996; ...), e é o método que colhe mais preferências quando se pretende determinar todo o diagrama de estado.

Na Tabela 3.1. são apresentados outros métodos para além de DSC, utilizados em menor escala, para a determinação das transições vítreas, juntamente com os trabalhos mais relevantes efectuados por esse método.

Tabela 3.1. Outros métodos utilizados para determinar as transições vítreas nos produtos alimentares e trabalhos mais relevantes efectuados por esse método.

Método	Referências
Análise termomecânica ("Thermal mechanical analysis"- TMA)	Biliaderis et al. (1986a, b) Caldwell et al. (1990), Biliaderis (1990, 1991), Le Meste e Huang (1991), Le Meste et al. (1991a), Shenx et al. (1991), Kalichevsky e Blanshard (1992, 1993), Kalichevsky et al. (1992a,b,c, 1993a,b), Appelqvist et al. (1993).
("Thermal stimulated current / relaxation map analysis spectroscopy" - TSC/RMA)	Matthiesen et al. (1991a,b)
Ressonância de 'spin' electrónico ("Electron spin rressonance" - ESR)	Le Meste and Duckword (1988), Simatos e Karel (1988), Johnson et al (1990), Roozen e Hemminga (1990), Le Meste et al. (1990, 1991b)
Ressonância magnética nuclear ("Nuclear magnetic resonance" -NMR)	Simatos e Karel (1988), Rubin et al. (1990) Given (1991), Kalichevsky et al. (1992a,b,c, 1993a,b)
Espectroscopia de dispersão ("Brillouin scattering spectroscopy")	Hosea et al (1990)
Espectroscopia mecânica ("Mechanical spectrometry")	Masi (1989), Cocero e Kokini (1991)
Reometria dinâmica ("Dynamic rheometry")	Mita (1990)
Análise mecânica tensão-deformação ("Instron analysis")	Attenburrow et al. (1990), Ollet et al. (1990), Davies et al. (1991). Kalichevsky et al. (1992a, 1993b)

3.2.8 Trabalhos efectuados interpretando o comportamento dos produtos / componentes alimentares como polímeros sintéticos

Vários investigadores têm aplicado os conceitos-base da Ciência e Engenharia de Polímeros no estudo da transições térmicas de sistemas alimentares, encontrando-se na tabela seguinte (baseada em Levine e Slade, 1992) uma compilação dos produtos mais estudados.

Tabela 3.2 - Trabalhos mais relevantes publicados sobre o efeito da água (plastificação) em alimentos e materiais biológicos.

amido, amilose e amilopectina: Van den Berg (1986); Slade e Levine (1984, 1987b, 1988c,d, 1991a,b); Ablett et al. (1986); Blanshard (1986, 1987, 1988); Levine e Slade (1988a, 1989b); Lillford (1988); Attenburrow et al. (1989); Biliaderis (1990, 1991); Ollett et al (1990); Kalichevsky e Blanshard (1992, 1993); Kalichevsky et al. (1992a, 1993,a) Roos e Karel (1991e).

produtos da hidrólise de amido: Flink (1983), Karel e Flink (1983); Levine e Slade (1986, 1988 a,b,c, 1989 a,b, 1990a,) Orford et al. (1989); Lim e Reid (1991); Roos e Karel (1991 b) Slade e Levine (1991 a, b) Roos e Himberg (1994).

açúcares de baixo peso molecular: White e Cakebread (1966), Soesanto e Williams (1981); Franks, 1982, 1985); Karel (1985, 1989) Levine e Slade (1988a, 1989a,b, 1990a,b); Simatos e Karel (1988); Slade e Levine (1991 a,b) Ablett et al. (1992) Karel e Saguy (1991); Roos e Karel (1990; 1991b,c, 1992); Le Meste e Huang (1991); Simatos e Blond (1991); Roos (1993); Kalichevsky e Blanshard (1993).

poli-alcoóis: Reid (1985) Levine e Slade (1988a,b,c, 1989a,b, 1990a); Slade e Levine (1988b, 1991a).

outros polissacáridos para além do amido: Kararli et al. (1990); Roos e Karel (1991d) Bell e Hageman (1994).

glúten: Ablett et al. (1986), Hosoney et al. (1986); Levine e Slade (1988a, 1989b); Lilford (1988); Hosoney (1991); Slade e Levine (1991 a); Kalichevsky e Blanshard (1992); Kalichevsky et al. (1992 b,c)

glutenina: Cocero e Kokini (1991)

gelatina: Jolley (1970), Yannas (1972); Slade e Levine (1984, 1987a, 1991a) Levine e Slade 1988a)

colagéneo: Yannas (1972), Levine e Slade (1988a); Slade e Levine (1991a).

elastina: Kakivaya e Hoeve (1975), Hoeve e Hoeve (1978).

lisosima: Bone e Pethig (1982, 1985); Lilford (1988).

outras enzimas: Poole e Finney (1984), Morozov e Gevorkian (1985)

outras proteínas: Le Meste e Duckworth (1988), Le Meste et al. (1990, 1991b); Slade e Levine (1991a).

celulose, hemicelulose e linhina: Kelley et al. (1987)

leite em pó e seus derivados: Roos e Jouppila (1993); Chuy e Labuza (1994).

morango: Roos (1987)

alho: Paakkonen e Roos (1990)

3.3 Conclusões

A interpretação dos produtos alimentares como polímeros permite explicar a ocorrência de certos fenómenos, genericamente designados por colapso.

As equações desenvolvidas na Ciência de Polímeros, nomeadamente:

- equação de mistura (equação que permite prever a temperatura de transição vítrea de um sistema a partir das temperaturas de transição vítrea dos respectivos componentes);
- equação de WLF (equação que relaciona as propriedades mecânicas e eléctricas de um polímero com a temperatura de transição vítrea);
- equação de Fox-Flory (equação que prevê o efeito do peso molecular na temperatura de transição vítrea);

têm sido aplicadas com êxito a componentes alimentares e ou sistemas-modelo.

A importância da determinação da temperatura de transição vítrea de um produto alimentar em toda a gama de humidade relativa é manifestada quando se pretende assegurar a estabilidade do respectivo produto; verificando-se para tal a necessidade de temperaturas inferiores a T_g , no caso de produtos alimentares com um conteúdo de humidade baixo. No caso de produtos congelados com um elevado conteúdo de humidade, vários autores sugerem que a temperatura de armazenagem deva ser inferior a T_g' .

Os diagramas de estado, evidenciando a relação entre o estado físico do produto, a composição e a temperatura, permitem a formulação (ou reformulação) dos produtos alimentares de modo a satisfazer os requisitos do processo e/ou assegurar a sua armazenagem estável, podendo, naturalmente, também ser usados no projecto de processos e equipamento.

A Calorimetria Diferencial com Varrimento de Temperatura tem sido o método mais utilizado na determinação da temperatura de transição vítrea de produtos alimentares, uma vez que é uma técnica simples e permite a determinação de todo o diagrama de estado.

Como ficou patente pela Tabela 3.2 (§ 3.2.8) a maior parte dos estudos até agora efectuados incidiram sobre sistemas binários, água/carboidrato, água/proteína ou sistemas-modelo, sendo a aplicação a produtos alimentares naturais escassa (morango - Roos, 1987; alho - Paakkonen e Roos, 1990). A necessidade de obtenção de dados de T_g para estes produtos tem sido salientada por vários investigadores (Fennema, 1991; Karel, 1992; Goff, 1992). Neste contexto, no capítulo seguinte será detalhada a aplicação dos conceitos aqui apresentados a produtos alimentares naturais (frutos e vegetais).

3.4 Referências

- Ablett, S., Attenburrow, G. E., Lilford, P. J. (1986). "The significance of water in baking process.", em "Chemistry and Physics of Baking.", J.M.V. Blanshard, P.J. Frazier, e T. Galliard (Ed.), pg. 30-41. Royal Society of Chemistry, London.
- Ablett, S., Izzard, M. J., Lilford, P. J. (1992). "Differential scanning calorimetric study of frozen sucrose and glycerol solutions.", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88: 789-794.
- Angell, C. A., Sares, E. J., Bressel, R. D. (1967). *J. Phys. Chem.*, 71: 2759-
- Angell, C. A., Tucker, J. C. (1980). "Heat capacity changes in glass-forming aqueous solutions and the glass transition in vitreous water.", *J. Phys. Chem.*, 84: 268-272.
- Angell, C. A., Stell, R. C., Sichina, W. (1982). "Viscosity-temperature function for sorbitol from combined viscosity and differential scanning calorimetry studies.", *J. Phys. Chem.*, 86: 1540-1542.
- Appelqvist, I. A., Cooke, D., Gidley, M. J., Lane, S. J. (1993). "Thermal properties of polysaccharides at low moisture: I - An endothermic melting process and water-carbohydrate interactions.", *Carbohydrate Polym.*, 20: 291-299.
- Attenburrow, G. E., Goodband, R. M., Taylor, L. J., e Lillford, P. J. (1989). "Structure, mechanics, and texture of a food sponge.", *J. Cereal Sci.*, 9: 61-70.
- Attenburrow, G., Barnes, D. J., Davies, A. P., Ingman, S. J. (1990). "Rheological properties of wheat gluten.", *J. Cereal Sci.*, 12: 1-14.
- Bauwens, J. C. (1986). "Physical aging: relation between volume and plastic deformation.", em "Failure of Plastics.", W. Brostow and R.D Corneliusen (Ed.), pg. 235-258. Carl Hanser, Munich.
- Bell; L. N., Hageman, M. J. (1994). "Differentiating between the effects of water activity and glass transition dependent mobility on a solid state chemical reaction: Aspartame degradation.", *J. Agric. Food Chem.*, 42: 2398-2401.
- Bellows, R. J., King, C. J. (1973). "Product collapse during freeze-drying of liquid foods.", *AIChE Symp. Ser.*, 69 (132): 33-41.
- Biliaderis, C. G. (1990). "Thermal analysis of food carbohydrates.", em "Thermal Analysis of Foods.", V. R. Harwalkar e C.-Y. Ma (Ed.), pg. 168-220. Elsevier Applied Science. London.
- Biliaderis, C. G. (1991). "Non-equilibrium phase transitions of aqueous starch systems.", em "Water Relationship in Foods." H. Levine e L Slade (Ed.), pg. 251-273. Plenum Press, New York.

- Biliaderis, C. G., Page, C. M., Maurice, T. J., Juliano, B.O. (1986a). "Thermal characterization of rice starches: A polymeric approach to phase transitions of granular starch.", *J. Agric. Food Chem.*, 34: 6-14.
- Biliaderis, C. G., Page, C. M., Maurice, T. J. (1986b). "Multiple melting transitions of starch/monoglyceride systems.", *Food Chem.*, 22: 279-288.
- Blanshard, J. M. V. (1986). "The significance of the structure and function of the starch granule in baked products.", em "Chemistry and Physics of Baking", J. M. V. Blanshard, P. J. Frazier, e T. Galliard (Ed.), pg. 1-13. Royal Society of Chemistry, London.
- Blanshard, J. M. V. (1987). "Starch granule structure and function: physicochemical approach.", em "Starch: Properties and Potential.", T. Galliard (Ed.), pg. 16-54. John Wiley & Sons, New York.
- Blanshard, J. M. V. (1988). "Elements of cereal product structure.", em "Food Structure - Its Creation and Evaluation.", J. M. V. Blanshard e J. R. Mitchell (Ed.), pg. 313-330. Butterworths, London.
- Blond, G., Simatos, D. (1991). "Glass transition of the amorphous phase in frozen aqueous systems.", *Thermochimica Acta*, 175: 239-247.
- Bone, S., Pethig, R. (1982). "Dielectric studies of the binding of water to lysozyme.", *J. Mol. Biol.*, 157: 571-575.
- Bone, S., Pethig, R. (1985). "Dielectric studies of protein hydration and hydration-induced flexibility.", *J. Mol. Biol.*, 181: 323-326.
- Buera M. P., Karel, M. (1993). "Application of the WLF equation to describe the combined effects of moisture and temperature on nonenzymatic browning rates in food models.", *J. Food Process. & Preserv.*, 17: 31-45.
- Buera M. P., Karel, M. (1995). "Effect of physical changes on the rates of nonenzymic browning and related reactions.", *Food Chem.*, 52: 167-173.
- Caldwell, K. B., Goff, H. D., Maurice, T. J. (1990). "The use of thermal mechanical analysis to determine the influence of carbohydrates on stability of frozen dairy products.", *J. Dairy Sci.*, 73(supl. 1): 95.
- Chuy, L. E., Labuza, T. P. (1994). "Caking and stickiness of dairy-based food powders as related to glass transition.", *J. Food Sci.* 59(1): 43-46.
- Cocero, A. M., Kokini, J. L. (1991). "The study of the glass transition of gluten using small amplitude oscillatory rheological measurements and DSC.", *J. Rheol.*, 35: 257-270.

- Couchman, P. R. (1978). "Compositional variation of glass transition temperatures. 2. Application of the thermodynamic theory compatible polymer blends.", *Macromolecules*, 11: 1156-1161.
- Couchman, P. R., Karasz, F. E. (1978). "A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures.", *Macromol.*, 11(1): 117-119.
- Davies, A. P., Ingman, S. J., Attenburrow, G. (1991). "Plastification and mechanical properties of heat set wheat gluten.", em "Gluten Proteins 1990", W. Bushuk e R. Tkachuk (Ed.), pg. 21-28. Amer. Assoc. Cereal Chem., St. Paul. MN.
- Downton, G. E., Flores-Luna, J. L., King, C. J. (1982). "Mechanism of stickness in hygroscopic, amorphous powders.", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21: 447-451.
- Ehrenfest, P. (1933). *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* 36:153.
- Ellis, T. S. (1988). "Moisture induced plasticization of amorphous polyamides and their blends.", *J. Appl. Polym. Sci.*, 36: 451-466.
- Fennema, O. (1991). "Instability of nonequilibrium states of water in frozen foods.", *Ciência e Tecnologia. Brasil.* 11(2): 152-169.
- Ferry, J. D. (1980). "Viscoelastic properties of polymers.", 3rd John Wiley & Sons, New York.
- Flink, J. M. (1983). "Structure and structure transitions in dried carbohydrate material.", em "Physical Properties of Foods.", M. Peleg e E. B. Bagley (Ed.), pag. 473. AVI Pub. Co., Inc. Westport, Conn.
- Fox, T. G., Flory, P. J. (1950). "Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight.", *J. Appl. Phys.*, 21: 581.
- Franks, F., Asquith, M. H., Hammond, C. C., Skaer, H. B., Echlin, P. (1977). "Polymeric cryoprotectants in the preservation of biological ultrastructure. I. Low temperature states of aqueous solutions of hydrophilic polymers.", *J. Microsc.*, 110: 223-238.
- Franks, F. (1982). "The properties of aqueous solutions at subzero temperatures.", em "Water - A Comprehensive Treatise.", F. Franks (Ed.), Vol. 7, pg. 215-338. Plenum Press, New York.
- Franks, F. (1985). "Complex aqueous systems at subzero temperatures.", em "Properties of Water in Foods.", D. Simatos e J. L. Multon (Ed.), pg. 497-509. Martinus Nijhoff, Dordrecht.
- Franks, F.; Hatley, R. H. M.; Mathias, S. F. (1991). "Materials science and the products of shelf-stable biologicals.", *Pharmaceut. Technol. Intl.*
- Fried, J. R. (1995). "Polymer Science and Technology." Prentice Hall PTR. Englewood Cliffs, New Jersey.

- Gibbs, J. H., Di Marzio, E. A. (1958). "Nature of the glass transition and the glassy state.", *J. Chem. Phys.*, 28: 373-383.
- Gejl-Hansen, F., Flink, J. M. (1977). "Freeze-dried carbohydrate containing oil-in-water emulsions: Microstructure and fat distribution.", *J. Food Sci.*, 42: 1049.
- Given, P. S. (1991). "Molecular behaviour of water in a flour-water baked model system.", em "Water Relationships in Foods" H. Levine e L. Slade (Ed.), pg. 465-483. Plenum Press, New York.
- Goff, H. D. (1992). "Low-temperature stability and the glassy state in frozen foods.", *Food Research Int.*, 25(4): 317-325.
- Gordon, M., Taylor, J. S. (1952). "Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers.", *J. Appl. Chem.*, 2. 493-500.
- Hallbrucker, A., Mayer, E. Johari, G. P. (1989). "Glass transition in pressure-amorphized hexagonal ice. A comparason with amorphous forms made from the vapor and the liquid.", *J. Phys. Chem.*, 93: 7751-7752.
- Hartel, R. W. (1993). "Controlling sugar crystallization in food products.", *Food Technol.*, 11: 99-107.
- Hoeve, C. A. J., Hoeve, M. B. (1978). "The glass point of elastin as a function of diluent concentration.", *Organ. Coat. Plast. Chem.*, 39: 441-443.
- Hosea, T. J., Nig, S. C., Oates, C. G. (1990). "A Brillouin scattering study of the glass transition in sucrose.", *Food Hydrocolloids.*, 4: 137-147.
- Hoseney, R. C., Zeleznak, K., Lai, C. S. (1986). "Wheat gluten: A glassy polymer.", *Cereal Chem.*, 63: 285-286.
- Hoseney, R.C. (1991). "Wheat gluten: rheological and gas retaining properties.", em "Water Relationships in Foods.", H. Levine e L. Slade (Ed.), pg. 657-666. Plenum Press, New York.
- Johari, G. P., Hallbrucker, A., Mayer, E. (1987). "The glass-liquid transition of hyperquenched water.", *Nature*, 330: 552-553.
- Johnson, J. M., Davis, E. A., Gordon, J. (1990). "Interactions of starch and sugar water measured by ESR and DSC.", *Cereal Chem.*, 67: 286-291.
- Jolley, J. E. (1970). "The microstructure of photographic gelatin binders.", *Photogr. Sci. Engn.*, 14: 169-177.
- Kakivaya, S. R., Hoeve, C. A. J. (1975). "The glass point of elastin.", *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 72: 3505-3507.

- Kalichevsky, M. T., Blanshard, J. M. V. (1992). "A study of the effect of water on the glass transition of 1:1 mixtures of amylopectin, casein and gluten using DSC and DMTA.", *Carbohydrate Polym.*, 19: 271-278.
- Kalichevsky, M. T., Blanshard, J. M. V. (1993). "The effect of fructose and water on the glass transition of amylopectin.", *Carbohydrate Polym.*, 20: 107-113.
- Kalichevsky, M.T., Blanshard, J. M. V., Tokarczuk, P. F. (1993a). "Effect of water content and sugars on the glass transition of casein and sodium caseinate.", *Int. J. Food Sci. & Technol.*, 28: 139-151.
- Kalichevsky, M. T., Jaroszkiewicz, E. M., Ablett, S., Blanshard, J. M. V., Lilford, P. J. (1992a). "The glass transition of amylopectin measured by DSC, DMTA and NMR.", *Carbohydrate Polym.*, 18: 77-88.
- Kalichevsky, M. T., Jaroszkiewicz, S., Blanshard, J. M. V. (1992b). "Glass transition of gluten. 1: Gluten and gluten-sugar mixtures.", *Int. J. Biol. Macrom.*, 14 (10): 257-266.
- Kalichevsky, M. T., Jaroszkiewicz, S., Blanshard, J. M. V. (1992c). "Glass transition of gluten. 2: The effect of lipids and emulsifiers.", *Int. J. Biol. Macrom.*, 14 (10): 267-273..
- Kalichevsky, M.T., Jaroszkiewicz, S., Blanshard, J. M. V. (1993b). "A study of the glass transition of amylopectin-sugar mixtures.", *Polym.*, 34(2): 346-358.
- Kararli, T. T., Hurlbut, J. B., Needham, T. E. (1990). "Glass-rubber transitions of cellulosic polymers by DMA.", *J. Pharmaceut. Sci.*, 79: 845-848.
- Karel, M. (1973). "Recent research and development in the field of low-moisture and intermediate-moisture foods.", *CRC Crit. Rev. Food Technol.*, 3: 329-373.
- Karel, M. (1985). "Effects of water activity and water content on mobility of food components, and their effects on phase transitions in food systems.", em "Properties of Water in Foods.", D. Simatos e J. L. Multon (Ed.), pg. 153-169. Martinus Nijhoff, Dordrecht.
- Karel, M. (1989). "Role of water activity.", em "Food Properties and Computer-Aided Engineering of Food Processing Systems.", R. P. Singh e A. G. Medina (Ed.), pg. 135-155. Kluwer, Dordrecht.
- Karel, M. (1992). Comunicação Pessoal.
- Karel, M., Saguy, I. (1991). "Effects of water on diffusion in food systems.", em "Water Relationships in Foods.", H. Levine e L. Slade (Ed.), pg. 157-173. Plenum Press, New York.
- Karel, M., Flink, J.M. (1983). "Some recent developments in food dehydration research.", em "Advances in Drying.", Vol 2, A.S. Mujumdar (Ed.), pg. 103-153. Hemisphere, Washington, DC.

- Karmas, R., Buera, M. P., Karel, M. (1992). "Effect of glass transition on rates of non-enzymatic browning in food systems.", *J. Agric. Food Chem.*, 40: 873-879.
- Katz, E. E., Labuza, T. P. (1981). "Effect of water activity on the sensory crispness and mechanical deformation of snack food products.", *J. Food Sci.*, 46: 403-409.
- Kauzmann, W. (1948). "The nature of the glassy state and the behaviour of liquids at low temperatures.", *Chem. Rev.*, 43: 219-256.
- Kelley, S. S., Rials, T. G., Glasser, W. G. (1987). "Relaxation behaviour of the amorphous components of wood.", *J. Mater. Sci.*, 22: 617-624.
- Kerr, W. L., Lim, M. H. Reid, D. S., Chen, H. (1993). "Chemical reaction kinetics in relation to glass transition temperatures in frozen food polymer solutions.", *J. Sci. Food Agric.*, 61: 51-56.
- Lazar, M. E., Brown, A. H., Smith, G. S., Wong, F. F., Lindquist, F. E. (1956). "Experimental production of tomato powder by spray-drying.", *Food Technol.*, 10: 129-134.
- Le Meste, M., Duckworth, R. B. (1988). "Effect of water content on the mobility of solute molecules and of protein side chains in caseinate preparations.", *Int. J. Food Sci & Technol.*, 23: 457-466.
- Le Meste, M., Viguier, L., Lorient, D., Simatos, D. (1990). "Rotational diffusivity of solutes in concentrated caseinates: Influence of glycosylation.", *J. Food Sci.*, 55: 724-727.
- Le Meste, M., Huang, V. (1991). "Thermomechanical analysis of frozen sucrose solutions.", *Institute of Food Technologists Annual Meeting, Junho 2-5, Dallas. Abs. 653.*
- Le Meste, M., Panama, J., Anderson, G., Lentz, R., Huang, V. (1991a). "Thermomechanical analysis of cereal products." *American Association of Cereal Chemists Annual Meeting, Out. 13-16. Seattle, WA.*
- Le Meste, M., Voilley, A. Colas, B. 1991b. "Influence of water on the mobility of small molecules dispersed in a polymeric system.", em "Water Relationships in Foods.", H. Levine e L. Slade (Ed.), pg. 123-138. Plenum Press. New York.
- Levine, H., Slade, L. (1986). "A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPs).", *Carbohydr. Polym.*, 6:213-244.
- Levine, H., Slade, L. (1988a). "Water as a plasticizer: physico-chemical aspects of low moisture polymeric systems.", em "Water Science Reviews.", F. Franks (Ed.), Vol. 3, pg. 79-185. Cambridge Univ. Press, Cambridge, England.
- Levine, H., Slade, L. (1988b). "'Collapse' phenomena - a unifying concept for interpreting the behaviour of low moisture foods.", em "Food Structure: Its Creation and Evaluation.", J.M.V. Blanshard and J. R. Mitchell (Ed.), pg. 149-180, Butterworths, London.

- Levine, H., Slade, L. (1988c). "Principles of "cryostabilization" technology from structure/property relationships of carbohydrate/water systems - A review.", *Cryo-letters*, 9: 21-63.
- Levine, H., Slade, L. (1989a). "Interpreting the behaviour of low-moisture foods.", em "Water and Food Quality.", T.M. Hardman (Ed.), pg. 71-134. Elsevier, London.
- Levine, H., Slade, L. (1989b). "Influences of the glassy and rubbery states on the thermal, mechanical, and structural properties of doughs and baked products.", em "Dough Rheology and Baked Product Texture: Theory and Practice.", H. Faradi e J.M. Faubion (Ed.), Nostrand Reinhold / AVI, New York.
- Levine, H., Slade, L. (1990a). "Cryostabilization technology: thermoanalytical evaluation of food ingredients and systems.", em "Thermal Analysis of foods.", C.-Y. Ma, e V. R. Harwalkar (Ed.), pg. 221-305. Elsevier Applied Science, London.
- Levine, H., Slade, L. (1990b). "Influences of the glassy and rubbery states on the thermal, mechanical and structural properties and baked products.", em "Dough Rheology and Baker Product Texture.", H. Faridi e J. M. Faubion (Ed.), pg. 157, AVI Pub. Co., New York.
- Levine, H., Slade, L. (1992). "Glass Transitions in Foods.", em "Physical Chemistry of Foods.", H. G. Schwartzberg e R. H. Hartel (Ed.) Marcel Dekker, Inc.
- Lillford, P. J. (1988). "The Polymer/water relationship - its importance for food structure.", em "Food Structure: Its Creation and Evaluation.", J. M. V. Blanshard and J. R. Mitchell (Ed.) pg. 75-92. Butterworths, London.
- Lim, M. H., Reid, D. S. (1991). "Studies of reaction kinetics in relation to the Tg' of polymers in frozen model systems.", em "Water Relationships in Foods.", H. Levine, e L. Slade (Ed.), pg. 103-122. Plenum Press, New York.
- Luyet, B. J. (1939a). "Vitrification of water.", *Physiol. Rev.*, 56 (12): 1244.
- Luyet, B. J. (1939b). "The devitrification temperatures of solution of a carbohydrate series.", *J. Phys. Chem.*, 43(7): 881-885.
- Luyet, B. (1960). "On various phase transitions occurring in aqueous solutions at low temperatures.", *Ann. New York. Acad. Sci.*, 85: 549-569.
- Luyet, B. J. (1970). "Physical changes occurring in frozen solutions during rewarming and melting.", em "The Frozen Cell.", G. E. Wolstenholme, M. O'Connor (Ed.), pg. 27-50. Churchill, London.
- Luyet, B., Rasmussen, D. (1967). "Study by DTA of the temperatures of instability of rapidly cooled solutions of polyvinyl-pyrrolidone.", *Biodynamica*, 10 (209): 137-147.
- Luyet, B., Rasmussen, D. (1968). "Study by DTA of the temperatures of instability of rapidly cooled solutions of glycerol, ethylene glycol, sucrose and glucose.", *Biodynamica*, 10 (211): 167-192.

- MacKenzie, A. P. (1974). "Collapse during freeze-drying - qualitative and quantitative aspects.", em "Freeze-Drying and Advanced Food Technology.", A. Goldblith, L. Rey and W. W. Rothmayr (Ed.), pg. 277-308. Academic Press, New York.
- MacKenzie, A. P. (1977). "Non-equilibrium freezing of aqueous systems.", *Phil. Trans. Roy. Soc. London, B* 278, 167-189.
- Makower, B., Dye, W. B. (1956). "Equilibrium moisture content and crystallization of amorphous sucrose and glucose.", *J. Agric. Food Chem.*, 4(1): 72-77.
- Masi, P. (1989). "Study of the influence of temperature on the rheological behavior of gluten by means of dynamic mechanical analysis.", em "Food Properties and Computer-aided Engineering of Food Processing Systems.", R.P. Singh e A.G. Medina (ed.), pg. 357-362. Kluwer, Dordrecht.
- Matthiesen, A. B., Hanson, C. E., Huang, V. T., Le Meste, M. (1991a). "Thermal analysis instrument for the determination of T_g of water and sucrose solutions.", Institute of Food Technologists Annual Meeting, June 2-5, Dallas, Abs. 717
- Matthiesen, A., McIntyre, F., Ibar, J. P. (1991b). "Thermal analysis spectrometer characterizes food properties.", *Food Technol.*, 7: 106-107.
- McMillan, J. A., Los, S. C. (1965). *Nature*. 206: 806.
- Meryman, H. T. (1957). "Physical limitation of the rapid freezing methods.", *Proc. R. Soc. London Ser. B* 147: 452-459.
- Mita, T. (1990). "Effect of aging on the rheological properties of gluten gel.", *Agric. Biol. Chem.*, 54: 927-935.
- Morozov, V. N., Gevorkian, S. G. (1985). "Low-temperature glass transition in proteins.", *Biopolymers*, 24: 1785-1799.
- Ollet, A. L., Parker, R. (1990). "The viscosity of supercooled fructose and its glass transition temperature.", *J. Texture Studies.*, 21: 355-362.
- Ollet, A. L., Parker, R., Smith, A. C. (1990). "Deformation and fracture behavior of wheat starch plasticised with water and glucose.", *J. Materials Sci.*, 26: 1351-1356.
- Orford, P. D., Parker, R., Ring, S. G., e Smith A. C. (1989). "The effect of water as a diluent on the glass transition behaviour of malto-oligosaccharides, amylose and amylopectin.", *Int. J. Biol. Macromol.*, 11: 91-96.
- Paakkonen, K., Roos, Y. H. (1990). "Effects of drying conditions on water sorption and phase transitions of freeze-dried horseradish roots.", *J. Food Sci.*, 55(1): 206-209.
- Perez, J. (1994). "Theories of liquid-glass transition.", *J. Food Eng.*, 22: 89-114.

- Poole, P. L. Finney, J. L. (1984). "Sequential hydration of dry proteins.", *Biopolymers*, 23: 1647-1666.
- Rasmussen, D., Luyet, B. (1969). "Complementary study of some equilibrium phase transitions in frozen solutions of glycerol, ethylene glycol, glucose and sucrose.", *Biodynamica*, 10(220): 319-331.
- Rasmussen, D., MacKenzie, A. P. (1968). "Phase diagrams for the system water dimethylsulphoxide.", *Nature (London)*, 220 (5): 1315-1319.
- Rasmussen, D., MacKenzie, A. P. (1971). "The glass transition in amorphous water. Application of the measurements to problems arising in cryobiology.", *J. Phys. Chem.*, 75(7): 967-973.
- Reid, D. S. (1985). "Correlation of the phase behaviour of DMSO/NaCl/water and glycerol/NaCl/water as determined by DSC with their observed behaviour on a cryomicroscope.", *Cryo-Letters*, 6: 181-188.
- Rey, L. R., Bastien, M. C. (1962). "Biophysical aspects of freeze-drying.", em "Freeze-Drying of Foods.", F.R. Fisher (Ed.), pg. 25-42, National Academy of Sciences - National Research Council, Washington D.C..
- Roos, Y. H. (1987). "Effect of moisture content on the thermal behaviour of strawberries studied using DSC.", *J. Food Sci.*, 52(1): 146-149.
- Roos, Y. (1992). "Phase transitions and transformations in Food Systems.", em "Handbook of Food Engineering.", D. R. Heldman, D.B. Hund (Ed.), pg. 145-197. Marcel Dekker, Inc. New York.
- Roos, Y. (1993). "Melting and glass transitions of low molecular weight carbohydrates.", *Carbohydrate Res.*, 238: 39-48.
- Roos, Y. H., Himberg, M. J. (1994). "Nonenzymatic browning behavior as related to glass-transition of a food model at chilling temperatures.", *J. Agric. Food Chem.*, 42: 893-894.
- Roos, Y., Jouppila, K. (1993). "Glass transitions and physical state of dehydrated milk products." apresentado no VI International Congress of Engineering & Food, Japão.
- Roos, Y., Karel, M. (1990). "Differential scanning calorimetry study of phase transitions affecting quality of dehydrated materials.", *Biotechnol. Prog.*, 6(2): 159-163.
- Roos, Y., Karel, M. (1991a). "Plasticizing effect of water on thermal behaviour and crystallization of amorphous food models.", *J. Food Sci.*, 56(1): 38-43.
- Roos, Y., Karel, M. (1991b). "Phase transitions of amorphous sucrose and frozen sucrose solutions - A research note.", *J. Food Sci.*, 56(1): 266-267.
- Roos, Y., Karel, M. (1991c). "Amorphous state and delayed ice formation in sucrose solutions.", *Int. J. Food Sci. Technol.*, 26: 553-566.

- Roos, Y., Karel, M. (1991d). "Phase transitions of mixtures of amorphous polysaccharides and sugars.", *Biotechnol. Prog.*, 7(1): 49-53.
- Roos, Y., Karel, M. (1991e). "Applying state diagrams to food processing and development.", *Food Technol.*, 45(12): 66, 68-71, 107.
- Roos, Y., Karel, M. (1991f). "Water and molecular weight effects on glass transition in amorphous carbohydrates and carbohydrates solutions.", *J. Food Sci.*, 56(6): 1676-1681.
- Roos, Y., Karel, M. (1992). "Crystallization of amorphous lactose.", *J. Food Sci.* 57: 775-777.
- Roozen, M. J., Hemminga, M. A. (1990). "Molecular motion in sucrose-water mixtures in the liquid and glassy state as studied by spin probe ESR.", *J. Phys. Chem.*, 94: 7326-7329.
- Rubin, C. A., Wasylyk, J. M., Baust, J. G. (1990). "Investigation of vitrification by NMR and DSC in honey: a model carbohydrate system.", *J. Agric. Food Chem.*, 38: 1824-1827.
- Sá, M. M., Sereno, A. M. (1994a). "Thermal Studies of Natural Fruits", *Proceedings of the 6th International Congress on Engineering and Food - ICEF6* T. Yano, R Matsuno e K. Nakamura (Ed.). Blackie Academic & Professional. Glasgow.
- Sá, M. M., Sereno, A. M. (1994b), "Glass Transitions and State Diagrams for typical natural fruits and vegetables", *Thermochimica Acta*, 246 : 285-297.
- Schenz, T. W., Israel, B., Rosolen, M. A. (1991). "Thermal analysis of water-containing systems.", em "Water Relationships in Foods.", H. Levine e L. Slade (Ed.) pg. 199-214. Plenum Press. New York.
- Sears, J. K., Darby, J. R. (1982). "The Technology of Plasticizers.", Wiley-Interscience. New York.
- Sereno, A. M., Sá, M. M., Figueiredo, A. M. (1995). "Low Temperature Phase Transitions in Natural and Osmotic Dehydrated Fruits.", *Proceedings of the Seminar held on April 18-19 in Warsaw*. A. Lenart e P.P. Lewicki (Ed.). Warsaw Agricultural University Press, Warsaw.
- Sereno, A. M., Sá, M. M. (1995). "Low Temperature Phase Behaviour of Fruits and Jams". Comunicação apresentada I congresso Ibero-Americano de Engenharia de Alimentos. Univ. Estadual de Campinas. Fac. Eng. de Alimentos. Brasil, 5 a 9 de Novembro .
- Sereno, A. M., Sá, M. M. (1996). "Transições Vítreas e Diagramas de Estado de Compotas de Fruta". Comunicação apresentada nas II Jornadas das Indústrias Agro-Alimentares, no Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, 8 a 10 de Janeiro.
- Shen, M. C., Eisenberg, A. (1966). "Glass transitions in polymers.", em "Progress in Solid State Chemistry.", H. Reiss (Ed.), Vol. 3, pg. 407-481. Pergamon Press, London.
- Shimada, Y, Roos, Y., Karel, M. (1991). "Oxidation of methyl linoleate encapsulated in amorphous lactose-based food model.", *J. Agric. Food Chem.*, 39: 637-641.

- Simatos, D., Blond, G., Davois, P., Sauvageot, F. (1975a). "La Lyophilisation. Principes et Application.", Association Nationale de la Reserche Technique, Paris.
- Simatos, D., Faure, M., Bonjour, E., Couach, M. (1975b). "The physical state of water at low temperatures in plasma with different water contents as studied by differential thermal analysis and differential scanning calorimetry.", *Cryobiology*, 12(3): 202-208.
- Simatos, D., Karel, M. (1988). "Characterization of the condition of water in foods: Physico-chemical aspects.", em "Food Preservation by Moisture Control.", C. C. Seow (Ed.), pg. 1-14. Elsevier Applied Science, London.
- Simatos, D., Blond, G. (1991). "DSC studies and stability of frozen foods.", em "Water Relationships in Foods.", H. Levine e L. Slade (Ed.), pg. 139-155. Plenum Press, New York.
- Slade, L., Levine, H. (1984). "Thermal analysis of starch and gelatin.", em "Proceedings 13th Annual Conference North American Thermal Analysis Society", A. R. McGhie (Ed.), pg. 64, Set. 23-26, Philadelphia.
- Slade L., Levine, H. (1987a). "Polymer-chemical properties of gelatin in foods.", em "Advances in Meat Research., Vol 4 - Collagen as a Food.", A. M. Pearson, T. R. Dutson, e A. Bailey (Ed.), pg. 251-266. AVI, Westport, CT.
- Slade L., Levine, H. (1987b). "Recent advances in starch retrogradation.", em "Industrial Polysaccharides.", S. S. Stivala, V. Crescenzi, e I. C. Dea (Ed.), pg. 387-430. Gordon and Breach Science Publishers, New York.
- Slade, L., Levine, H. (1988a). "A structural stability of intermediate moisture foods - a new understanding?.", em "Food Structure Its Creation and Evaluation.", J. R. Mitchell e J. M. V. Blanshard (Ed.), pg. 115-147. Butterworths, London.
- Slade, L., Levine, H. (1988b). "Non-equilibrium behaviour of small carbohydrate-water systems.", *Pure Appl. Chem.*, 60: 1841-1864.
- Slade, L., Levine, H. (1988c). "Non-equilibrium melting of native granular starch. I. Temperature location of the glass transition associated with gelatinization of A-type cereal starches.", *Carbohydr. Polym.*, 8: 183-208.
- Slade, L., Levine, H. (1988d). "Thermal analysis of starch.", em "CRA Scientific Conference.", pg. 169-244. Corn Refiners Assoc., Washington, DC.
- Slade, L., Levine, H. (1991a) "Beyond water activity: recents advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety.", *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 30: 115-360.
- Slade, L., Levine, H. (1991b). "A polymer science approach to structure/property relationships in aqueous food systems: non-equilibrium behaviour of carbohydrate-water systems.", em "Water Relationships in Foods.", H. Levine e L. Slade (Ed.), pg. 29-101. Plenum Press, New York.

- Slade, L., Levine, H. (1994). "Water and the glass transition - Dependence of the glass transition on composition and chemical structure: Special implications for flour functionality in cookie baking.", *J. Food Eng.*, 22: 143-188.
- Soesanto, T. e Williams, M. C. (1981). "Volumetric interpretation of viscosity for concentrated and dilute sugar solutions.", *J. Phys. Chem.*, 85: 3338-3341.
- Sperling, L. H. (1986). "Introduction to physical polymer science.", Wiley-Interscience, New York.
- Stephenson, J. L. (1960). "Fundamental physical problems in the freezing and drying of biological materials.", em "Recent Research in Freezing and Drying." A. S. Parkes and A. U. Smith (Ed.), pg. 121-145. Blackwell, Oxford.
- Sugisaki, M., Suga, H. e Seki, S. (1968). "Calorimetric study of glassy state. IV. Heat capacities of glassy water and cubic ice.", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41: 2591-2599.
- Tant, M. R., Wilkes, G. L. 1981. "An overview of the nonequilibrium behaviour of polymer glasses.", *Polymer Eng. Sci.*, 21(14): 874-895.
- Thijssen, H. A. C. (1971). "Flavor retention in drying pre-concentrated food liquids.", *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 21: 372.
- To, E. C., Flink, J. M. (1978). "'Collapse", a structural transition in freeze-dried carbohydrates. I, II, III." *J. Food Technol.* 13: 551-594.
- Tsourouflis, S., Flink, J. M., Karel, M. (1967). "Loss of structure in freeze-dried carbohydrates solutions. Effect of temperature, moisture content and composition.", *J. Sci. Food Agric.*, 27: 509-519.
- Van den Berg, C. (1986). "Water activity.", em "Concentration and Drying of Foods" D. MacCarthy (Ed.), pg. 11-36. Elsevier Applied Science, London.
- White, G. W., Cakebread, S. H. (1966). "The glassy state in certain sugar-containing food products.", *J. Food Technol.*, 1: 73-82.
- Williams, M. L., Landel, R. F. e Ferry, J. D. (1955). "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids.", *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 3701-3707.
- Wright, D. J. (1984). "Thermoanalytical methods in food research.", em "Biophysical Methods in Food Research.", H. W.-S. Chan (Ed.), pg. 1-36. Crit. Reports on Appl. Chem., 5.
- Wunderlich, B. (1976). "Crystal nucleation growth, annealing." em "Macromolecular Physics.", Vol.2, Academic Press. New York.
- Wunderlich, B. (1981). "The basis of thermal analysis.", em "Thermal Characterization of Polymeric Materials.", E. A. Turi (Ed.), pg. 91-234. Academic Press. Orlando.
- Yannas, I. V. (1968). *Science*. 160: 298.

Yannas, I. V. (1972). "Collagen and gelatin in the solid state.", *J. Macromol. Sci.- Revs. Macromol. Chem.*, C7: 49-104.

Zeleznaek, K. J. e Hosenev, R. C. (1987). "The glass transition in starch.", *Cereal Chem.*, 64: 121-124.

Capítulo 4

Transições Vítreas e Diagramas de Estado de alguns Frutos e Vegetais

4.1 Introdução

De acordo com o exposto no Capítulo 3, a interpretação do comportamento dos produtos alimentares como polímeros naturais incidu sobre sistemas binários ou sistemas modelo, sendo a aplicação a produtos alimentares naturais escassa. Neste Capítulo serão objecto de estudo alguns produtos naturais (cebola, morango, uva) e processados (compota de pêssego).

4.2 Materiais e métodos

4.2.1 Materiais utilizados

Os produtos estudados foram:

Cebola (variedade Vermelha da Póvoa)

Morango (variedade Chandler)

Uva Branca (casta Azal)

Compota de Pêssego (marca ZUEGG)

Os produtos frescos foram gentilmente oferecidos, a cebola e o morango pela Direcção Regional de Agricultura entre Douro e Minho, Barcelinhos, Braga, e a uva pela Estação Vitivinícola e Frutícola, Quinta de Sergude, Sendim, Felgueiras. A compota de pêssego foi comprada num supermercado local.

4.2.2 Preparação da amostra

A cebola, o morango e a uva foram lavados, secos com uma toalha de papel e seguidamente foram-lhes retiradas a casca e as sementes.

Cortaram-se fatias de cebola e morango de 7 mm de espessura perpendicularmente ao seu eixo e estas foram congeladas e posteriormente liofilizadas. Após liofilizadas foram trituradas num almofariz de modo a obter o produto em pó. Os ensaios exigem amostras com diferentes conteúdos de humidade pelo que os produtos em pó foram humidificados em atmosferas em equilíbrio com soluções saturadas de sais com humidades relativas entre 12% e 97%. Este mesmo procedimento de humidificação foi usado para uva, compota de pêsego e fatias liofilizadas de cebola. (operação descrita em detalhe no Capítulo 2).

Os produtos foram inicialmente congelados a -40°C (com uma velocidade de arrefecimento extremamente elevada) e posteriormente liofilizados a 65Pa num liofilizador TELABE LF10. Após liofilizadas as amostras foram embrulhadas em folha de alumínio e armazenadas num exsiccador com pentóxido de fósforo puro (P_2O_5 - Riedel-de Haën, D-3016 Seelze, Alemanha), de modo a retirar a humidade remanescente.

A determinação do conteúdo de humidade dos produtos a várias humidades relativas pelo método estático-gravimétrico foi apresentada no Capítulo 2. Os resultados em forma de tabela estão apresentados no Apêndice A.

As amostras depois de condicionadas em pentóxido de fósforo (P_2O_5) são, para efeitos práticos, consideradas secas.

4.2.3 Calorimetria diferencial com varrimento de temperatura (DSC)

O calorímetro diferencial utilizado foi um aparelho SHIMADZU, modelo DSC-50, equipado com uma unidade de arrefecimento, LTC-50, arrefecida com azoto líquido.

O calorímetro foi inicialmente calibrado para a temperatura e o fluxo de calor com n-hexano (ponto de fusão, p.f. $=-94^{\circ}\text{C}$; entalpia de fusão, $\Delta H_m=151\text{J/g}$, Riedel-de Haën, D-3016 Seelze, Alemanha), água destilada (p.f. $=0^{\circ}\text{C}$; $\Delta H_m=333\text{ J/g}$, Riedel-de Haën, D-3016 Seelze, Alemanha) e índio (p.f. $=156.5^{\circ}\text{C}$; $\Delta H_m=28.5\text{ J/g}$, METLER Standard).

Foram utilizados cadinhos de alumínio SHIMADZU, de 30 μl de capacidade, podendo ser hermeticamente fechados. Em todas as medições foi utilizado um cadinho vazio como referência.

As amostras foram arrefecidas (a -120°C) com azoto líquido, tendo sido utilizado hélio (30ml/min) como gás de arraste na câmara calorimétrica, de modo a obter um arrefecimento mais rápido e evitar a condensação da humidade do ar na célula.

Para cada produto e a cada conteúdo de humidade foram efectuados cinco termogramas independentes a uma velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de -120°C a $30\sim 40^{\circ}\text{C}$.

Os termogramas foram analisados, com a ajuda do software SHIMADZU, determinando-se: as temperaturas de início e fim da transição vítrea (T_{g_i} , T_{g_f}), a temperatura de início de devitrificação (T_{cr}), a temperatura de início e de pico de fusão do gelo (T_m , T_p), a variação do calor específico durante a transição vítrea (ΔC_p) e a entalpia de fusão do gelo (ΔH_m).

"Annealing" Isotérmico

Tal como foi exposto em 3.1.4, designa-se por "annealing" a operação que mediante um programa de temperaturas permite a cristalização (ou devitrificação) da amostra, ou seja, permite que a água retida na matriz amorfa passe para o estado cristalino, formando gelo e ficando assim a matriz amorfa mais concentrada em soluto. Esta operação é particularmente útil quando se pretende determinar experimentalmente T_g' (temperatura de transição vítrea para a qual o soluto é maximamente concentrado).

Para efectuar um "annealing" isotérmico, após o ensaio anterior as amostras foram de novo arrefecidas até -120°C e depois levadas à temperatura de "annealing" à velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Foram mantidas a essa temperatura durante um determinado período de tempo, seguido de um novo arrefecimento a -120°C e novo ensaio à velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de -120 a $30\sim 40^{\circ}\text{C}$. Este procedimento foi repetido com períodos de tempo de "annealing" sucessivamente maiores até não serem observáveis alterações em relação ao termograma anterior.

A entalpia de fusão foi obtida por integração da endotérmica de fusão e determinada a partir das amostras que sofreram "annealing".

4.3 Resultados e discussão

No Apêndice B encontram-se alguns termogramas obtidos para os quatro produtos estudados (uva, cebola liofilizada em pó e fatia, morango liofilizado em pó e compota de pêssego) humidificados a diferentes humidades relativas antes e após o "annealing".

Duma análise global dos termogramas obtidos verifica-se que o comportamento obtido para as amostras a diferentes humidades relativas é similar ao já obtido para soluções de carboidratos ou proteínas puros; as amostras humidificadas a humidades relativas inferiores a 76% apresentam apenas uma transição vítrea cuja temperatura diminui com o conteúdo de humidade; as amostras humidificadas em atmosferas de humidades relativas superiores a 76% apresentam para além de uma transição vítrea, um pico endotérmico de fusão e por vezes um pico exotérmico de devitrificação. O comportamento térmico obtido para as diferentes amostras será detalhado nos parágrafos seguintes.

4.3.1 Comportamento térmico das amostras que não sofreram "annealing"

As Figuras 4.1 a 4.10 mostram conjuntos típicos de termogramas obtidos para os produtos estudados; nestas figuras foram reunidos diferentes termogramas obtidos com amostras equilibradas a diferentes actividades de água.

Verifica-se que para as amostras humidificadas a uma actividade da água igual ou inferior a 0.76 não há formação de gelo e que o valor da temperatura de transição vítrea, T_g , diminui com o aumento do conteúdo de humidade da amostra. Para algumas amostras, em particular para a uva humidificada a 33, 44, 53 e 76% de humidade relativa (Figuras 28, 29, 30 e 32 do Apêndice B) observa-se, por vezes, uma pequena endotérmica no fim da transição vítrea; segundo Roos e Karel (1991c) tal deve-se a uma relaxação térmica da amostra.

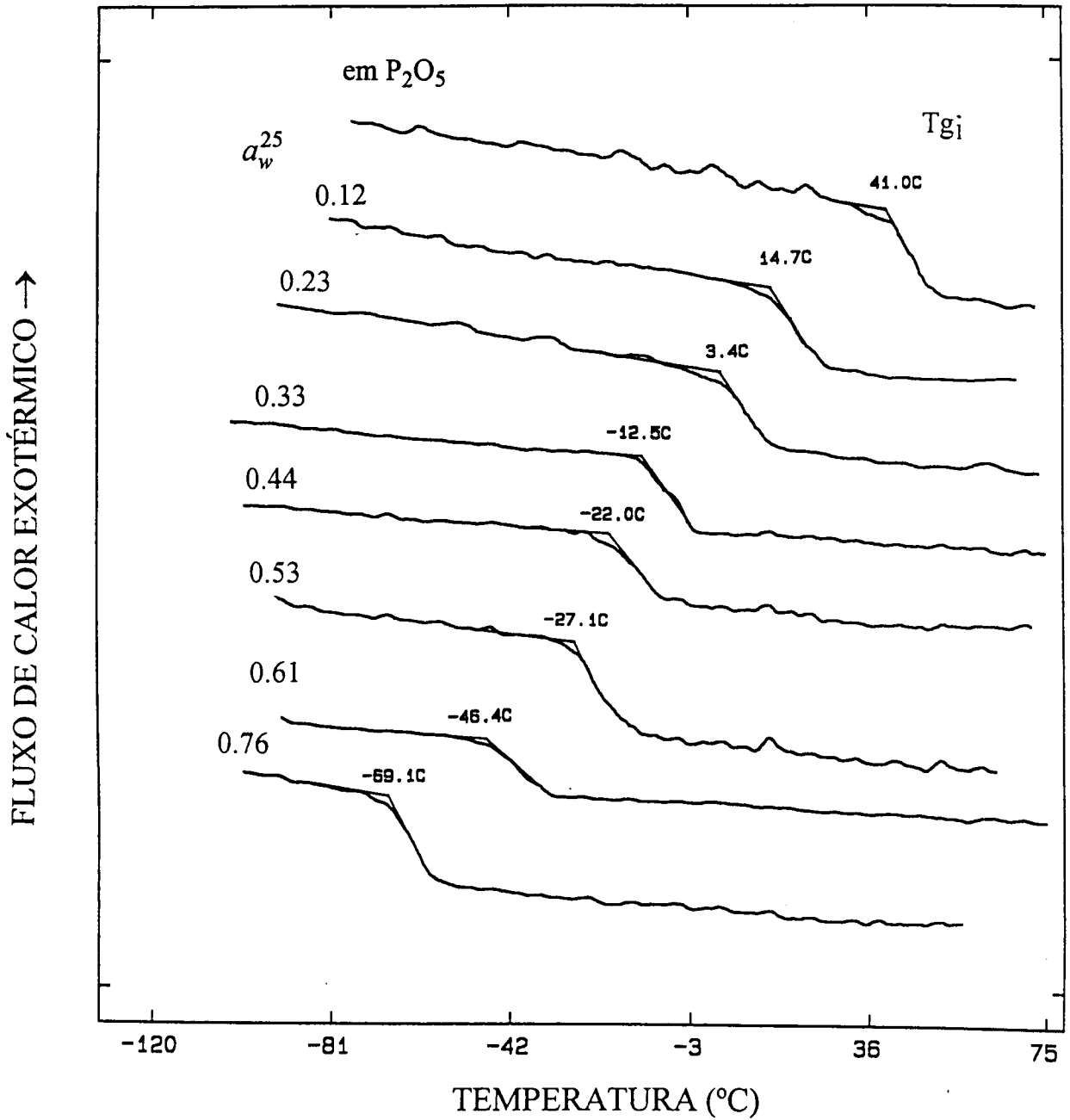


Figura 4.1 - Comportamento térmico de cebola liofilizada em pó e humidificada em atmosferas de humidade relativa entre 12% e 76%.

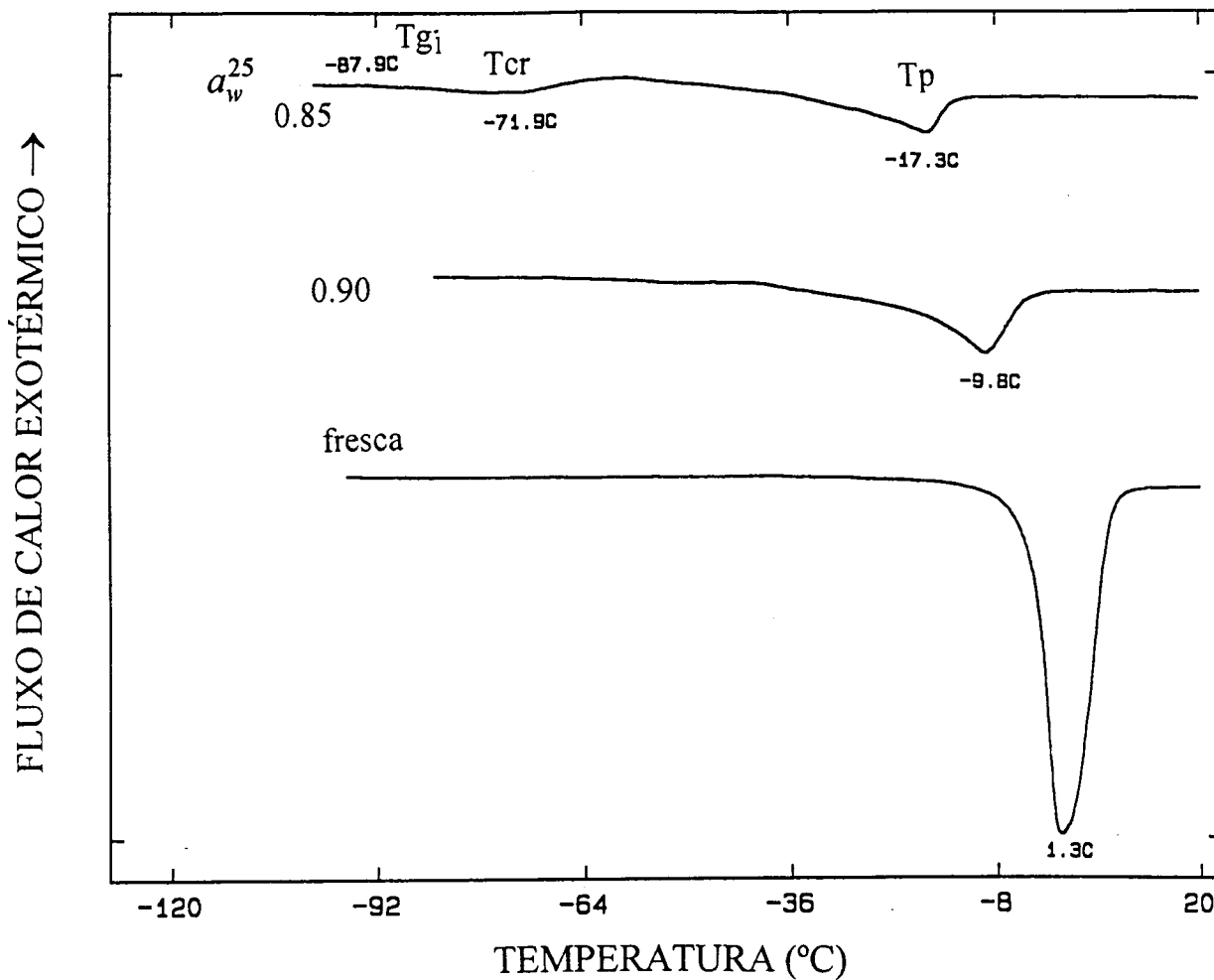


Figura 4.2 - Comportamento térmico de cebola fresca e liofilizada em pó humidificada em atmosferas de humidade relativa 85% e 90%

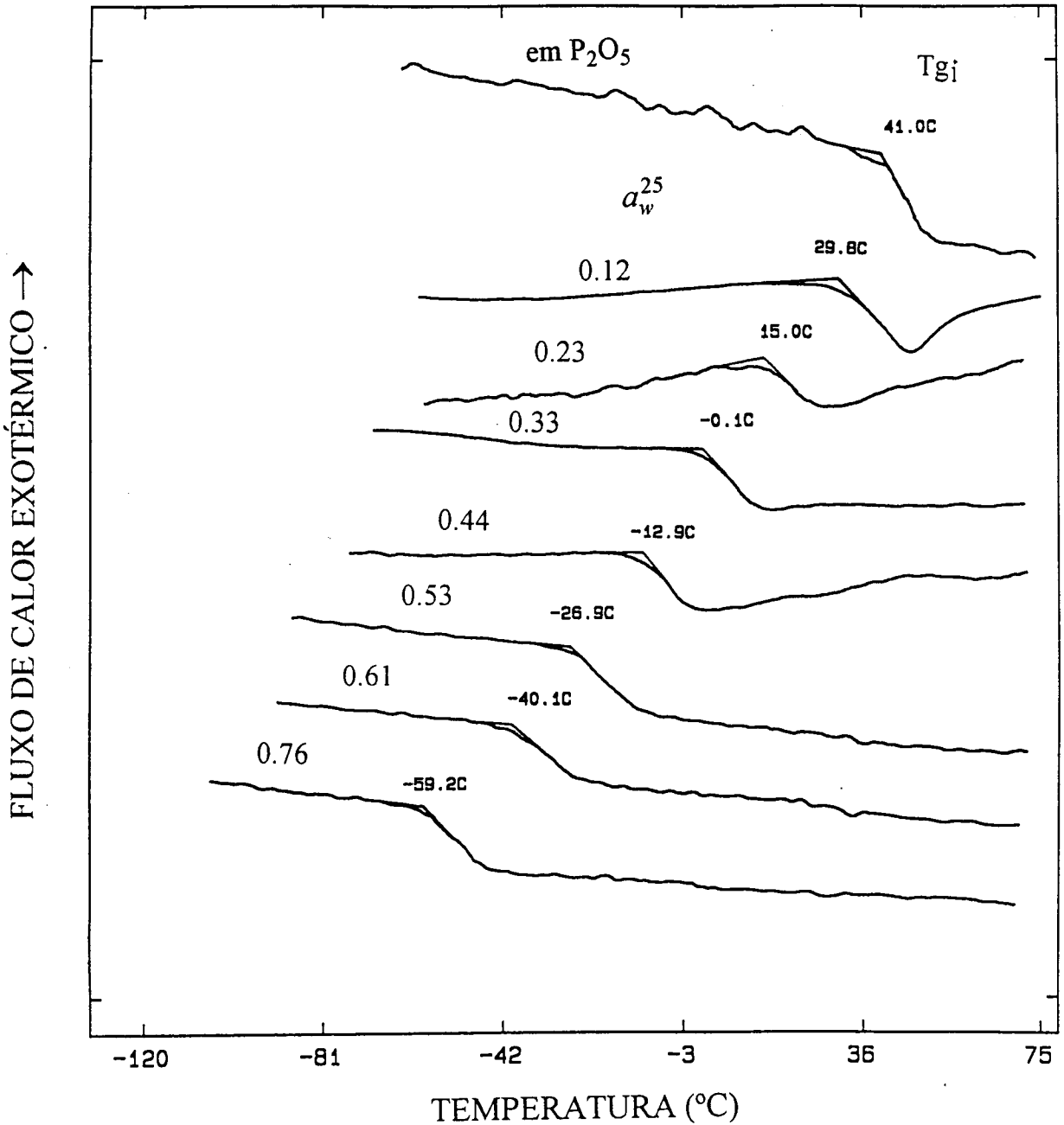


Figura 4.3 - Comportamento térmico de cebola liofilizada em fatia e humidificada em atmosferas de humidade relativa entre 12% e 76%.

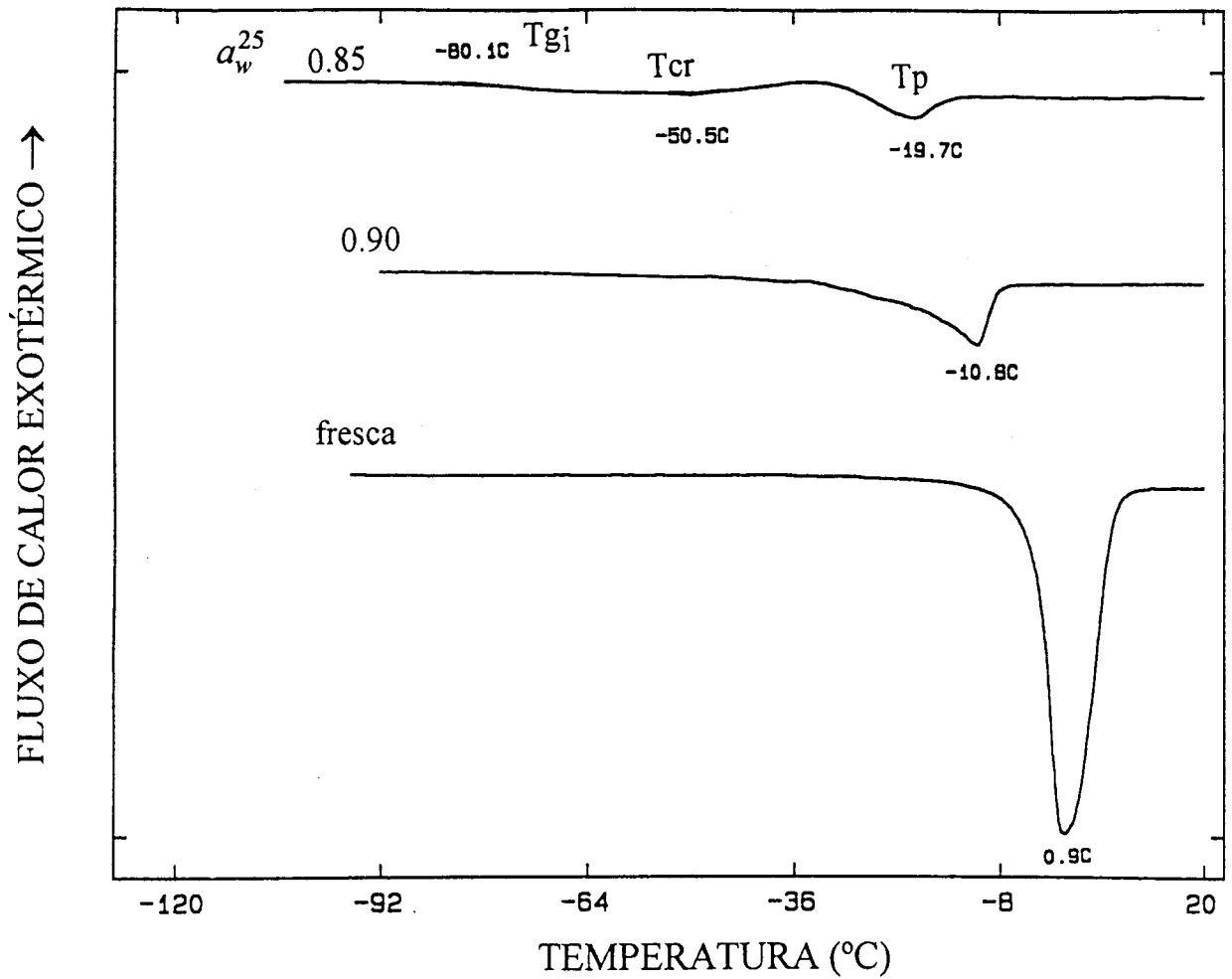


Figura 4.4 - Comportamento térmico de cebola fresca e liofilizada em fatia humidificada em atmosferas de humidade relativa 85% e 90%.

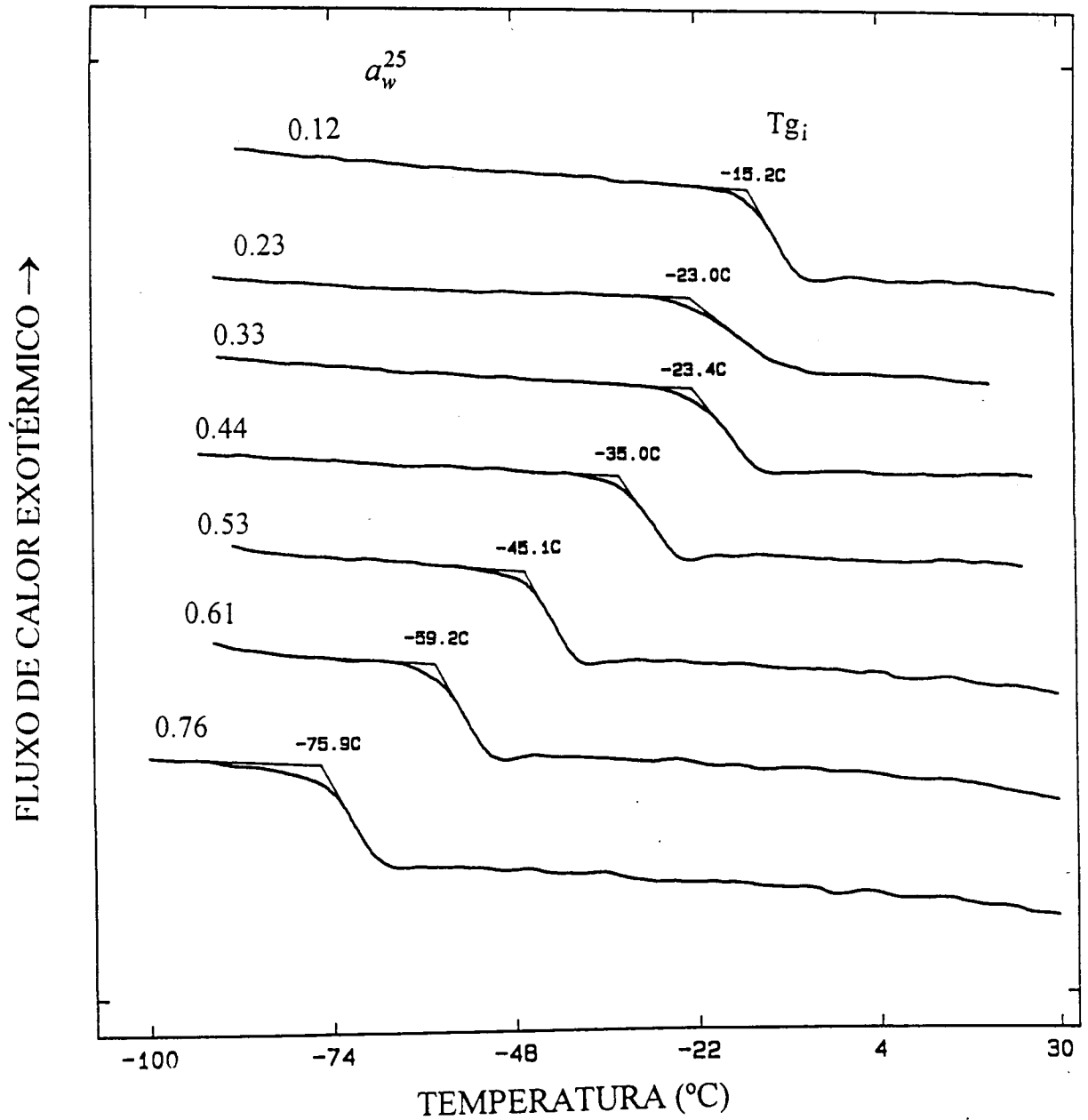


Figura 4.5 - Comportamento térmico de uva humidificada em atmosferas de humidade relativa entre 12% e 76%.

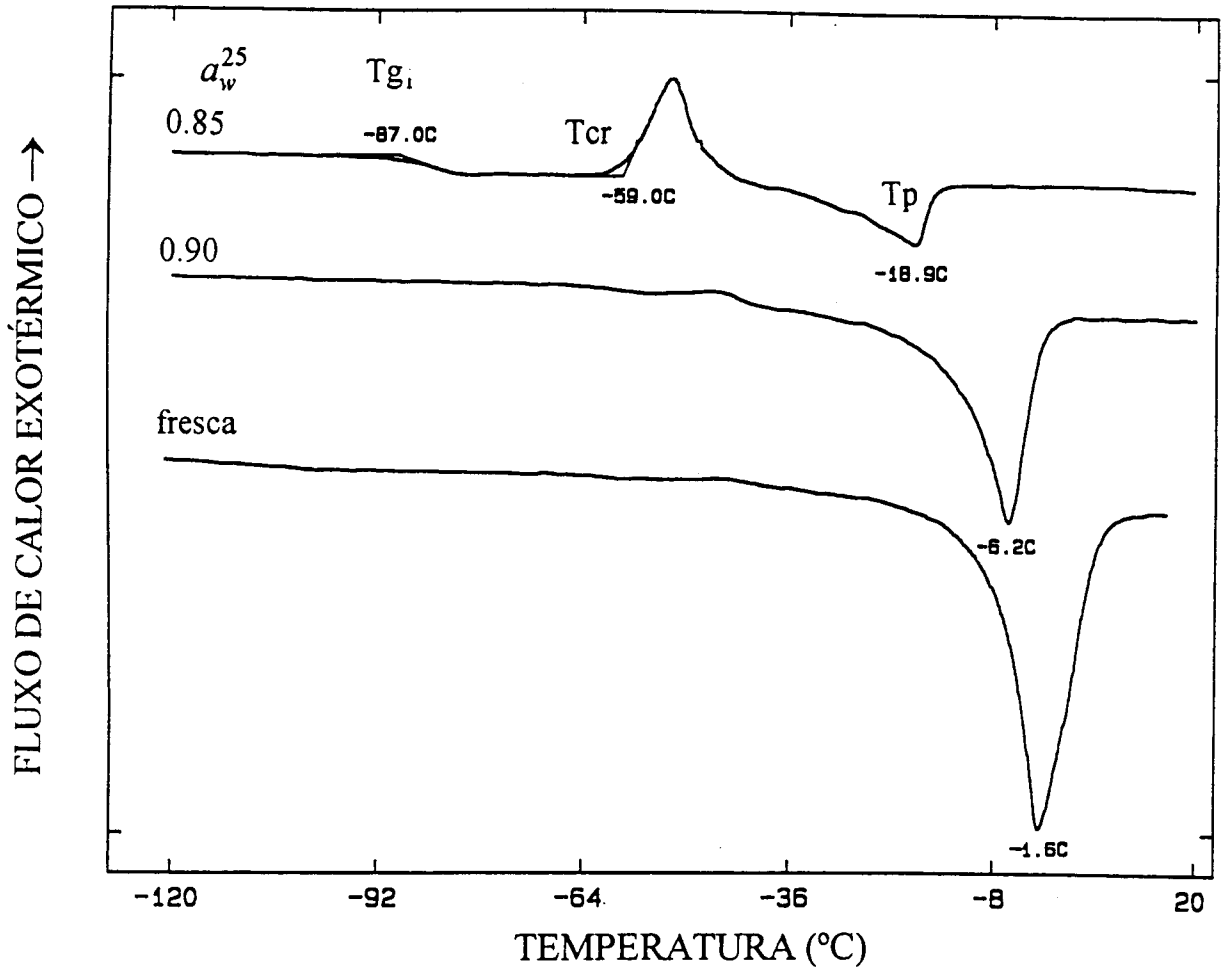


Figura 4.6 - Comportamento térmico de uva fresca e humidificada em atmosferas de humidade relativa 85% e 90%.

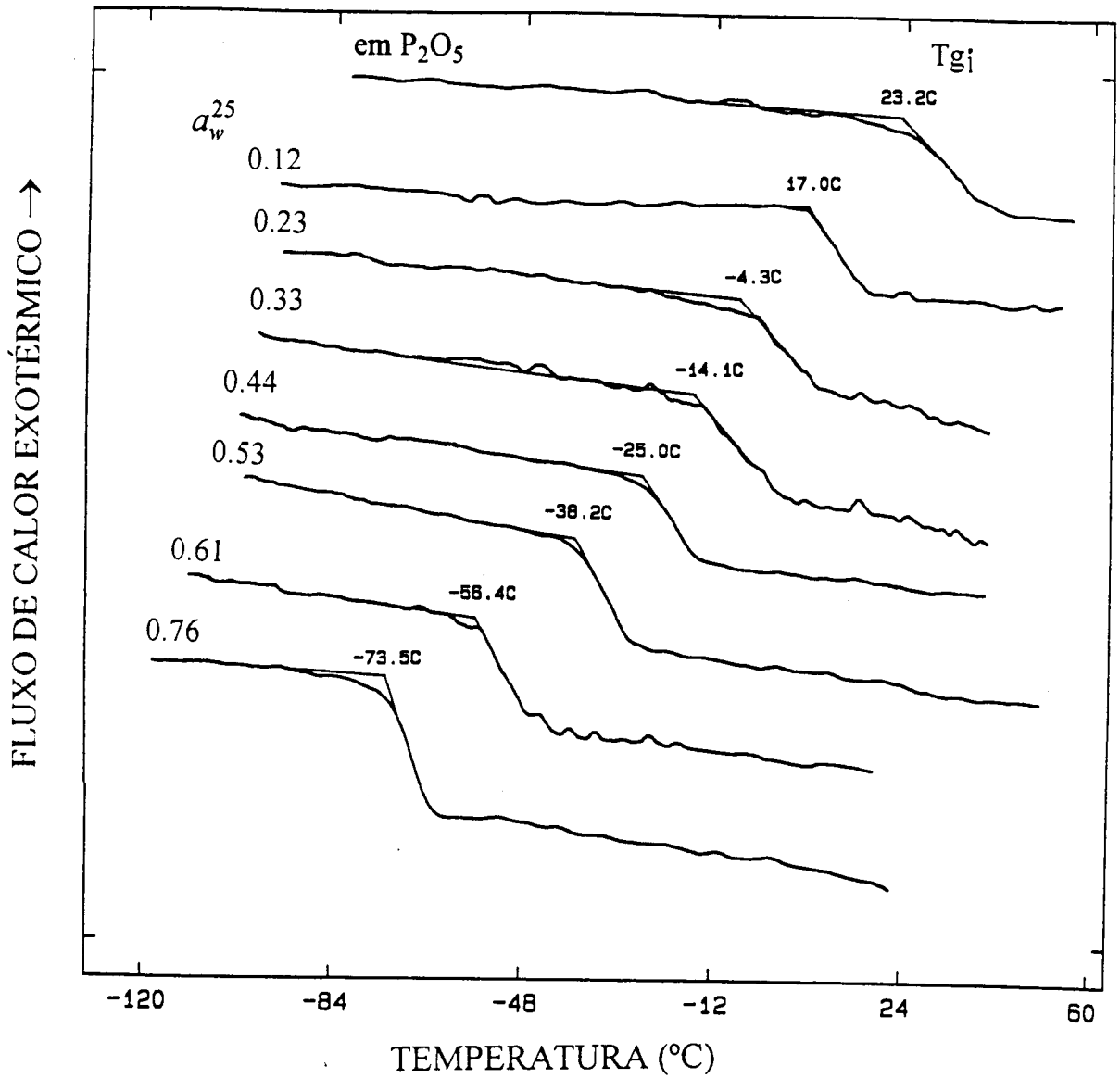


Figura 4.7 - Comportamento térmico de morango liofilizado em pó e humidificado em atmosferas de humidade relativa entre 12% e 76%.

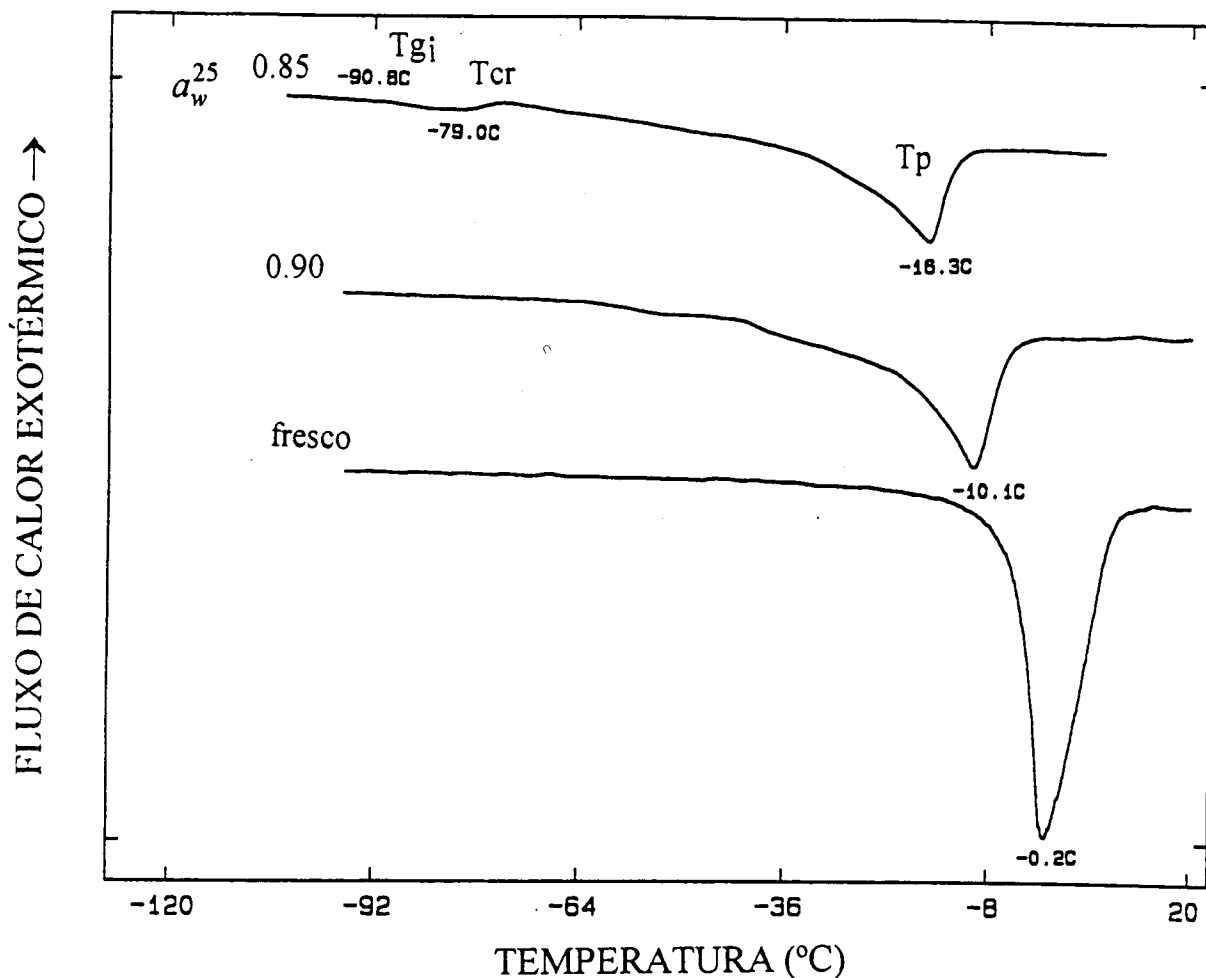


Figura 4.8 - Comportamento térmico de morango fresco e liofilizado em pó humidificado em atmosferas de humidade relativa 85% e 90%.

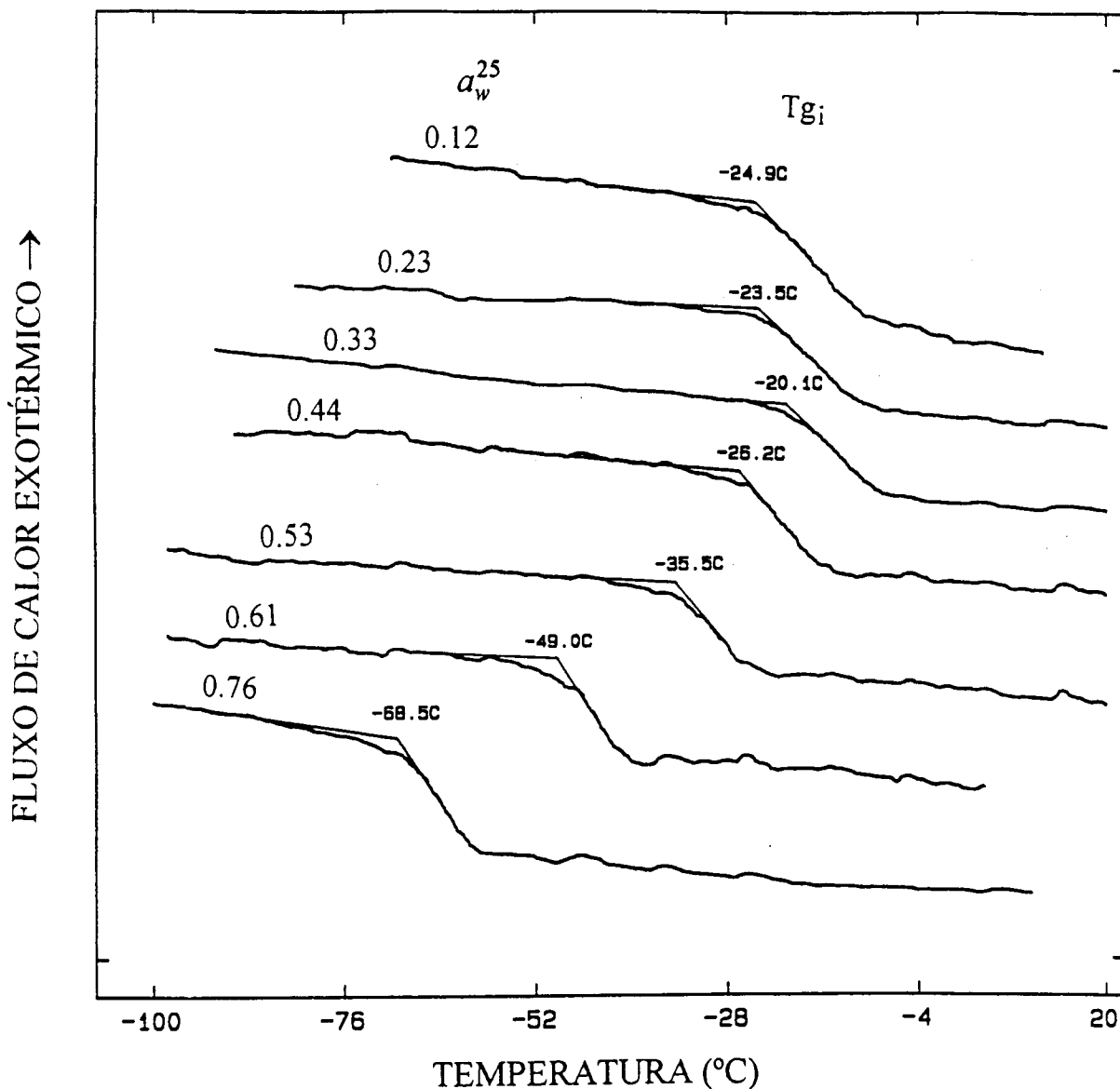


Figura 4.9 - Comportamento térmico de compota de pêsego humidificada em atmosferas de humidade relativa entre 12% e 76%.

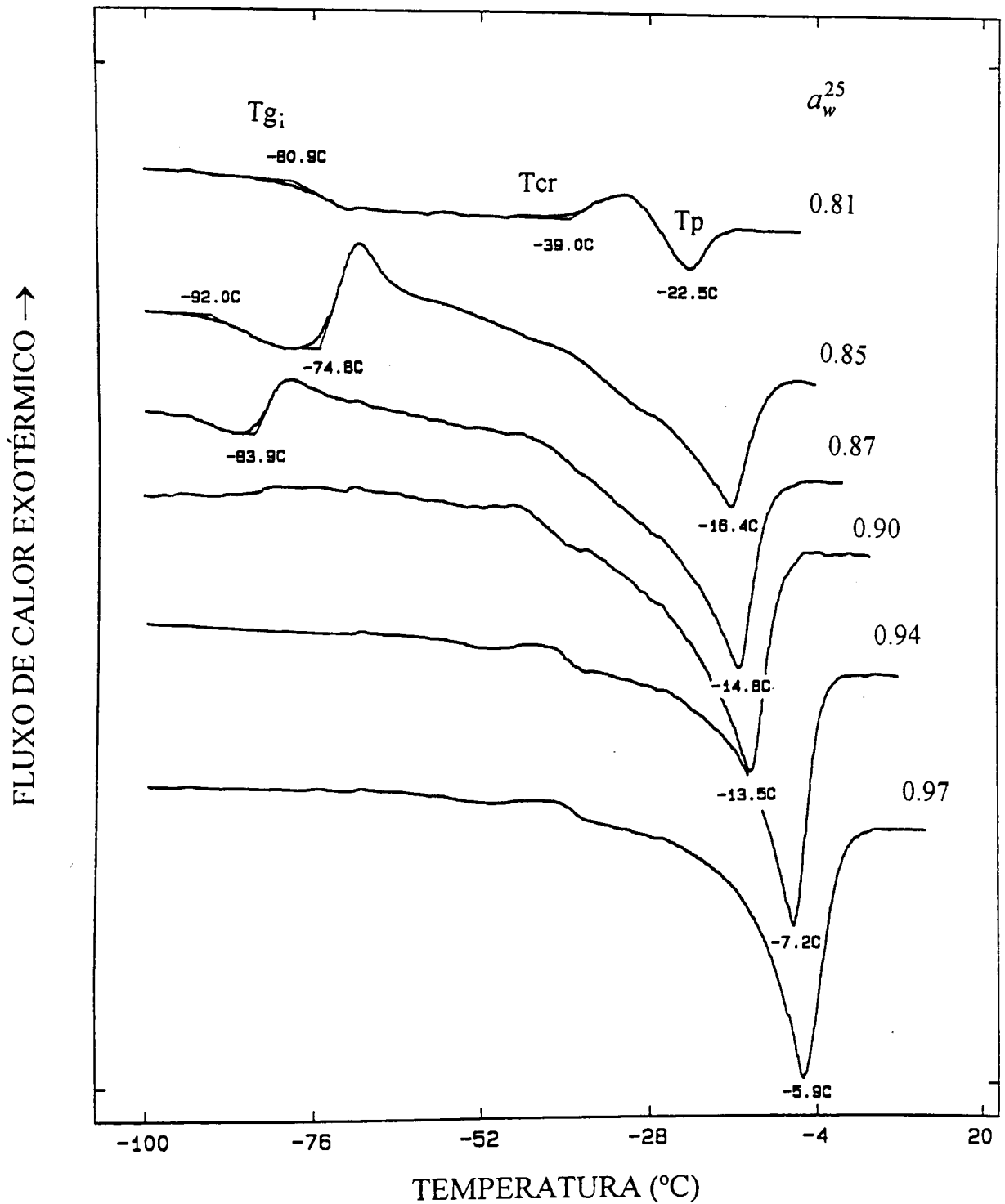


Figura 4.10 - Comportamento térmico de compota de pêsego humidificada em atmosferas de humidade relativa entre 81% e 97%.

As temperaturas de transição vítrea inicial e final (T_{g_i} e T_{g_f}) das diferentes amostras estão apresentadas nas Tabelas 4.1 a 4.3. Os valores indicados são uma média dos valores correspondentes aos cinco termogramas obtidos em cada caso e são acompanhados do desvio padrão.

Tabela 4.1 - Temperaturas de transição vítrea (T_{g_i} e T_{g_f}) de cebola liofilizada (em pó e em fatias) humidificada para diferentes actividades da água.

Actividade da água	Temperatura de Transição Vítrea (°C)			
	Pó		Fatias	
	Início(T_{g_i})	Fim (T_{g_f})	Início(T_{g_i})	Fim (T_{g_f})
seca	40.5 ± 3.9	49.9 ± 4.1	40.5 ± 3.9	49.9 ± 4.1
0.12	15.0 ± 2.3	26.5 ± 2.7	30.8 ± 1.1	46.8 ± 1.1
0.23	2.8 ± 3.1	15.3 ± 3.4	14.8 ± 2.0	25.0 ± 2.1
0.33	-11.0 ± 4.7	-1.5 ± 4.5	-1.5 ± 1.4	10.8 ± 1.3
0.44	-21.1 ± 2.9	-8.7 ± 1.4	-12.0 ± 0.9	-0.5 ± 1.0
0.53	-26.1 ± 0.6	-15.4 ± 2.3	-26.5 ± 1.3	-13.4 ± 0.4
0.61	-46.6 ± 0.5	-34.7 ± 1.1	-40.0 ± 5.0	-23.9 ± 4.8
0.76	-68.8 ± 0.5	-57.6 ± 1.4	-59.3 ± 4.6	-45.9 ± 4.9
0.85	-87.5 ± 4.9	-78.0 ± 4.5	-83.9 ± 4.0	-69.5 ± 4.5

Tabela 4.2 - Temperaturas de transição vítrea (T_{g_i} e T_{g_f}) de uva e morango liofilizado para diferentes actividades da água.

Actividade da água	Temperatura de Transição Vítrea (°C)			
	Uva		Morango	
	Início(T_{g_i})	Fim (T_{g_f})	Início(T_{g_i})	Fim (T_{g_f})
seco	-	-	24.5 ± 3.5	41.7 ± 4.2
0.12	-15.8 ± 1.4	-7.0 ± 1.8	17.3 ± 3.0	26.9 ± 3.5
0.23	-22.3 ± 3.9	-9.0 ± 1.9	-4.1 ± 0.9	4.3 ± 0.7
0.33	-22.6 ± 2.8	-14.8 ± 2.6	-11.5 ± 2.1	0.0 ± 1.9
0.44	-35.2 ± 1.0	-26.4 ± 1.3	-24.7 ± 0.7	-14.7 ± 0.4
0.53	-44.5 ± 1.2	-37.1 ± 1.9	-38.3 ± 0.8	-26.8 ± 0.3
0.61	-59.3 ± 0.6	-51.7 ± 0.5	-56.0 ± 1.0	-46.9 ± 0.5
0.76	-75.5 ± 0.7	-67.7 ± 0.9	-73.6 ± 0.8	-64.7 ± 0.5
0.85	-86.3 ± 0.8	-80.9 ± 0.4	-90.8 ± 0.5	-83.0 ± 0.4

Tabela 4.3 - Temperaturas de transição vítrea (T_{g_i} e T_{g_f}) de compota de pêssego ZUEGG para diferentes actividades da água.

Actividade da água	Temperatura de Transição Vítrea (°C)	
	Compota	
	Início(T_{g_i})	Fim (T_{g_f})
0.12	-24.4 ± 0.9	-10.6 ± 0.9
0.23	-23.5 ± 0.3	-10.7 ± 0.9
0.33	-20.1 ± 0.9	-7.5 ± 1.5
0.44	-26.2 ± 0.3	-15.8 ± 0.1
0.53	-35.1 ± 0.1	-24.6 ± 0.4
0.61	-49.0 ± 0.5	-41.0 ± 0.2
0.76	-68.5 ± 0.3	-60.0 ± 0.2
0.81	-81.0 ± 0.1	-69.7 ± 0.3
0.85	-91.5 ± 1.4	-81.4 ± 1.0

As amostras equilibradas em atmosferas com humidade relativa superior a 81% apresentam todas um pico de fusão do gelo, sendo também observável um pico exotérmico, após a transição vítrea e antes da endotérmica de fusão, correspondente à devitrificação. Esta exotérmica é devida à cristalização de água que ficou imobilizada na matriz sólida amorfa na sequência de um processo rápido de arrefecimento.

Para as amostras de uva humidificadas em atmosferas de 85% de humidade relativa (Fig. 4.11) verificou-se que o calor de cristalização, ΔH_c , é aproximadamente igual, em valor absoluto, ao calor de fusão, ΔH_m , o que significa que após o arrefecimento a -120°C toda a água existente no produto se encontrava no estado amorfo. Com o reaquecimento, essa água cristalizou e, em seguida, fundiu.

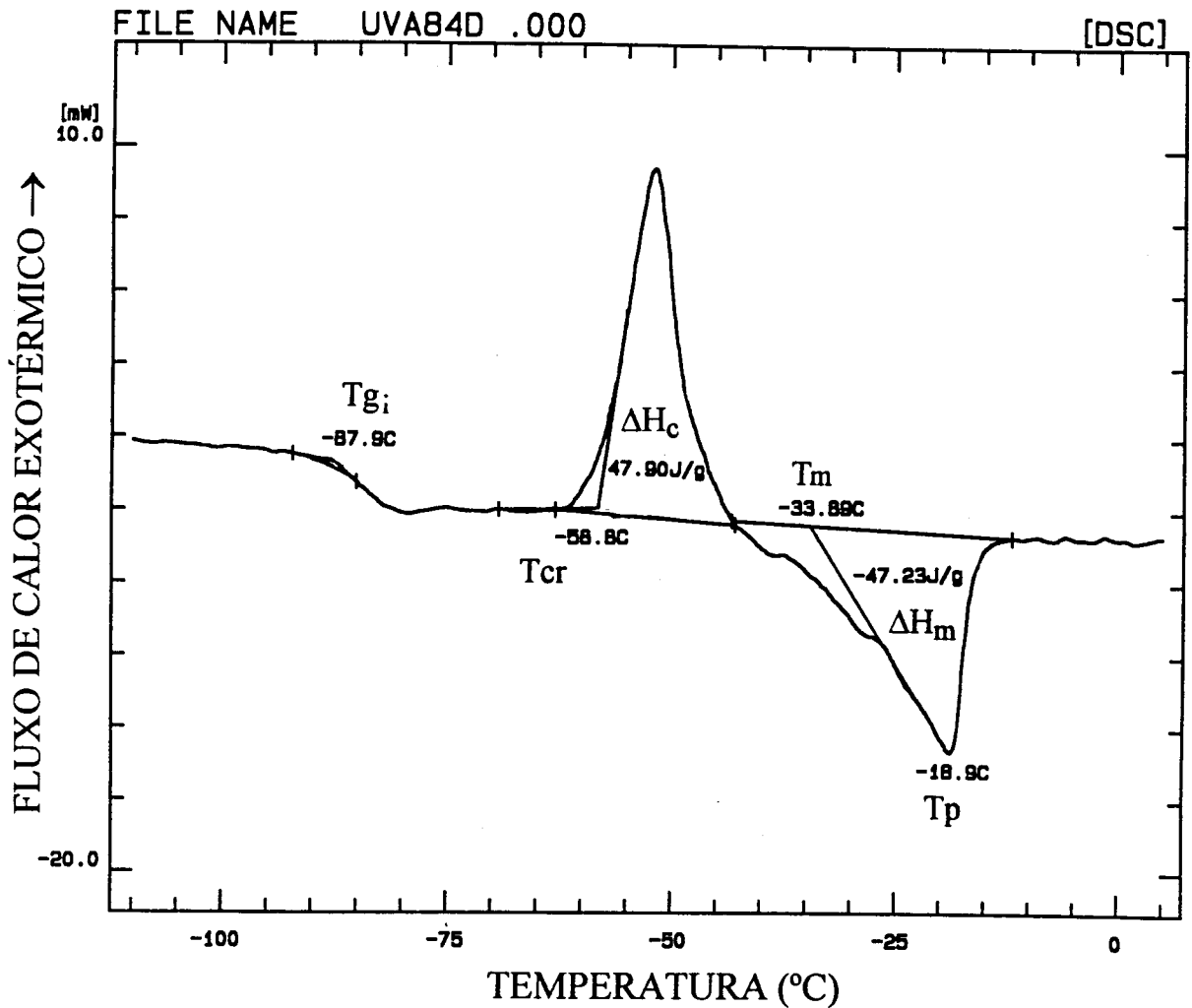


Figura 4.11 - Termograma obtido para a uva humidificada numa atmosfera de 85% de humidade relativa.

À medida que o conteúdo de humidade das amostras aumenta, a sua "viscosidade" é menor, as moléculas de água tem uma maior mobilidade, não sendo a velocidade de arrefecimento suficientemente rápida para impedir a cristalização parcial durante o processo de arrefecimento; assim, durante o reaquecimento verifica-se uma transição vítrea a temperaturas superiores às esperadas, comportamento similar ao das amostras que já sofreram um "annealing" e pela mesma razão a cristalização (devitrificação) quando visível é menor, como se pode ver pelas Figuras 4.2, 4.4, 4.6, 4.8 e 4.10.

Assim, as amostras com um conteúdo de humidade elevado conduzem a uma primeira estimativa de T_g' (temperatura de transição vítrea correspondente a uma concentração mínima de água na matriz sólida amorfa ou, inversamente, à máxima concentração de soluto na fase amorfa) e de T_m' (respectiva temperatura de fusão da matriz cristalina).

4.3.2 Comportamento térmico das amostras que sofreram "annealing"

Segundo Ablett et al. (1992) as condições ótimas de "annealing" são obtidas quando a amostra é mantida a T_g' por um considerável período de tempo, permitindo a formação da máxima quantidade de gelo e, conseqüentemente, levando a que a matriz amorfa atinja uma concentração de sólidos máxima, a que lhe corresponde um conteúdo de humidade Xg' .

No entanto, como o valor exacto da temperatura T_g' é difícil de determinar e não é possível, no calorímetro utilizado, obter um estágio a uma temperatura negativa fixa por um longo período de tempo, utilizaram-se temperaturas de "annealing", T_a , entre T_g' e T_m' ($-52 \pm 2^\circ\text{C}$ para a cebola, $-50 \pm 2^\circ\text{C}$ para a uva e morango e $-55 \pm 2^\circ\text{C}$ para a compota de pêsego). Como já foi dito no §4.3.1 os valores de T_g e T_m das amostras com um conteúdo de humidade elevado dão uma primeira estimativa de T_g' e T_m' . Perante os resultados obtidos após o "annealing" poderá haver a necessidade de uma correcção na T_a .

Como à partida o tempo necessário à completa devitrificação não é conhecido, o tempo de "annealing" foi gradualmente aumentado até não serem observáveis variações nos valores de T_g' , T_m' e ΔH_m (Figura 4.12).

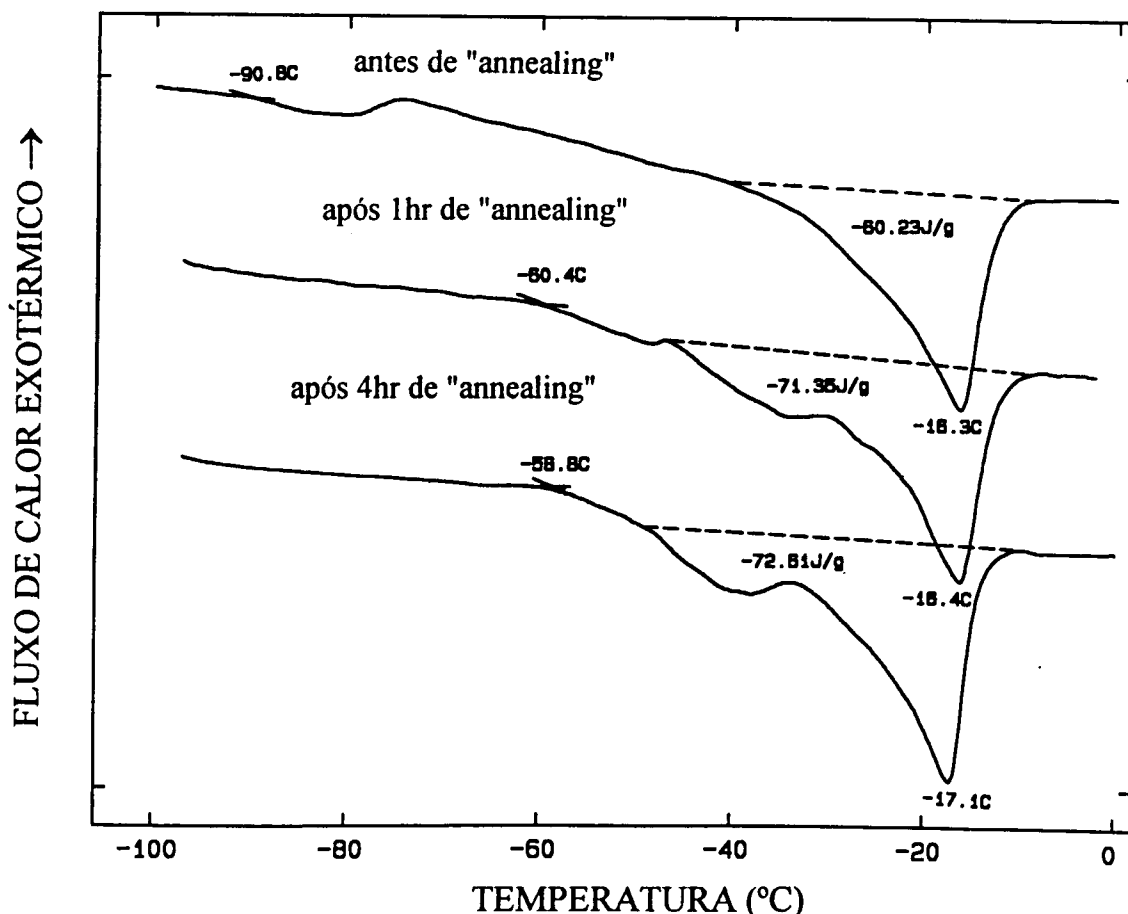


Figura 4.12 - Comportamento térmico de morango liofilizado em pó, humidificado numa atmosfera de 85% de humidade relativa antes e após 1hr e 4hr de "annealing".

O "annealing" isotérmico levou a um aumento dos valores de T_g , à eliminação da exotérmica de devitrificação, ao decréscimo da temperatura de fusão, T_m , e ao aumento da endotérmica de fusão, ΔH_m .

A cristalização por devitrificação da água nas amostras de a_w mais baixa foi mais demorada; as amostras de compota de pêssego com $a_w = 0.81$ estiveram cerca de 5 hr à temperatura de "annealing" para serem maximamente concentradas; tal facto é devido à pouca mobilidade que as moléculas de água têm na amostra. À medida que o conteúdo de humidade aumenta, as moléculas de água têm maior mobilidade sendo mais rápido o processo de devitrificação.

A Figura 4.13 apresenta o comportamento térmico da uva humidificada a 85% de humidade relativa após o "annealing". A Figura 4.14 apresenta, em maior escala, o comportamento térmico da mesma amostra entre -70 e -30°C . A primeira variação no declive da linha de base, à temperatura de -56.9°C , é devida à transição vítrea correspondente à matriz amorfa em que o soluto está maximamente concentrado (T_g'). A segunda variação, à temperatura -48.8°C , corresponde à temperatura de fusão do gelo existente na amostra (T_m'). Em várias publicações, Levine e Slade (Levine e Slade, 1986, 1988a,b, Slade e Levine, 1988, 1991) interpretam esta segunda variação como o fim da transição vítrea. Contudo, Le Meste e Simatos (1980) verificaram por ESR Ressonância de 'Spin' Electrónico que esta segunda transição é devida ao início da fusão do gelo. Assim, vários autores (Izzard et al., 1991; Roos e Karel, 1991a, b; Ablett et al., 1992; Reid et al., 1994) põem em questão a interpretação de Levine e Slade.

A pequena endotérmica observada antes do pico de fusão é denominada pré-fusão ("antemelting") (Luyet e Rasmussen, 1968; Rasmussen e Luyet, 1969; Couach et al., 1977; Mackenzie, 1974; Moreira e Simatos, 1977) e tem sido observada durante as transições de fase de produtos biológicos. Este fenómeno tem sido fonte de intenso debate: Rasmussen e Luyet (1969) e mais tarde MacKenzie (1974) sugerem que tal fenómeno é devido à formação de camadas moleculares líquidas na superfície dos cristais; Moreira e Simatos (1977) admitem que o "antemelting" é devido à fusão de cristais mais pequenos de gelo os quais apareceram durante a devitrificação. Couach et al. (1977), usando métodos de difracção de raios X e de ressonância paramagnética electrónica confirmaram a hipótese que durante o "antemelting" há uma fusão inicial das estruturas cristalinas do gelo, causando uma diluição nos veios intersticiais da substância.

No entanto, até agora nenhuma resposta conclusiva foi dada acerca de o "antemelting" ser ou não uma fusão de eutético ou fusão de uma certa mistura com uma entalpia de fusão menor que a do gelo.

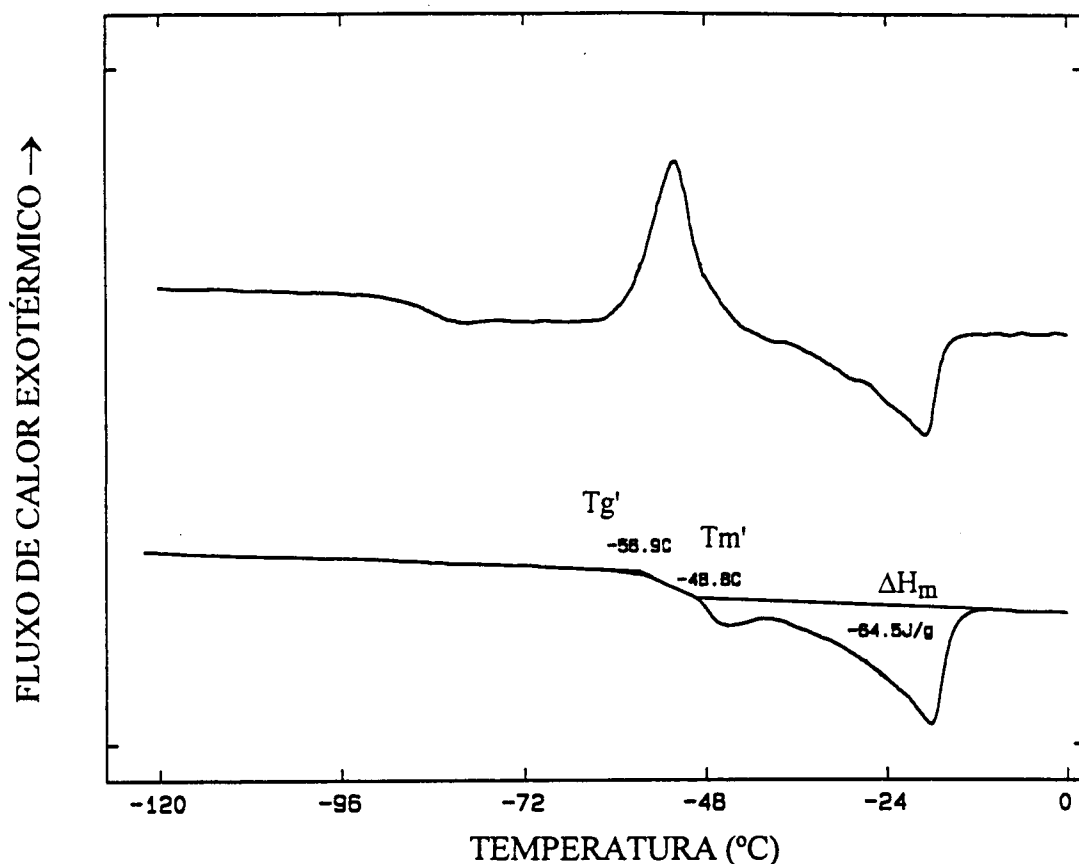


Figura 4.13 - Comportamento térmico de uva humidificada numa atmosfera de 85% de humidade relativa após 4hr de annealing.

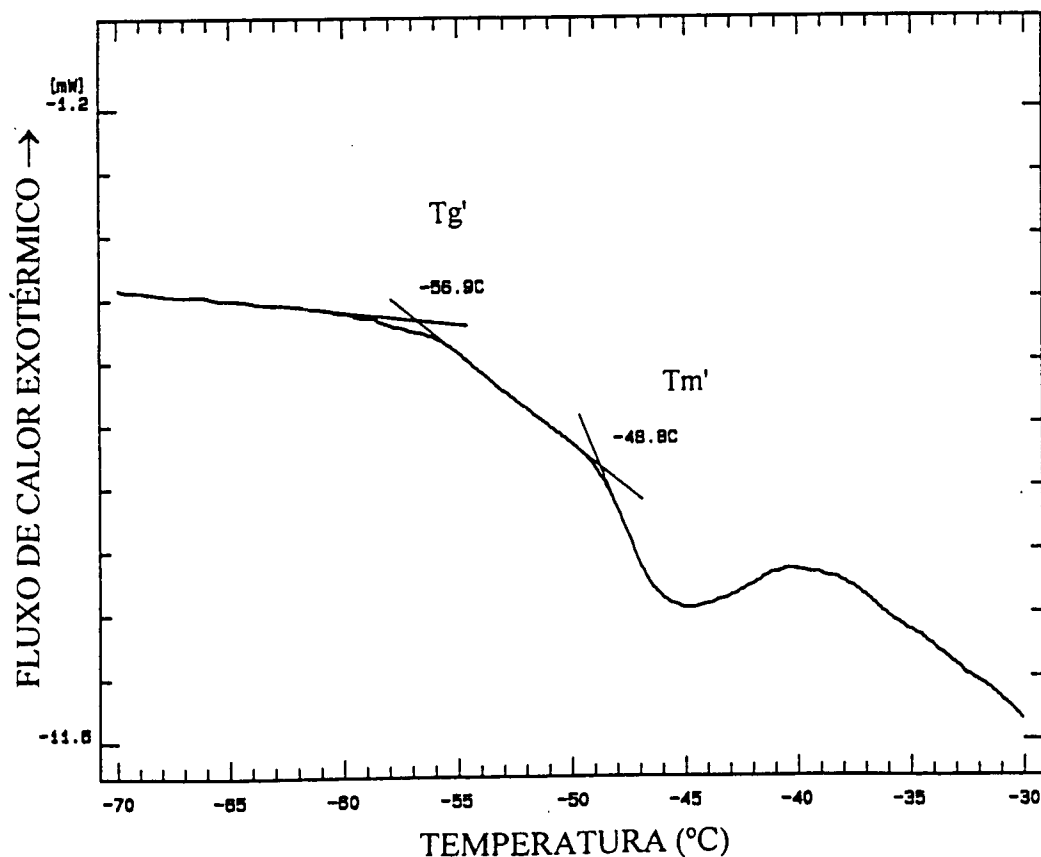


Figura 4.14 - Comportamento térmico de uva humidificada numa atmosfera de 85% de humidade relativa após 4hr de annealing (gama de T_g' e T_m').

Os valores obtidos de temperaturas de cristalização (ou devitrificação) (T_{cr}), início e pico de fusão (T_m e T_p), e entalpia de fusão (ΔH_m), encontram-se nas Tabelas 4.4 a 4.8. Os valores indicados ($X \pm Y$) são uma média de cinco determinações distintas acompanhada do respectivo desvio padrão.

Tabela 4.4 - Temperaturas de início de cristalização, início e pico de fusão e entalpia de fusão da cebola em pó para diferentes actividades da água.

Cebola (pó)				
a_w	T_{cr} (°C)	T_m (°C)	T_p (°C)	ΔH_m (J/g)
0.85	-71.9 ± 1.2	-30.8 ± 0.2	-18.8 ± 0.7	-61 ± 2
0.90	-	-20.2 ± 0.2	-10.7 ± 0.5	-110 ± 3
fresca	-	-4.3 ± 0.3	1.3 ± 0.4	-288 ± 6

Tabela 4.5 - Temperaturas de início de cristalização, início e pico de fusão e entalpia de fusão da cebola em fatias para diferentes actividades da água.

Cebola (fatias)				
a_w	T_{cr} (°C)	T_m (°C)	T_p (°C)	ΔH_m (J/g)
0.85	-47.1 ± 1.0	-27.5 ± 0.8^a	-20.5 ± 0.5	-35.4 ± 1
0.90	-	-20.6 ± 0.5	-10.8 ± 0.2	-67.4 ± 2
fresca	-	-4.3 ± 0.3	1.3 ± 0.2	288 ± 6

a) valor afectado pela exotérmica de cristalização

Tabela 4.6 - Temperaturas de início de cristalização, início e pico de fusão e entalpia de fusão da uva para diferentes actividades da água.

Uva				
a_w	T_{cr} (°C)	T_m (°C)	T_p (°C)	ΔH_m (J/g)
0.85	-58.8 ± 1.5	-35.5 ± 0.8	-18.1 ± 0.5	-65 ± 2
0.90	-	-13.7 ± 0.5	-10.8 ± 0.4	-130 ± 3
fresca	-	-10.5 ± 0.2	-2.2 ± 0.2	-197 ± 5

Tabela 4.7 - Temperaturas de início de cristalização, início e pico de fusão e entalpia de fusão do morango para diferentes actividades da água.

Morango				
a_w	T _{cr} (°C)	T _m (°C)	T _p (°C)	ΔH_m (J/g)
0.85	-79.1 ± 1.8	-28.0 ± 0.5	-17.2 ± 0.4	-73 ± 2
0.90	-	-19.8 ± 0.6	-10.1 ± 0.4	-113 ± 3
fresco	-	-4.4 ± 0.3	-0.2 ± 0.3	-265 ± 7

Tabela 4.8 - Temperaturas de início de cristalização, início e pico de fusão e entalpia de fusão da compota de pêsego para diferentes actividades da água.

Compota de Pêssego				
a_w	T _{cr} (°C)	T _m (°C)	T _p (°C)	ΔH_m (J/g)
0.81	-38.8 ± 1.2	-28.0 ± 0.1 ^{a)}	-22.5 ± 0.2	-21 ± 1
0.85	-74.8 ± 1.3	-30.4 ± 1.5	-16.4 ± 0.5	-52 ± 3
0.87	-85.0 ± 1.0	-29.7 ± 0.9	-14.8 ± 0.1	-55 ± 3
0.90	-	-24.3 ± 0.9	-13.5 ± 0.1	-78 ± 2
0.93	-	-15.8 ± 0.5	-7.2 ± 0.1	-108 ± 5
0.97	-	-14.3 ± 0.3	-5.9 ± 0.2	-128 ± 7

a) valor afectado pela exotérmica de cristalização

4.3.3 Variação da temperatura de início de transição vítrea com a actividade da água

Para algumas soluções de carboidratos foi verificada uma dependência aproximadamente linear entre a temperatura de início de transição vítrea, T_{gi}, e a correspondente actividade da água, a_w (Roos, 1987; Roos e Karel, 1991a). Esta mesma relação foi encontrada para os produtos alimentares estudados. Para determinadas gamas de actividades da água constatou-se um certo grau de linearidade da temperatura inicial de transição vítrea, T_{gi}, com a actividade da água, como pode ser apreciado na Figura 4.15. Os parâmetros da regressão linear (m, n) da equação 4.1 são apresentados na Tabela 4.9.

$$T_{gi} = m a_w + n \quad (4.1)$$

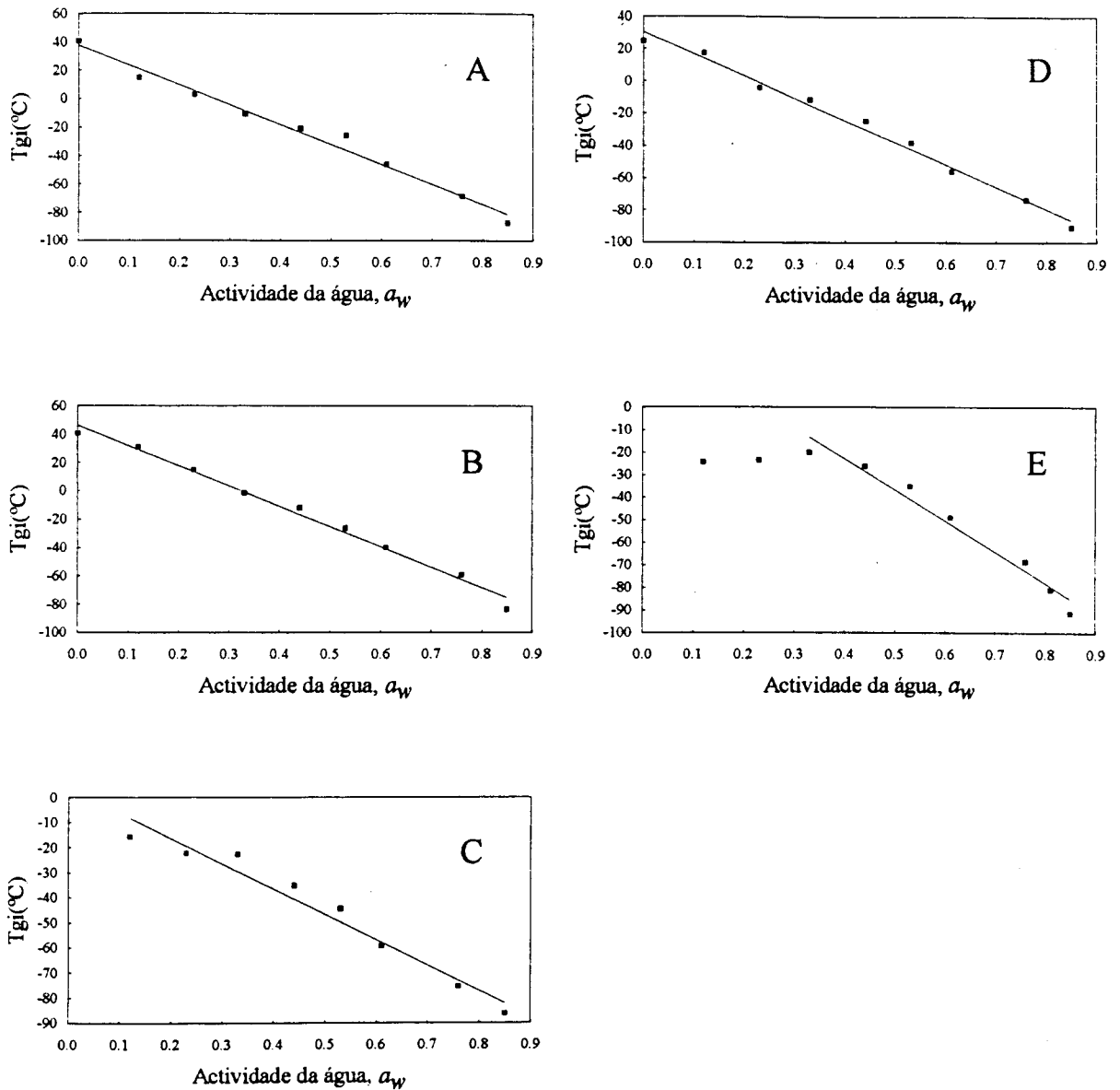


Figura 4.15 - Variação da temperatura de início de transição vítrea, T_{gi} , com a actividade da água, a_w , para: A - cebola liofilizada em pó; B - cebola liofilizada em fatias; C - uva; D - morango liofilizado em pó; E - compota de pêssego

Tabela 4.9 - Parâmetros da equação 4.1 para os quatro produtos estudados.

Produto	m	n	r	gama de α_w
Cebola em pó	-139.9	37.6	0.992	0-0.85
Cebola em fatia	-143.5	46.5	0.994	0-0.85
Uva	-101.1	3.73	0.979	0.12-0.85
Morango em pó	-137.4	30.5	0.995	0-0.85
Compota de pêssego	-138.7	32.8	0.983	0.33-0.85

De acordo com estes resultados a determinação de α_w poderá ser usada como método indirecto para estimar a temperatura de início de transição vítrea, T_{g_i} , do produto, permitindo assim a definição de condições adequadas para o processamento e armazenagem destes produtos.

Esta relação não é verificada para a compota de pêssego, na zona de menor actividade da água. De acordo com a Figura 2.21 do Capítulo 2, nesta zona o conteúdo de água da amostra mantém-se aproximadamente constante, assim, não é de estranhar que não haja uma variação na temperatura de transição vítrea.

4.3.4 Determinação do mínimo conteúdo de água não congelada, $X_{g'}$

A quantidade de água que permanece na matriz amorfa, vulgarmente designada por água "não-congelada", diminui com o "annealing". Assim, ao fim do tempo de "annealing" necessário para máxima concentração do soluto na matriz amorfa, a entalpia de fusão obtida corresponde à máxima quantidade de água que pode ser congelável (água que cristalizou).

Para as amostras frescas e parcialmente desidratadas verifica-se que a entalpia de fusão diminui à medida que o conteúdo de humidade diminui e que esta dependência pode ser considerada linear (Equação 4.2, Figura 4.16).

$$\Delta H_m = a X + b \quad (4.2)$$

Na Tabela 4.10 encontram-se os parâmetros da equação 4.2 para os quatro produtos estudados.

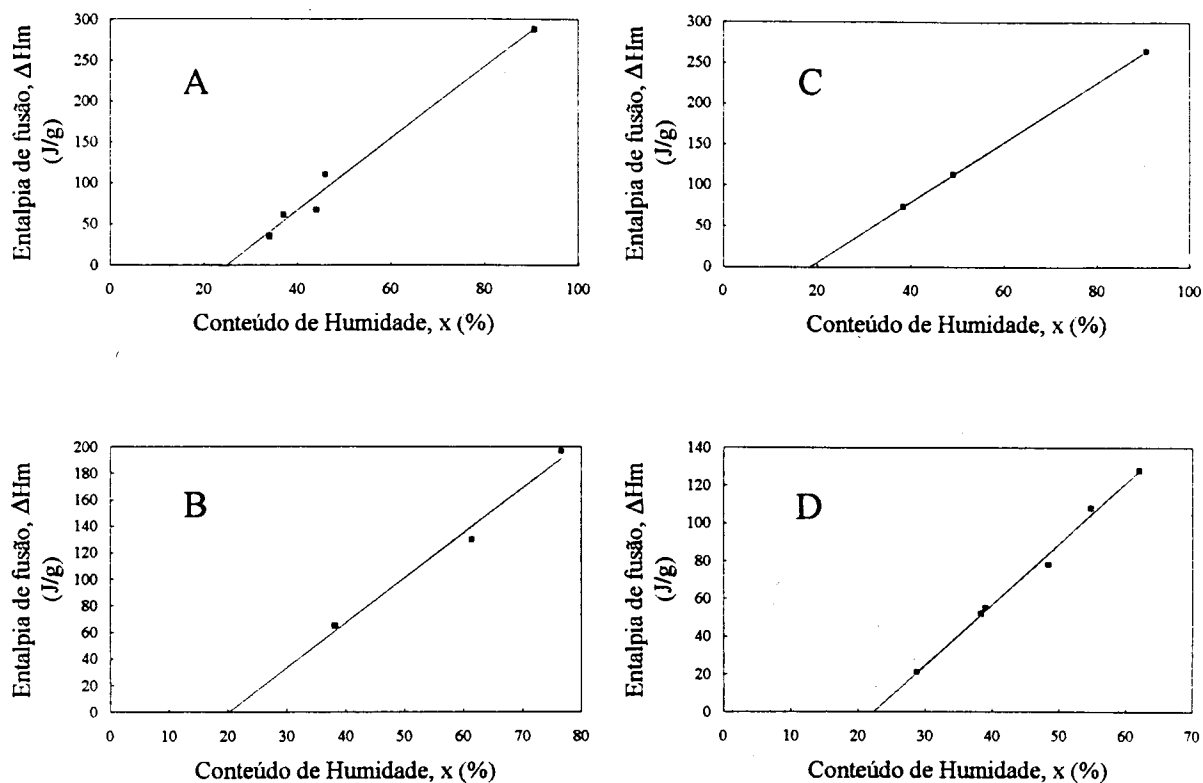


Figura 4.16 - Variação da entalpia de fusão do gelo com o conteúdo de humidade para: A - cebola liofilizada (pó e fatias); B - uva; C - morango liofilizado em pó; D - compota de pêssigo

Tabela 4.10 - Parâmetros e coeficiente de correlação da Equação 4.2 para os produtos estudados.

Produto	a	b	r
Cebola	4.39	-109.2	0.992
Uva	3.39	-68.5	0.992
Morango	3.68	-68.7	0.999
Compota de pêssego	3.23	-72.2	0.997

A linearidade da relação ΔH_m vs. X indicia a existência de um valor de conteúdo de humidade para o qual ΔH_m é igual a zero, não sendo observável a fusão de gelo. Este ponto em que toda a água existente se encontra no estado amorfo, pode ser considerado o mínimo conteúdo de água não-congelável, Xg' e o correspondente valor de T_g , obtido pela equação de Gordon-Taylor, T_g' . Os valores de Xg' e T_g' obtidos pelas Equações 4.2 e 3.9, respectivamente, são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11- Valores do mínimo conteúdo de água não-congelável e da temperatura de transição vítrea dos diferentes produtos quando a matriz sólida foi maximamente concentrada.

Produto	Xg' (% base húmida)	Xg' (% base seca)	T_g' (°C)
Cebola	24.8	33.2	-63.4
Uva	20.2	25.0	-55.1
Morango	18.5	22.6	-55.8
Compota de Pêssego	22.4	28.9	-64.3

Os valores do mínimo conteúdo de água não-congelável estão próximos dos obtidos por outros autores para produtos alimentares (Tab. 4.12):

Tabela 4.12 - Valores de mínimo conteúdo de água não-congelável obtidos por outros autores.

Produto	Xg' (%, base húmida)	Referência
morango (var. Senga Sengana)	21.4	Roos, 1987
carne	26	Riedel, 1957
cenoura	18.5-19.8	Duckworth, 1971
	8.3	Roos, 1986
pão branco	22.5	Roos, 1986

Os valores de T_g' e T_m' determinados experimentalmente a partir do termograma, após o "annealing" (como exemplificado na Figura 4.14), são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Valores de T_g' e T_m' determinados experimentalmente para os produtos estudados.

Produto	T_g' (°C)	T_m' (°C)
Cebola	-60.4 ± 1.8	-49.1 ± 1.9
Uva	-56.6 ± 0.7	-48.1 ± 0.6
Morango	-59.6 ± 1.5	-46.3 ± 1.8
Compota de Pêssego	-61.6 ± 3.6	-45.6 ± 2.5

A diferença entre os valores determinados experimentalmente e os obtidos pela equação de Gordon-Taylor pode ser explicada pela dependência de T_g' com a temperatura de "annealing" (T_a). A temperatura de transição vítrea depende da temperatura e do tempo de "annealing", e ligeiras oscilações nestas variáveis podem provocar alterações na T_g' , como foi demonstrado por Ablett et al. (1992). No calorímetro utilizado, a adição periódica de azoto à unidade de arrefecimento provoca oscilações de $\pm 2^\circ\text{C}$ na temperatura de "annealing". Esta pequena variação poderá estar na base das diferenças observadas.

Por outro lado, tais diferenças podem ser consideradas pouco significativas. Uma vez que, como já foi exposto em 3.1.3 e 3.1.4, a determinação experimental da temperatura de transição vítrea é sensível às condições operatórias (velocidade de arrefecimento) e de acordo com Roos e Karel (1991c), uma temperatura de transição vítrea bem precisa não é típica de uma transição vítrea.

De acordo com os valores de X_g' obtidos pela regressão seria de esperar que todas as amostras com um conteúdo de humidade superior a X_g' apresentassem uma endotérmica de fusão. No entanto, na vizinhança de X_g' (valores ligeiramente superiores) só é detectável a transição vítrea. Tal também acontece para soluções de carboidratos. Ablett et al. (1992), constataram fenómeno idêntico, uma endotérmica de fusão que não é visível em soluções muito concentradas devido a restrições cinéticas. Pode pois supor-se que no caso de amostras muito concentradas ser necessário um tempo de "annealing" muito longo (que não é possível efectuar com o DSC utilizado sem um sistema de bombagem e controlo de azoto líquido para a unidade de arrefecimento).

Em relação ao valor de Xg' da compota Zuegg, é de notar que um dos métodos utilizados para a determinação da água "ligada" - o termo é usado para indicar a água que está ligada aos outros compostos do sistema por forças de ligação secundárias, interações dipolo-ião, dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido (Van der Waals), que as suas propriedades são diferentes da água que permanece "livre" - é por determinação do conteúdo de humidade quando o calor isostérico de sorção é igual a zero. Como se pode ver pela Figura 2.24 do Capítulo 2, o valor obtido, 20% base seca, é inferior ao valor Xg' determinado por DSC.

Assim, não é de admirar a controvérsia que há em relação ao conceito de "água ligada"; Segundo Fennema (1973), os investigadores não estão de acordo com a utilização do termo "água ligada" porque não há um método padrão para a sua determinação, obtendo-se valores diferentes com diferentes métodos. No entanto, há um consenso geral que o método de maior confiança é por medição da água que permanece na fase líquida a baixas temperaturas (Meryman, 1966; Toledo et al., 1968; Betchel et al., 1971; Pham, 1987; Slade e Levine, 1991,...).

4.3.5 Diagramas de estado

Os diagramas de estado dos produtos estudados são apresentados nas Figuras 4.17 a 4.20. (Os valores de Tg apresentados são os de início de transição vítrea, Tg_i).

Os valores experimentais da temperatura de início de fusão foram ajustados a uma equação empírica do 2º grau (T_m vs. X), do tipo de Chang e Tao (1982).

A equação de Gordon-Taylor (Gordon e Taylor, 1952) (Equação 3.10) foi ajustada aos valores de Tg , tendo sido determinados (no sentido dos mínimos quadrados) o parâmetro K para a cebola e morango e os parâmetros K e Tg_1 para a uva e compota (Tabela 4.14):

$$Tg = \frac{X_1 Tg_1 + K X_2 Tg_2}{X_1 + K X_2}$$

em que:

- X_1 e X_2 - fracção em peso da parte sólida e da água respectivamente
- Tg - temperatura de transição vítrea da mistura
- Tg_1 e Tg_2 - temperatura de transição vítrea da parte sólida e da água respectivamente
- K - constante

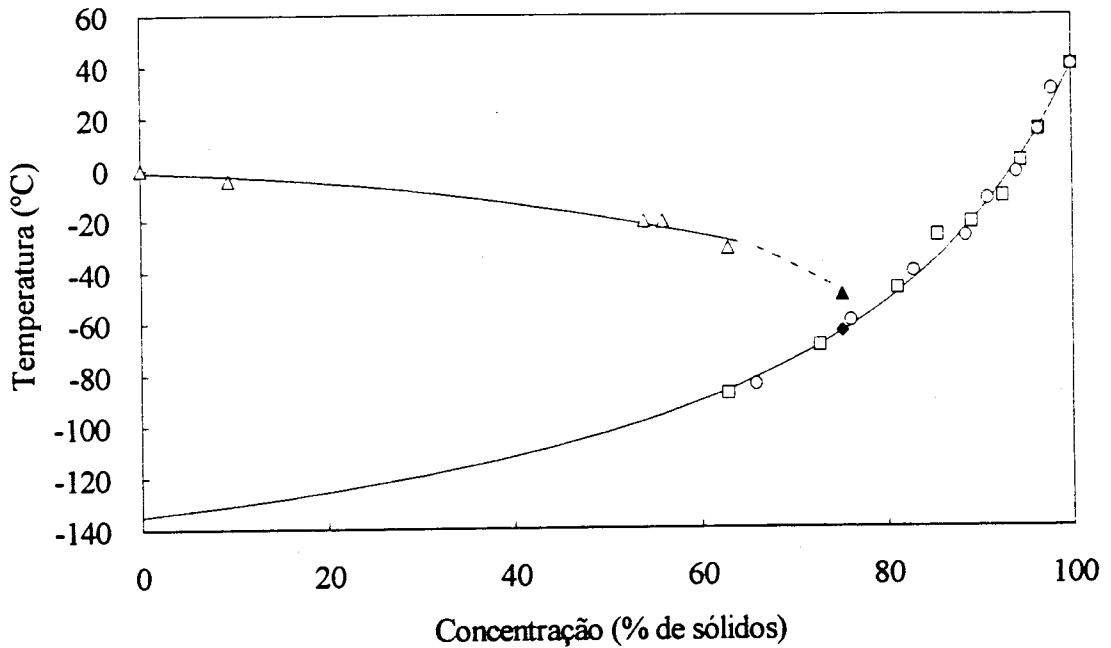


Figura 4.17 - Diagrama de estado para a cebola; □ Tg (em pó), ○ Tg (em fatia), △ Tm (pó e fatia), ◆ Tg', ▲ Tm'.

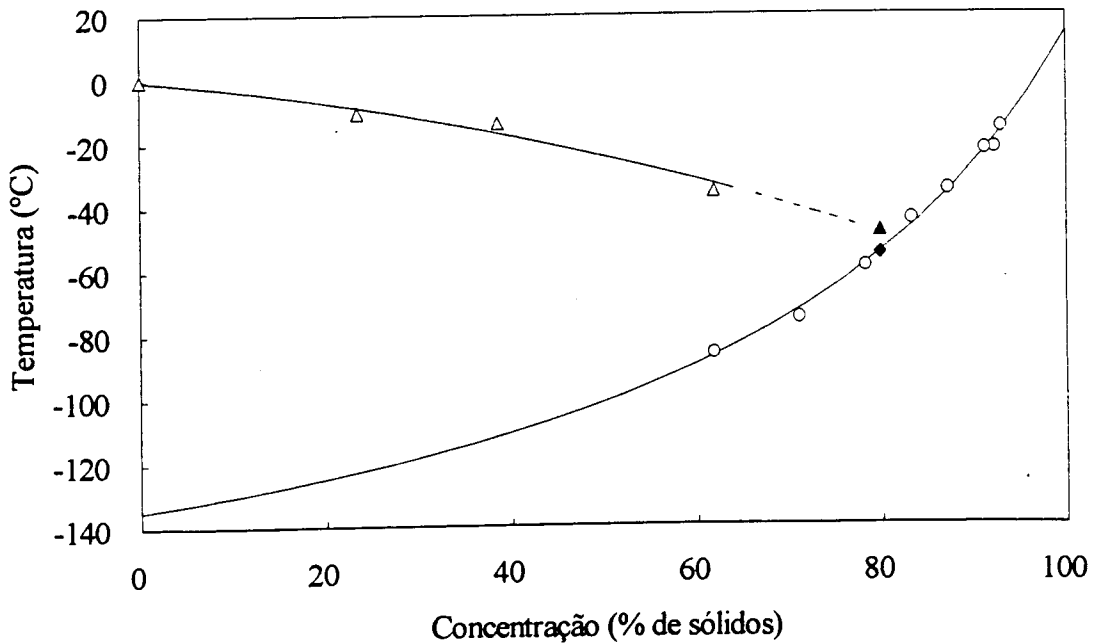


Figura 4.18 - Diagrama de estado para a uva; ○ Tg, △ Tm, ◆ Tg', ▲ Tm'.

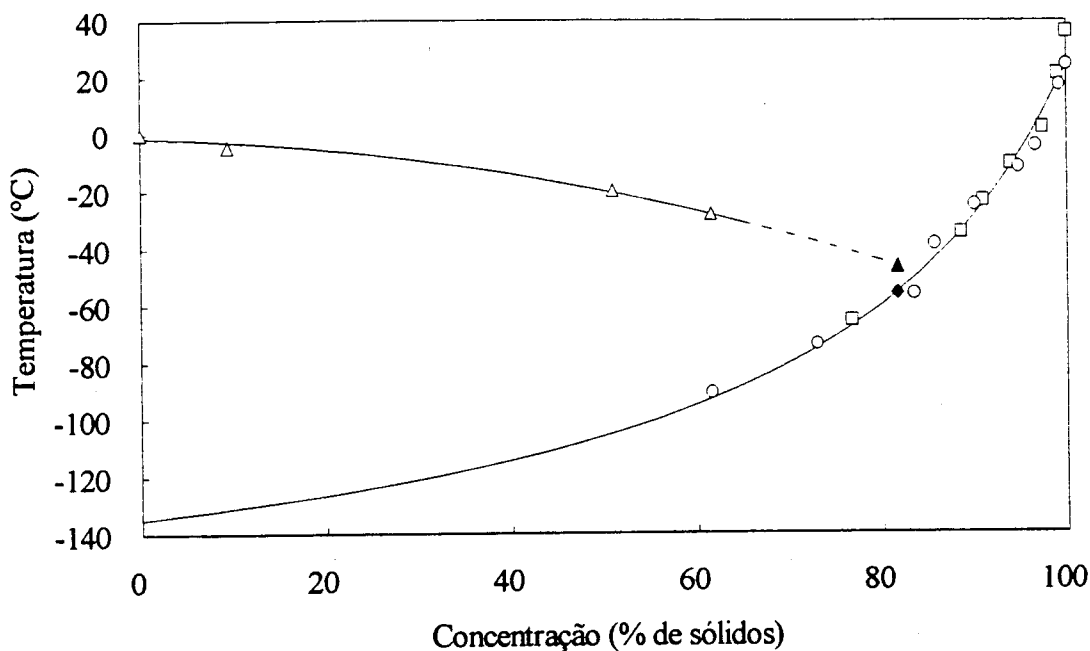


Figura 4.19 - Diagrama de estado para o morango; ○ T_g, △ T_m, ◆ T_{g'}, ▲ T_{m'}, □ T_g obtido por Roos (1987) para a variedade Senga Sengana.

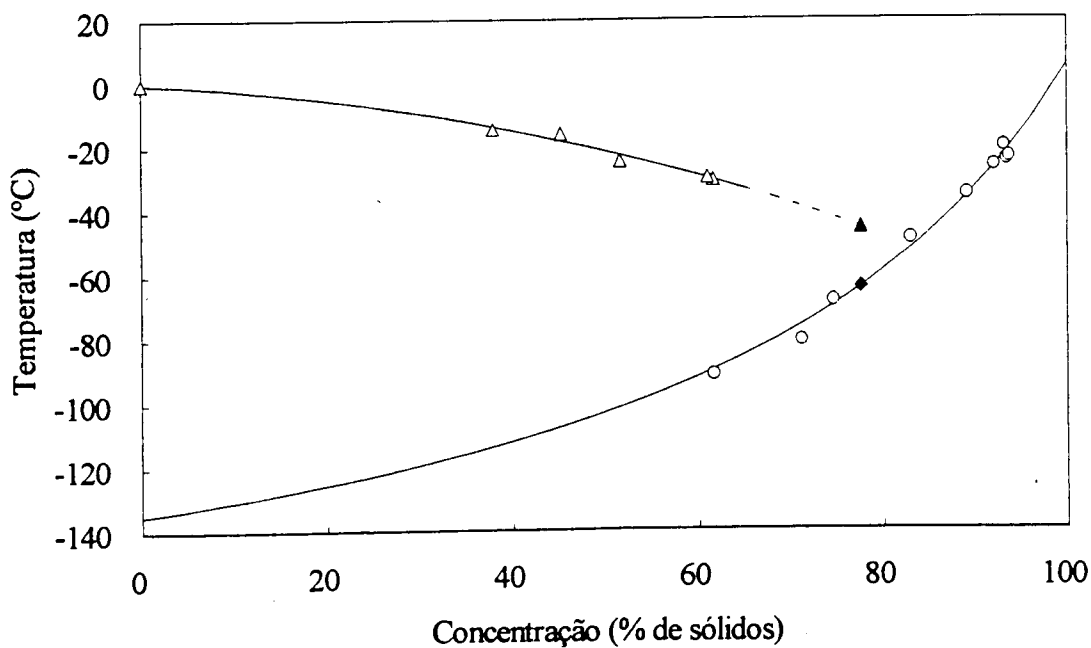


Figura 4.20 - Diagrama de estado para a compota de pêssgo; ○ T_g, △ T_m, ◆ T_{g'}, ▲ T_{m'}.

Tabela 4.14 - Parâmetros da equação de Gordon-Taylor.

Produto	K	Tg ₁	s
Cebola (em pó)	4.4	-	3.2
(em fatia)	4.4		2.8
Uva	3.4	14.0	1.7
Morango	4.5	-	4.1
Compota	3.4	5.2	2.6
s - desvio padrão do ajuste			

É de salientar o facto de se obter o mesmo valor de K para a cebola-pó e cebola-fatia. Embora os dados de sorção sejam diferentes (ver § 2.3.1), a dependência da temperatura de transição vítrea com o conteúdo de humidade é igual. Ou seja, a transição vítrea dá-se para a mesma proporção água(plastificante): sólidos. E constata-se que, neste caso, a estrutura da parte sólida (pó ou fatia) não influenciou a mobilidade do plastificante e, conseqüentemente, a temperatura de transição vítrea.

Na zona de elevado teor de sólidos verifica-se uma maior sensibilidade de Tg ao conteúdo de humidade sendo notória a acção plastificante da água no produto parcialmente desidratado.

Equação de Couchman e Karasz:

Couchman e Karasz (1978) deduziram a equação de Gordon-Taylor termodinamicamente obtendo para K a seguinte relação (Equação 3.18):

$$K = \frac{\Delta C p_{\text{água}}}{\Delta C p_{\text{sólidos}}}$$

Como foi exposto no Capítulo 3, existem valores desde 0.1 a 1.94 Jg⁻¹ K⁻¹ (Halbrucker et al., 1989; Sugisaki et al., 1968) para a variação do calor específico da água, $\Delta C p_{\text{água}}$.

A variação do calor específico dos produtos supostos completamente secos, $\Delta C p_{\text{sólidos}}$, é para a cebola e morango 0.5 Jg⁻¹ K⁻¹ e 0.9 Jg⁻¹ K⁻¹ respectivamente, determinada experimentalmente a partir do termograma.

Os valores da variação do calor específico da uva e da compota de pêssego completamente secas não foram determinados, mas o valor para as amostras humidificadas varia entre

0.84-1.1 Jg⁻¹ K⁻¹ para a uva e 0.64 a 2.7 Jg⁻¹ K⁻¹ para a compota. Por outro lado se a variação do calor específico diminuir com o aumento do teor de sólidos (Blond e Simatos, 1991).

Então, os valores de K podem variar entre:

0.20 - 3.9 para a cebola

0.12 - 2.3 para a uva

0.11 - 2.2 para o morango

0.15 - 3.0 para a compota de pêssego

os quais diferem dos obtidos pelo ajuste da equação de Gordon-Taylor. Esta diferença (também verificada para carboidratos - Roos e Karel, 1991 c,d) pode ser atribuída quer a um valor errado de $\Delta C_{p_{\text{água}}}$, uma vez ser de difícil determinação (ver §3.2.5), quer ao próprio valor de $\Delta C_{p_{\text{sólidos}}}$, devido à dificuldade de preparação e conservação do produto completamente seco.

4.4 Conclusões

Vários autores e em particular Fennema (1991) e Karel (1992) têm salientado a grande importância que a informação obtida durante o aquecimento de produtos congelados, e em particular a associada aos fenómenos de transição vítrea, tem para a compreensão do seu comportamento. À partida, devido à composição e estrutura complexas dos alimentos, previam-se algumas dificuldades. Contudo, foi possível, para os produtos estudados, determinar com reprodutibilidade as temperaturas de transição vítrea e as demais características dos estados associados e, a partir desta informação, construir os respectivos diagramas de estado, podendo assim considerar-se terem sido atingidos os objectivos do presente trabalho.

A Calorimetria Diferencial com Varrimento de Temperatura, sendo o método mais utilizado para a determinação da temperatura de transição vítrea de misturas binárias ou sistemas modelo, mostrou também ser um método preciso e simples para a determinação da temperatura de transição vítrea de produtos alimentares naturais, com estrutura e composição bastante mais complexas.

Verificou-se que a equação empírica de Gordon-Taylor permite uma boa previsão da dependência de T_g com o conteúdo de humidade bem assim como a necessidade de efectuar um "annealing" para obter a máxima formação de gelo e determinar a temperatura de transição vítrea da fase amorfa quando o soluto se encontra maximamente concentrado (T_g') e o correspondente conteúdo de água (X_g').

A dependência linear da temperatura de transição vítrea com a actividade da água em determinada gama de humidades relativas permite estimar a Tg indirectamente através da determinação da actividade da água.

Como já foi salientado nos §1.3 e §3.2.1 e §3.2.2 a determinação da temperatura de transição vítrea de um produto alimentar em toda a gama de humidades relativas é de particular importância quando se pretende assegurar a estabilidade do produto. Alterações físicas, vulgarmente designadas por colapso podem ser evitadas se o produto for armazenado a temperaturas inferiores a Tg.

Assim, por exemplo, a prevenção de alterações físicas dos produtos liofilizados estudados (cebola e morango), armazenados a 20 °C, é conseguida a um conteúdo de humidade próximo do produto desidratado. Tal conclusão foi em parte confirmada pela simples observação dos produtos liofilizados armazenados no laboratório, à temperatura ambiente num exsiccador com pentóxido de fósforo (P₂O₅), os quais apresentam o mesmo aspecto físico, cor, textura, etc, desde há aproximadamente três anos.

O papel da transição vítrea nas alterações químicas (nomeadamente no escurecimento não-enzimático), está ainda por esclarecer. Assim, após o conhecimento da dependência da temperatura de transição vítrea com o conteúdo de humidade (diagrama de estado) adquirido neste capítulo, foi decidido estudar a dependência do escurecimento não-enzimático com a temperatura e conteúdo de humidade para averiguar a possível relação das alterações químicas com Tg; este tema constitui o objecto do capítulo seguinte.

4.5 Referências

- Ablett, S., Izzard, M. J., Lilford, P. J. (1992). "Differential scanning calorimetric study of frozen sucrose and glycerol solutions.", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88: 789-794.
- Betchel, P. J., Palnitkar, M. P., Heldman, M. P., Pear A. M. (1971). "Bound water determination using vacuum differential scanning calorimetry.", *J. Food Sci.*, 36: 84-86.
- Chang, H. D., Tao, L. C. (1982). "Correlation of enthalpies of food systems.", *J. Food Sci.*, 46: 1493.
- Couach, M., Moreira, T., Pemp, M., Bonjour, E. Simatos, D. (1977). "Etudes sur l'etat physique de solutions de sucres a basse température, en relation avec l'affaissement de structure en lyophilisation.", *Annexe Bull. Inst. Int. Froid*, 1: 475-486.
- Couchman, P. R., Karasz, F. E. (1978). "A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures.", *Macromol.*, 11(1): 117-119.

- Duckworth, R. B. (1971). "Differential thermal analysis of frozen food systems. I. The determination of unfreezable water.", *J. Food Technol.*, 6: 317.
- Fennema, O. (1973) "Water and ice.", em "Low-Temperature Preservation of Foods and Living Matter.", O.R. Fennema, W. D. Powrie, E. H., Marth (Ed.), pg. 3-67. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Fennema, O. (1991). "Instability of nonequilibrium states of water in frozen foods.", *Ciência e Tecnologia de Alimentos (Brazil)*, 11(2): 152-169.
- Hallbrucker, A., Mayer, E. e Johari, G. P. (1989). "Glass transition in pressure amorphized hexagonal ice. A Comparison with amorphous forms made from the vapor and the liquid.", *J. Phys. Chem.*, 93: 4986.
- Izzard, M. J., Ablett, S., Lillford, P. J. (1991). "Calorimetric study of the glass transition occurring in sucrose solutions.", em "Food Polymers, Gels and Hydrocolloids.", E. Dickinson (Ed.), pg. 289-300. Royal Soc. Chem., Cambridge.
- Karel, M. (1992). Comunicação Pessoal.
- Le Meste, M. Simatos, D. (1980). "The use of ESR for study of antemelting phenomenon observed in sugar solutions by DSC.", *Cryo-Letters*, 1:402-407.
- Levine, H., Slade, L. (1986). "A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products.", *Carbohydr. Polym.*, 6:213-244.
- Levine, H., Slade, L. (1988a). "Water as a plasticizer: physico-chemical aspects of low moisture polymeric systems.", em "Water Science Reviews.", F. Franks (Ed.), Vol. 3, pg. 79-185. Cambridge University Press, Cambridge, England.
- Levine, H., Slade, L. (1988b). "Principles of "cryostabilization" technology from structure/property relationships of carbohydrate/water systems - A review.", *Cryo-letters*, 9: 21.
- Luyet, B., Rasmussen, D. (1968). "Study by DTA of the temperatures of instability of rapidly cooled solutions of glycerol, ethylene glycol, sucrose and glucose.", *Biodynamica*, 10 (211): 167-192.
- MacKenzie, A. P. (1974). "Collapse during freeze-drying - qualitative and quantitative aspects.", em "Freeze-Drying and Advanced Food Technology.", S. A. Goldblith, L. Rey and W. W. Rothmayr (Ed.), pg. 277-308. Academic Press, New York.
- Mazur, P. (1966). "Cryobiology.", H.T. Meryman (Ed.), pg. 219. Academic Press, New York
- Meryman, H. T. (1966) "Cryobiology.", H.T. Meryman (Ed.), pg.7. Academic Press, New York

- Moreira, T., Simatos, D. (1977). "Quelques données sur les relations entre l'aptitude à la lyophilisation des jus de fruits et leur composition chimique.", *Annexe Bull. Inst. Int. Froid*, 1: 487-494.
- Pham, Q. T. (1987). "Calculation of bound water in frozen food.", *J. Food Sci.*, 52(1): 210-212.
- Rasmussen, D., Luyet, B. (1969). "Complementary study of some equilibrium phase transitions in frozen solutions of glycerol, ethylene glycol, glucose and sucrose.", *Biodynamica*, 10(220): 319-331.
- Reid, D. S., Kerr, W., Hsu, J. (1994). "The glass transition in the freezing process.", *J. Food Eng.*, 22: 483-494.
- Riedel, L. (1957). "Kalorimetrische untersuchungen über das grefiren von fleish.", *Kältetechnik*, 9(2): 38.
- Roos, Y. (1986). "Phase transitions and unfreezable water content of carrots, reindeer meat and white bread studied using differential scanning calorimetry.", *J. Food Sci.*, 51(3): 684-686.
- Roos, Y. (1987). "Effect of moisture on the thermal behaviour of strawberries studied using differential scanning calorimetry.", *J. Food Sci.*, 52: 146-149.
- Roos, Y., Karel, M. (1991a). "Plasticizing effect of water on thermal behaviour and crystallization of amorphous food models.", *J. Food Sci.*, 56(1): 38-43.
- Roos, Y., Karel, M. (1991b). "Phase transitions of amorphous sucrose and frozen sucrose solutions - A research Note.", *J. Food Sci.*, 56(1): 266-267.
- Roos, Y., Karel, M. (1991c). "Amorphous state and delayed ice formation in sucrose solutions.", *Int. J. Food Sci. Technol.*, 26: 553-566.
- Roos, Y., Karel, M. (1991d). "Water and molecular weight effects on glass transition in amorphous carbohydrates and carbohydrates solutions.", *J. Food Sci.*, 56(6): 1676-1681.
- Slade, L., Levine, H. (1988). "Non-equilibrium behaviour of small carbohydrate-water systems.", *Pure Appl. Chem.*, 60: 1841-1864.
- Slade, L., Levine, H. 1991. "Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety.", *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 30: 115-360.
- Sugisaki, M., Suga, H. e Seki, S. (1968). "Calorimetric study of glassy state. IV. Heat capacities of glassy water and cubic ice.", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41: 2591-2599.
- Toledo, R., Steinberg, M. P., Nelson, A. J. (1968). "Quantitative determination of bound water by NMR.", *J. Food Sci.*, 35(3): 315-317.

Capítulo 5

Estudos de Estabilidade

5.1 Introdução

A maioria dos frutos e vegetais sofrem alterações de cor durante a preparação, o processamento ou a armazenagem: a cor natural do produto é alterada frequentemente para um castanho escuro. Tal "escurecimento" é geralmente acompanhado por alterações indesejáveis no sabor, no aroma, na textura e no valor nutritivo.

A alteração da cor dos frutos e vegetais é devida fundamentalmente às reacções de escurecimento, seja por via enzimática ou não.

Os principais pigmentos naturais dos produtos alimentares podem ser classificados nos seguintes grupos de acordo com a sua estrutura química (Eskin, 1979; Francis, 1985; de Man, 1990):

- clorofilas
- carotenóides
- antocianinas

As reacções de escurecimento podem ser divididas em dois grupos:

- escurecimento enzimático
- escurecimento não-enzimático.

O escurecimento enzimático ocorre pela reacção entre o oxigénio e um substrato fenólico, catalisada pela polifenoloxidase. É este o escurecimento típico da maçã, pêra, banana ou batata quando cortados.

O escurecimento não-enzimático compreende o fenómeno de caramelização, originado pelos açúcares quando sujeitos a temperaturas elevadas, e às reacções de Maillard (Maillard, 1912), pela interacção entre compostos aminados (aminas e proteínas) e hidratos de carbono. O conjunto complexo de reacções envolvidas no escurecimento não-enzimático é apresentado no

esquema da Figura 5.1.

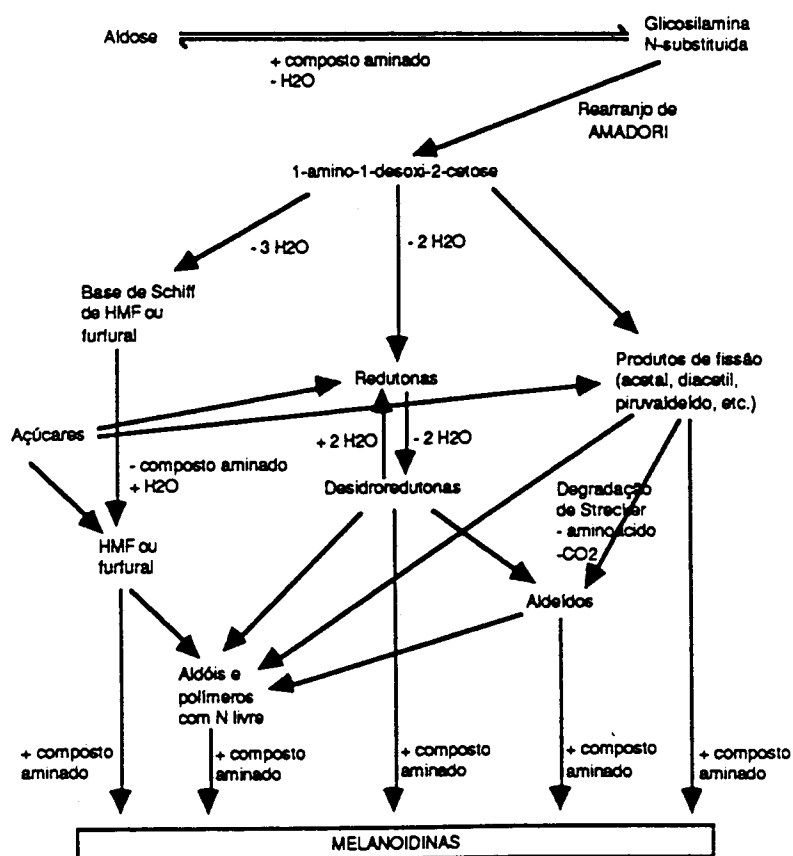


Figura 5.1 - Esquema das reações de escurecimento não-enzimático (Nursten, 1980).

Labuza (1979) sugere que a cinética de uma reação de deterioração pode ser representada como uma função da quantidade do factor de qualidade:

$$\pm \frac{dA}{dt} = K[A]^n \tag{5.1}$$

em que:

[A] - quantidade do factor de qualidade

$\pm \frac{dA}{dt}$ - velocidade de perda do factor de qualidade ou produção de efeitos indesejáveis

K - coeficiente de velocidade de reação

n - ordem da reação.

O conhecimento da cinética de reação de escurecimento nos sistemas alimentares é essencial

para a previsão da sua qualidade e estabilidade. A cinética é influenciada por vários factores ambientais: luz, temperatura, humidade relativa, pressão parcial do oxigénio, etc, sendo a temperatura e a humidade relativa (ou a_w) os factores de mais relevantes.

5.1.1 Dependência da velocidade das reacções de escurecimento não-enzimático com a actividade da água.

Como já foi exposto em 1.1.2 através do mapa da estabilidade dos alimentos proposto por Labuza (1970), a susceptibilidade às reacções químicas, físicas e ao crescimento microbiológico está associada a regiões específicas da actividade da água (a_w).

O escurecimento não-enzimático é um modo comum de perda de qualidade nos alimentos de baixo conteúdo de humidade. O escurecimento máximo ocorre geralmente numa gama de actividade da água de 0.3 a 0.7 dependendo do tipo de alimento (Labuza, 1970; Karel, 1960). A actividades mais baixas as reacções ocorrem mais lentamente devido a limitações difusionais, (menor mobilidade dos reagentes) (Eichner e Karel, 1972; Eichner, 1975; Labuza e Saltmarch, 1981). Acima de 0.7 o decréscimo pode ser justificado pelo efeito de diluição e inibição pela água, a qual é um produto de reacção do escurecimento não-enzimático (Eichner e Karel, 1972).

5.1.2 Dependência da velocidade das reacções de escurecimento não-enzimático com a temperatura.

Equação de Arrhenius

A equação de Arrhenius (Eq.5.2) é o modelo matemático mais usado para descrever a dependência de muitas reacções químicas com a temperatura (Glasstone, 1946). Em 1889 Svante Arrhenius desenvolveu esta relação empírica para a hidrólise da sacarose (Nelson e Labuza, 1994). Posteriormente, a equação de Arrhenius foi deduzida termodinamicamente e tem sido aplicada a muitos processos químicos e físicos.

$$K = K_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5.2)$$

em que:

- K - coeficiente de velocidade à temperatura T
- K_o - factor preexponencial
- E_a - energia de activação

- R - constante dos gases ideais
 T - temperatura

Equação de Williams-Landel-Ferry (WLF)

As propriedades dos sistemas no estado pastoso e vítreo podem contribuir para diferenças na velocidade de reacção em cada um destes estados. Tal como já foi descrito no Capítulo 3, à medida que o sistema passa de um estado vítreo para um pastoso a viscosidade diminui, permitindo uma maior mobilidade e consequentemente aumentando a velocidade das reacções controladas difusionalmente. Com base nas propriedades associadas ao estado vítreo será de esperar que as reacções químicas sejam extremamente lentas ou não ocorram neste estado, sendo a sua cinética substancialmente acelerada após a passagem para o estado pastoso.

Assim, supondo que:

- a temperaturas superiores a T_g , mas na sua vizinhança, a viscosidade varia de acordo com a equação de Williams-Landel-Ferry (Equação 3.22):

$$\log \frac{\eta}{\eta_g} = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}$$

- o coeficiente de difusão é inversamente proporcional à viscosidade:

$$D \propto \frac{1}{\eta} \quad (5.3)$$

- o coeficiente de velocidade de escurecimento não-enzimático é directamente proporcional à difusão:

$$K \propto D \quad (5.4)$$

então a velocidade de escurecimento deverá mostrar uma dependência com $(T - T_g)$, da forma:

$$\log \frac{K_g}{K} = \frac{-C_3(T - T_g)}{C_4 + (T - T_g)} \quad (5.5)$$

em que:

- K - coeficiente de velocidade à temperatura T
 K_g - coeficiente de velocidade à temperatura T_g .
 C_i - constantes

T - temperatura

T_g - temperatura de transição vítrea.

Williams et al. (1955) apresentam valores "universais" para as constantes C_1 e C_2 , 17.4 e 51.6 respectivamente, aplicáveis a muitos materiais poliméricos para prever a dependência da viscosidade com a temperatura. Estes valores foram obtidos por média dos coeficientes determinados para diferentes polímeros sintéticos.

Os mesmos coeficientes "universais" são adequados para descrever a dependência da viscosidade de soluções de açúcar com a temperatura (Soesanto e Williams, 1981) e o tempo de cristalização de açúcares amorfos para temperaturas superiores a T_g (Roos e Karel, 1990, 1991a,b).

No entanto, os autores da equação de WLF avisam contra o uso destes coeficientes "universais" (Williams et al., 1955). Peleg (1992) recomendou o uso da equação de WLF com coeficientes calculados para cada material.

As reacções de escurecimento não-enzimático foram relacionadas com propriedades físicas tais como o grau de cristalinidade (Vuataz, 1988; Saltmarch et al., 1981; Kim et al., 1981) e viscosidade (Eichner, 1981), mas o efeito da temperatura de transição vítrea no escurecimento não-enzimático só recentemente foi objecto de estudo: Karmas et al. (1992), Buera e Karel (1993, 1995) e Roos e Himberg (1994) apresentaram uma relação entre o escurecimento não-enzimático e T_g em sistemas-modelo compostos de aminoácidos e açúcares numa matriz de um polímero inerte (PVP - "poly(vinylpyrrolidone)"). Com base em dados da literatura, alguns destes autores sugerem a mesma relação para alguns produtos desidratados.

São de notar duas diferenças entre a equação de Arrhenius e a de WLF:

- i) Dependência do coeficiente da temperatura (Energia de Activação) com a própria temperatura. No modelo de Arrhenius a energia de activação é constante (representando \log (coef. da vel. de reacção) vs. $1/T$ obtém-se uma linha recta); no modelo de WLF o próprio coeficiente é uma função da temperatura (\log (vel. de reacção) vs $1/T$ é não linear).
- ii) Existência de uma temperatura limite. No modelo de Arrhenius não existe uma temperatura de referência explícita (implicitamente há uma temperatura de referência correspondente a 0 K). Em contraste, no modelo de WLF aparece uma explícita temperatura de referência, específica de cada material, T_g .

5.2 Determinação da cinética de deterioração de cebola e morango liofilizados em pó, a diferentes temperaturas

5.2.1 Introdução

Para os produtos atrás estudados, a literatura é escassa em dados de deterioração. Quando existentes, referem-se a variedades diferentes das estudadas e conseqüentemente com características diferentes. Assim, neste Capítulo apresenta-se um estudo da cinética de deterioração de dois produtos naturais liofilizados para os quais se determinou o diagrama de estado, a cebola e o morango.

Cebola

A duração de vida da cebola seca é limitada pelo escurecimento não-enzimático acompanhado por deterioração do sabor e perda do forte odor que a caracteriza (Legault et al., 1954; Peleg et al., 1970).

As características de forte paladar e odor da cebola são desenvolvidas por uma reacção enzimática, a qual ocorre quando a cebola é cortada ou comida (Deitrich et al., 1977).

O escurecimento não-enzimático é o responsável pela mudança de cor e pode ser determinado pela medição da absorvância no extracto aquoso de cebola na gama de 390 a 420 nm (Legault et al., 1947; Hendel et al., 1950; Samaniego-Esguerra et al. 1991).

Morango

O morango é um fruto facilmente perecível, com uma vida curta à temperatura ambiente devido à elevada velocidade de respiração (Li e Kader, 1989), à susceptibilidade de proliferação de fungos (El-Kazzaz et al., 1983) e à fragilidade dos seus tecidos (Shamaila et al., 1992).

Durante a armazenagem do morango verifica-se um escurecimento do produto. O mecanismo de alteração de cor é ainda pouco conhecido, envolvendo uma perda da cor vermelha e a formação de pigmentos castanhos (Meschter, 1953; El-Kady e Ammar, 1977; Bakker et al., 1992).

O pigmento responsável pela cor vermelha é a antocianina na sua forma glicosídica - a antocianina é constituída por 80% de pelargonidina-3-glucosídeo (Postoloski et al., 1969).

Pouco se sabe da natureza das alterações da antocianina presente no morango. Por outro lado, existem várias teorias para a formação dos pigmentos castanhos, não existindo um conhecimento profundo que estabeleça claramente as reacções químicas realmente envolvidas (Kertesz e Sondheimer, 1948, Markakis et al., 1957, Wrolstad et al., 1980, Bakker et al., 1992).

Verifica-se, no entanto, uma relação linear entre a perda de pigmento e o aparecimento de produtos castanhos (este último aparece concomitantemente ou como resultado directo da degradação da antocianina) (Mackinney et al., 1955).

Markakis et al. (1957) estudaram a influência de alguns factores internos e ambientais na degradação do pigmento, verificando que a velocidade de degradação da antocianina aumenta com a temperatura, pH, oxigénio disponível, teor de ácido ascórbico, teor de hidroximetilfurfural e presença de iões de metais pesados.

Considerando que para o morango liofilizado, equilibrado em atmosferas com humidades relativas entre 30% e 60%, não existe escurecimento enzimático, tal como foi verificado por Erlandson e Wrolstad (1972) pode-se considerar que a principal reacção seja o escurecimento não-enzimático, de acordo com o mapa de estabilidade apresentado por Labuza (Figura 1.1).

5.2.2 Materiais e métodos

Materiais

Cebola (variedade Vermelha da Póvoa)

Morango (variedade Chandler)

Preparação da amostra

A preparação dos produtos liofilizados em pó bem como a sua posterior humidificação controlada foi descrita nos Capítulos 2 e 4.

As amostras de cebola e morango em pó foram introduzidas em pesa-filtros e estes colocados dentro de frascos higrostáticos com soluções saturadas de $MgCl_2$, K_2CO_3 e $Mg(NO_3)_2$; os frascos higrostáticos foram mantidos em câmaras a temperatura constante (variações inferiores a 1°C). Para obter as temperaturas pretendidas utilizaram-se uma câmara frigorífica (5°C), banhos termostáticos (15, 25, 35°C) e uma estufa (45°C), obtendo-se assim 15 recipientes com diferentes condições de temperatura e humidade relativa para a cebola e 12 recipientes para o morango (não se efectuaram ensaios a 5°C com morango).

As amostras de cebola foram mantidas nestas condições durante aproximadamente 5 meses, e as de morango 3 meses.

A intervalos convenientes eram retiradas as amostras necessárias à análise da extensão de escurecimento.

Método experimental

Cebola

A extensão do escurecimento da cebola seca em pó foi determinada pela medição da absorvância usando o Método Oficial da "American Onion and Garlic Association" (ADOGA, 1976).

Reagentes:

NaCl puro (E. Merck, Darmstad, Alemanha)

Água destilada.

Procedimento experimental:

Retiraram-se aproximadamente 0.3g (base seca) de cebola em pó humidificada de cada um dos higrostatos para um matraz e adicionaram-se 15 ml de solução aquosa de NaCl 10%, deixando-se impregnar durante 1hr; a suspensão foi agitada no início, meio e fim daquele período.

Findo aquele tempo filtrou-se a suspensão através de papel qualitativo Whatman 2V. Ao fim de 20 min mediu-se a absorvância do filtrado numa célula de quartzo de 1cm a 420 nm, com a solução de NaCl 10% como branco, num espectrofotómetro UV/VIS PERKIN ELMER Lambda 2. A Figura 5.2 apresenta um esquema do procedimento experimental.

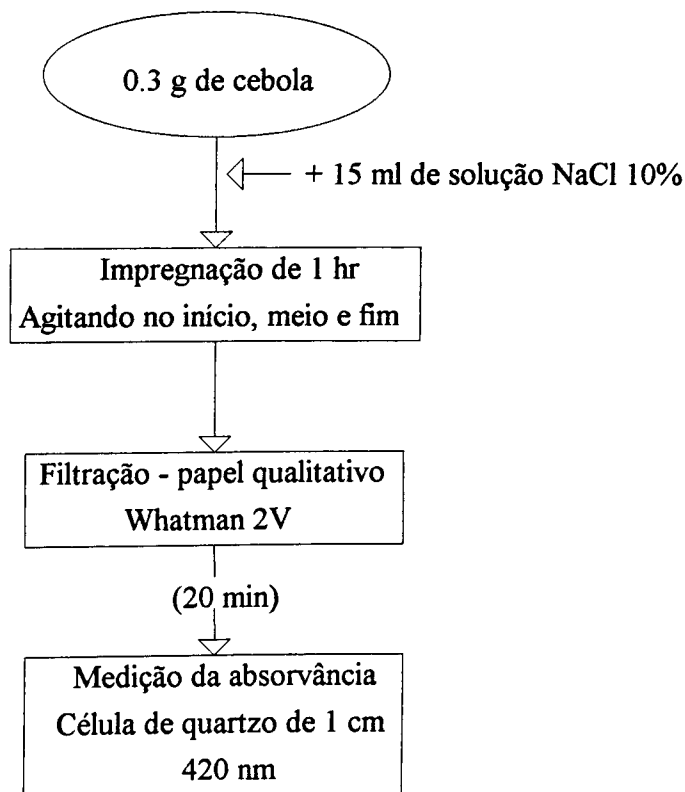


Figura 5.2 - Esquema do procedimento experimental para a determinação da cinética de escurecimento da cebola.

Morango

O método utilizado para a determinação de antocianinas presentes no morango foi o descrito por Swain e Hills (1959), no qual a concentração de pigmento é expressa em termos da diferença da absorvância no extracto alcoólico tamponado a pH 3.5 e 1, para um comprimento de onda de 528 nm.

Reagentes:

CH₃OH puro (E. Merck, Darmstad, Alemanha)

HCl 37% puro (Riedel-deHaën, AG D 3016 Seelze, Alemanha)

H₂O₂ 30% puro (Riedel-deHaën, AG D 3016 Seelze, Alemanha)

Inicialmente prepararam-se as seguintes soluções:

HCl 32% - verteu-se 865 ml de HCl 37% para um balão volumétrico de vidro de um litro e perfez-se o volume de 1l com água destilada.

HCl 3N - verteu-se 299 ml de HCl 32% para um balão volumétrico de vidro de um litro e perfez-se o volume de 1l com água destilada

A partir destas soluções e dos outros reagentes foram preparadas as seguintes soluções:

Solução (1) - 99 ml CH₃OH : 1 ml HCl 32%

Solução (2) - 5 ml CH₃OH : 1 ml HCl 3N

Solução (3) - 1 ml H₂O₂ 30% : 9 ml Solução (2)

Procedimento experimental:

Colocaram-se aproximadamente 0.2g (base seca) de morango em pó humidificado num tubo de centrifuga ao qual se adicionaram 10 ml de solução (1). Com a ajuda de uma vareta de vidro misturou-se bem de modo a obter a máxima extracção. Seguidamente, centrifugou-se a 3200 rpm durante 5 min, decantou-se e filtrou-se o extracto sobre lã de vidro. Sobre o resíduo repetiu-se por três vezes as operações de adição de solução (1), centrifugação e filtração.

Os extractos obtidos foram reunidos num balão volumétrico de vidro de 50 ml, adicionando a solução (1) de modo a perfazer o volume de 50ml.

Retirou-se 1 ml da solução obtida para 2 tubos de ensaio:

A - No primeiro adicionaram-se 10 ml da solução (2).

B - No segundo 10 ml da solução (3).

Deixou-se em repouso durante 15 min numa câmara escura. Findo este tempo mediu-se a absorvância numa célula de quartzo de 1 cm a 528 nm, num espectrofotómetro UV/VIS PERKIN ELMER Lambda 2, a solução do tubo A contra a solução do tubo B, que funcionou como branco. A Figura 5.3 esquematiza o procedimento experimental com o morango.

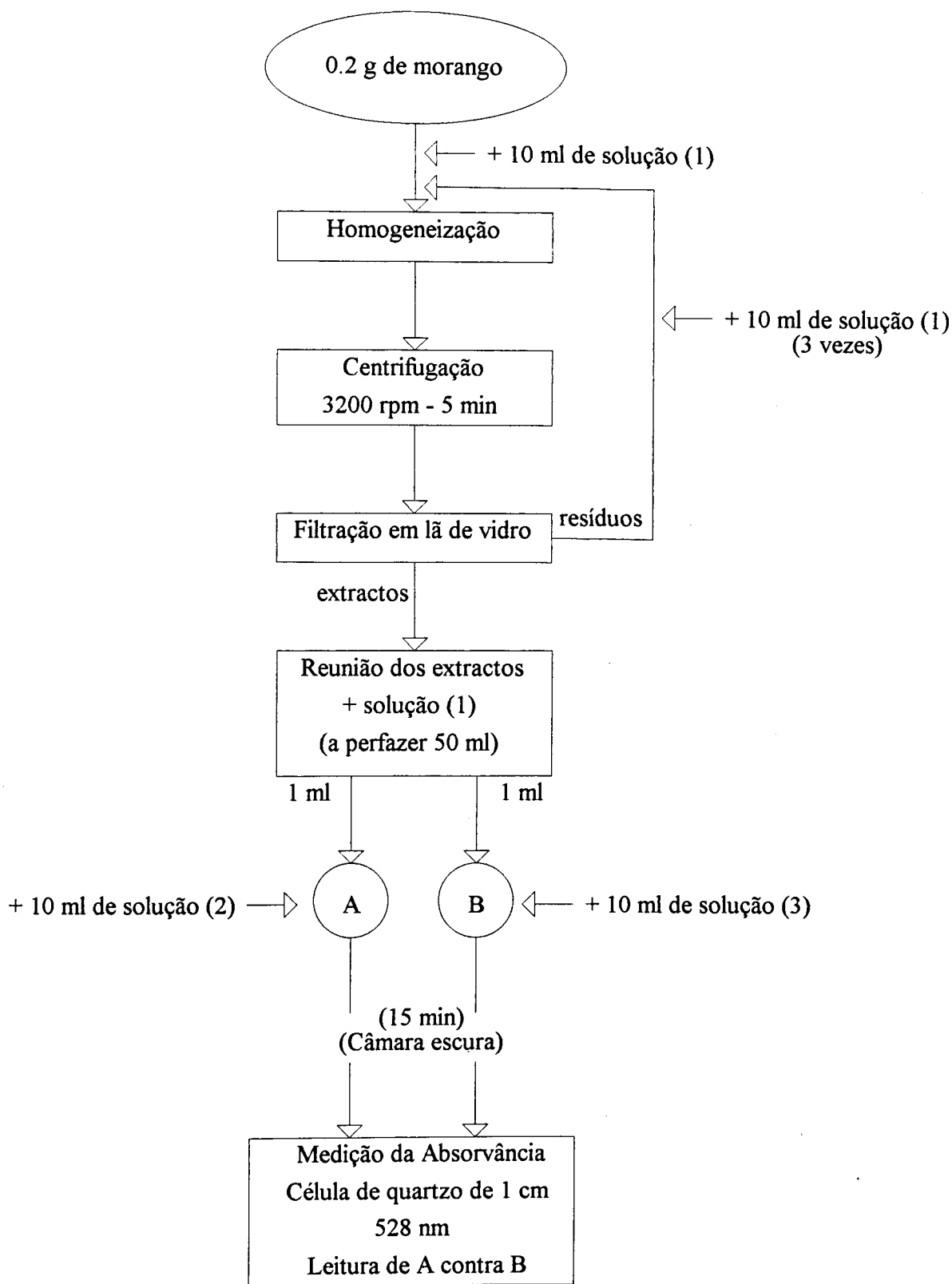


Figura 5.3 - Esquema do procedimento experimental para a determinação da cinética de escurecimento do morango.

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Observação visual das amostras

Durante a armazenagem e para algumas condições de temperatura e humidade, observou-se alteração da cor do produto: a cebola em pó mudou de um creme uniforme para amarelo acastanhado e posteriormente para castanho; o morango em pó passou de rosa para vermelho e posteriormente para vermelho acastanhado ou mesmo castanho em alguns casos.

5.3.2 Cinética da reacção de escurecimento

Cebola

As leituras efectuadas para o tempo zero foram excluídas dos cálculos cinéticos devido ao período de equilíbrio para as condições de temperatura e humidade fixadas.

Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 5.4 a 5.6; cada ponto representa uma média de três ensaios.

O escurecimento não-enzimático da cebola ajusta-se a uma cinética de ordem zero (Equação 5.6).

$$A = A_0 + Kt \quad (5.6)$$

em que:

- A - valor de escurecimento medido pela Absorvância
- A_0 - valor de escurecimento inicial
- K - coeficiente da velocidade de reacção (dia^{-1})
- t - tempo (dia)

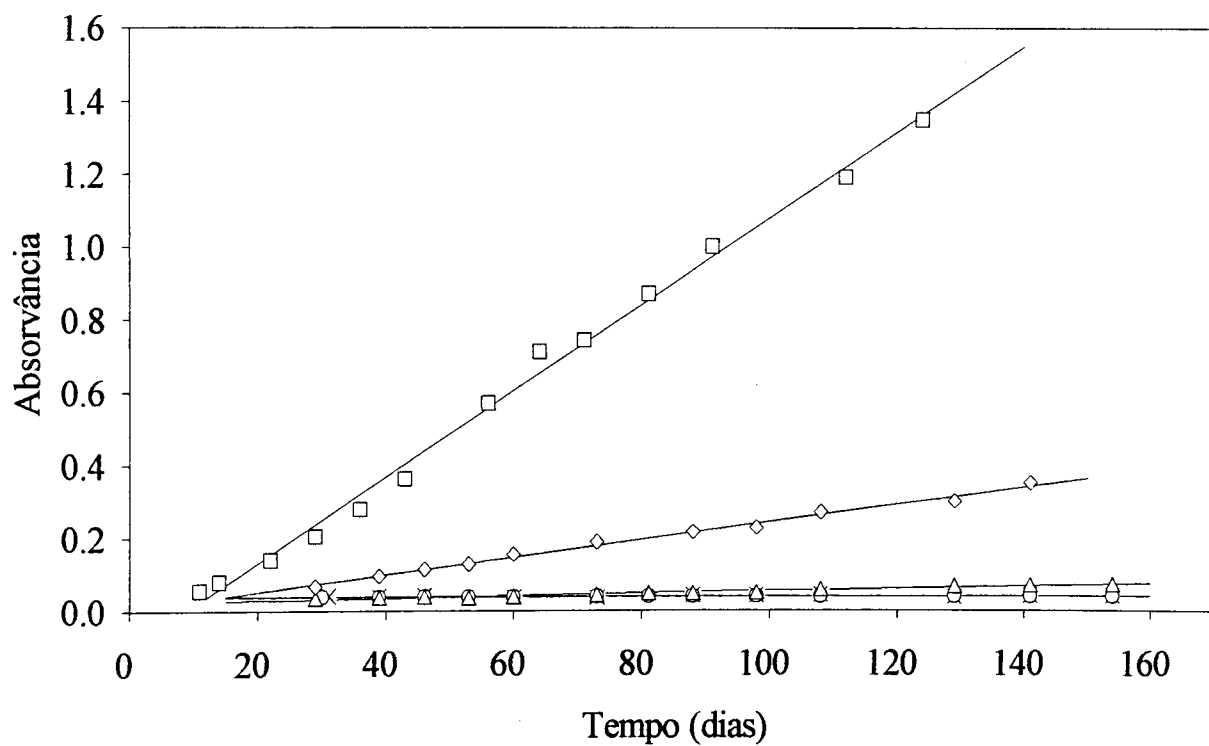


Figura 5.4 - Escurecimento não-enzimático da cebola liofilizada em pó humedecida numa atmosfera de 33% de humidade relativa a diferentes temperaturas (×: 5°C; ○ : 15°C; △ : 25°C; ◇ : 35°C; □ : 45°C).

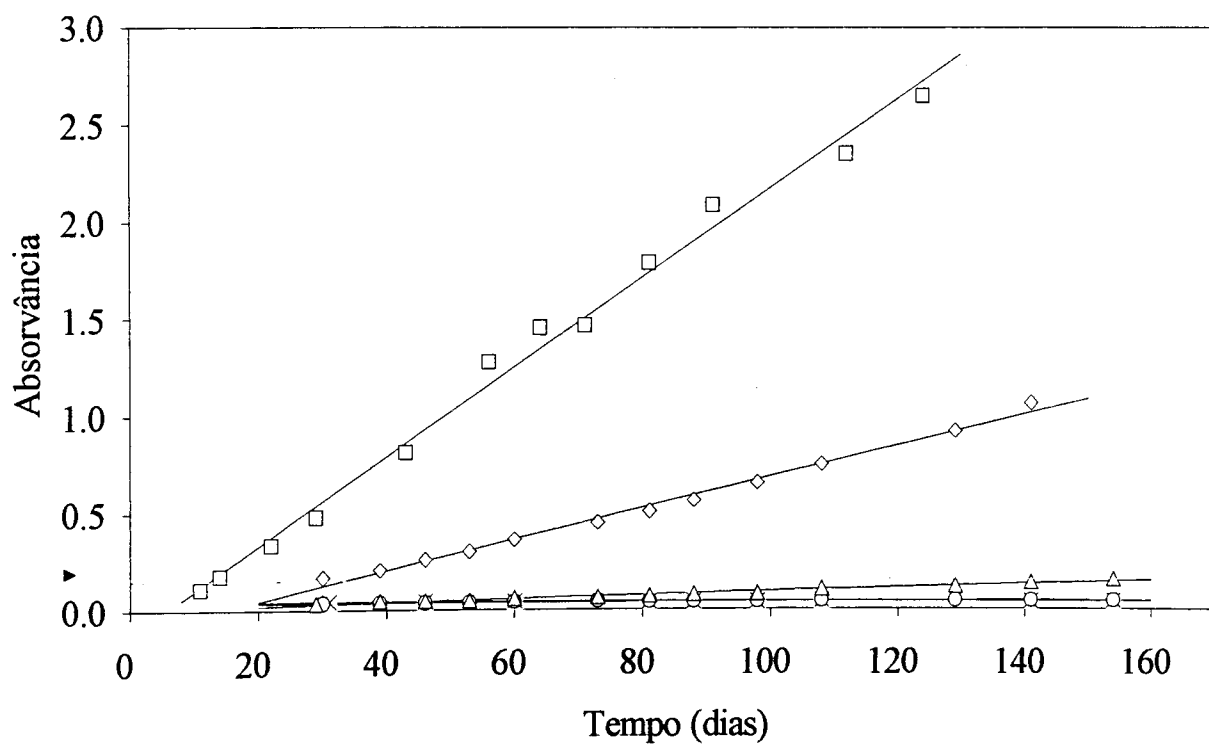


Figura 5.5 - Escurecimento não-enzimático da cebola liofilizada em pó humidificada numa atmosfera de 44% de humidade relativa a diferentes temperaturas (x : 5°C; o : 15°C; Δ : 25°C; ◇ : 35°C; □ : 45°C).

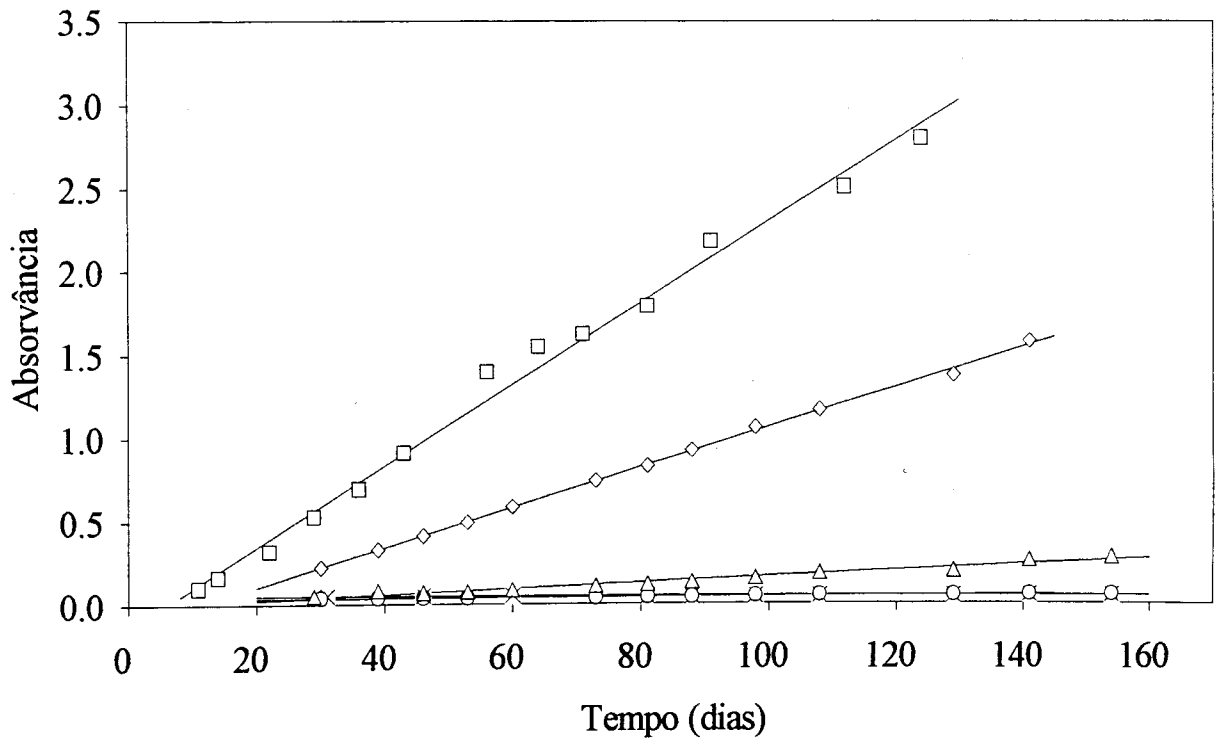


Figura 5.6 - Escurecimento não-enzimático da cebola liofilizada em pó humedecida numa atmosfera de 53% de humidade relativa a diferentes temperaturas (× : 5°C; ○ : 15°C; △ : 25°C; ◇ : 35°C; □ : 45°C).

A velocidade de escurecimento não-enzimático aumenta com a temperatura e a humidade relativa como se pode ver pelas Figuras 5.7 e 5.8.

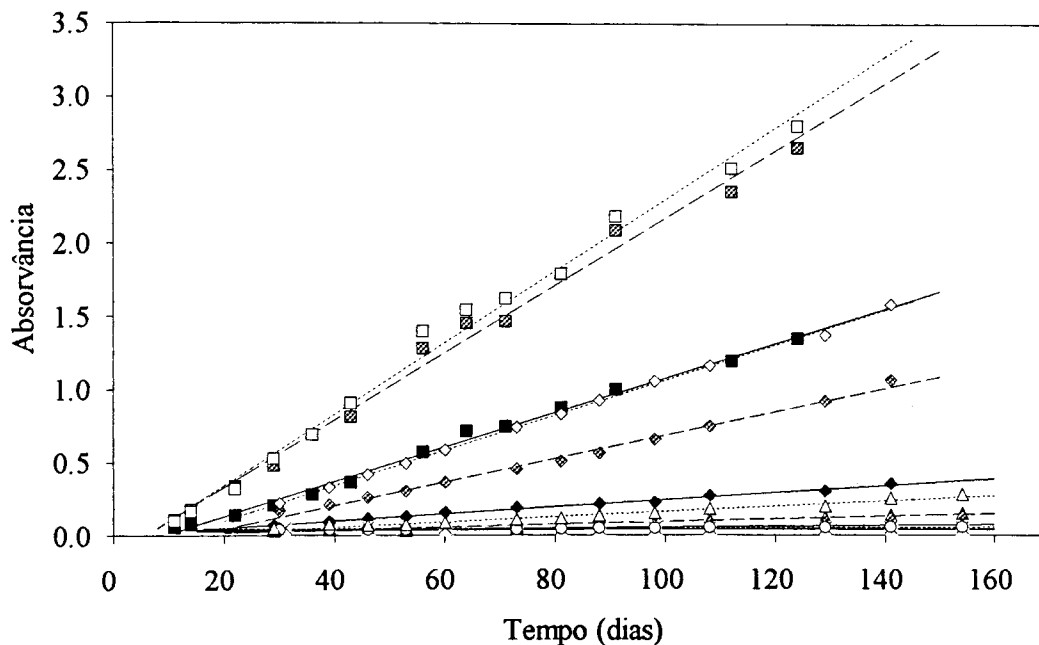


Figura 5.7 - Escurecimento não-enzimático da cebola liofilizada em pó a diferentes temperaturas e humidades relativas (× : 5°C; ○ : 15°C; Δ : 25°C; ◇ : 35°C; □ : 45°C - sendo o símbolo a preto referente a 33%, a cinzento 44% e a branco 53% de humidade relativa).

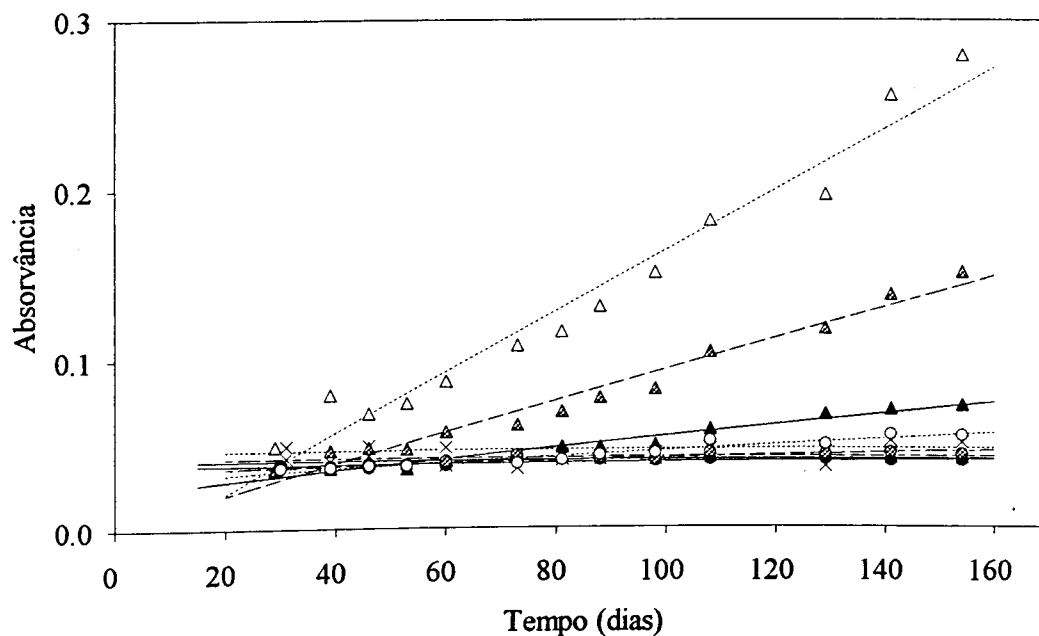


Figura 5.8 - Escurecimento não-enzimático da cebola liofilizada em pó a diferentes temperaturas e humidades relativas (× : 5°C; ○ : 15°C; Δ : 25°C - sendo o símbolo a preto referente a 33%, a cinzento 44% e a branco 53% de humidade relativa) na gama de absorvância de 0 a 0.3.

Os valores do coeficiente da velocidade de reacção, assim como o erro relativo associado, encontram-se na Tabela 5.1, sendo o ajuste obtido representado nas Figuras anteriores (Fig. 5.2 a 5.6).

Tabela 5.1 - Valores do coeficiente de velocidade, desvio padrão e erro relativo associados, a diferentes temperaturas e actividades da água, para a cebola liofilizada em pó.

Temperatura (°C)	a_w	K (dia ⁻¹)	s, desvio padrão (erro relativo (%))
5	0.336	2.77E-6	2.2E-5
	0.443	3.16E-6	1.7E-5
	0.539	4.97E-6	2.9E-5
15	0.333	1.87E-5	6.45E-6 (34%)
	0.444	6.79E-5	1.20E-5 (14%)
	0.535	1.68E-4	1.62E-5 (9.6%)
25	0.329	3.27E-4	2.14E-5 (6.5%)
	0.443	9.19E-4	4.95E-5 (5.4%)
	0.534	1.79E-3	1.05E-4 (5.9%)
35	0.318	2.40E-3	7.24E-5 (3.0%)
	0.436	8.02E-3	2.17E-4 (2.7%)
	0.515	1.20E-2	1.37E-4 (1.1%)
45	0.309	1.18E-2	2.58E-4 (2.2%)
	0.429	2.28E-2	6.61E-4 (2.9%)
	0.496	2.44E-2	6.84E-4 (2.8%)

$$\text{erro relativo} = \frac{s}{K_{\text{médio}}} \times 100$$

Os valores do coeficiente de velocidade a 5°C não são considerados nos cálculos posteriores uma vez que o erro relativo associado é extraordinariamente grande.

Tal como já foi exposto no Capítulo 2 a actividade da água das soluções saturadas de sais varia com a temperatura. Para poder estudar a variação do coeficiente de velocidade com a temperatura é necessário corrigir os valores de K para a mesma actividade da água. Assim, os valores de K a 15, 35 e 45°C foram ajustados por uma regressão linear (K vs. a_w) e, a partir

desta, foram calculados os valores para a_w , igual 0.329, 0.443 e 0.534 respectivamente (valores de a_w a 25°C). Assim para os cálculos posteriores, os valores do coeficiente de velocidade de utilizados são os apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Valores dos coeficientes de velocidade corrigidos para a mesma actividade da água.

Temperatura (°C)	a_w	K (dia ⁻¹)
15	0.33	5.96E-6
	0.44	8.90E-5
	0.53	1.55E-4
25	0.33	3.27E-4
	0.44	9.19E-4
	0.53	1.79E-3
35	0.33	2.90E-3
	0.44	8.46E-3
	0.53	1.29E-2
45	0.33	1.39E-2
	0.44	2.20E-2
	0.53	2.84E-2

Samaniego-Esquerre et al. (1991) determinaram, pelo mesmo método, a cinética de escurecimento de cebola branca seca em flocos (comercialmente preparada nos Estados Unidos da América), a três temperaturas (20, 30 e 40°C) e a três humidades relativas (33, 44, e 59% HR), obtendo, igualmente, uma cinética de ordem zero. Os coeficientes de velocidade obtidos por estes autores são concordantes com os aqui obtidos (da mesma ordem de grandeza). Por vezes, para determinada temperatura e humidade relativa, o valor do coeficiente de velocidade é ligeiramente superior ao esperado com base neste trabalho. No entanto, atendendo que se trata de uma variedade diferente da aqui utilizada e desidratada por um processo diferente é natural que a cinética de degradação seja diferente.

Morango

Os resultados obtidos, absorvância (média de dois/três ensaios) em função do tempo, encontram-se apresentados nas Figuras 5.9 a 5.12.

Pela Figura 5.12 verifica-se que a velocidade de degradação da antocianina no morango liofilizado aumenta com a temperatura e a humidade relativa.

Pode-se inferir da observação dos resultados que a cinética de degradação não é de ordem zero. Vários autores propõem uma cinética de 1ª ordem para a degradação da antocianina (conserva de morango - Kertesz e Sondheimer, 1948; sumo de morango - El-Kady e Ammar, 1977) e mesmo para a degradação do pigmento comercializável (Markakis et al., 1957; Keith e Powers, 1965; Tinsley e Bockian, 1960; Daravingas e Cain, 1968). No entanto, Erlandson e Wrolstad (1972), num estudo de degradação de antocianina em morango liofilizado em pó, a 37°C e humidificado a várias humidades relativas, observaram que a cinética de degradação era de ordem superior a um.

Os resultados foram ajustados a uma cinética de 1ª e 2ª ordem, verificando-se que a degradação da antocianina é melhor representada por uma cinética de 2ª ordem (Equação 5.7), O ajuste obtido é apresentado nas Figuras 5.13 a 5.15.

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + Kt \quad (5.7)$$

em que:

- A - quantidade de antocianina medida pela absorvância
- A₀ - quantidade de antocianina inicial
- K - velocidade de reacção (dia⁻¹)
- t - tempo (dia)

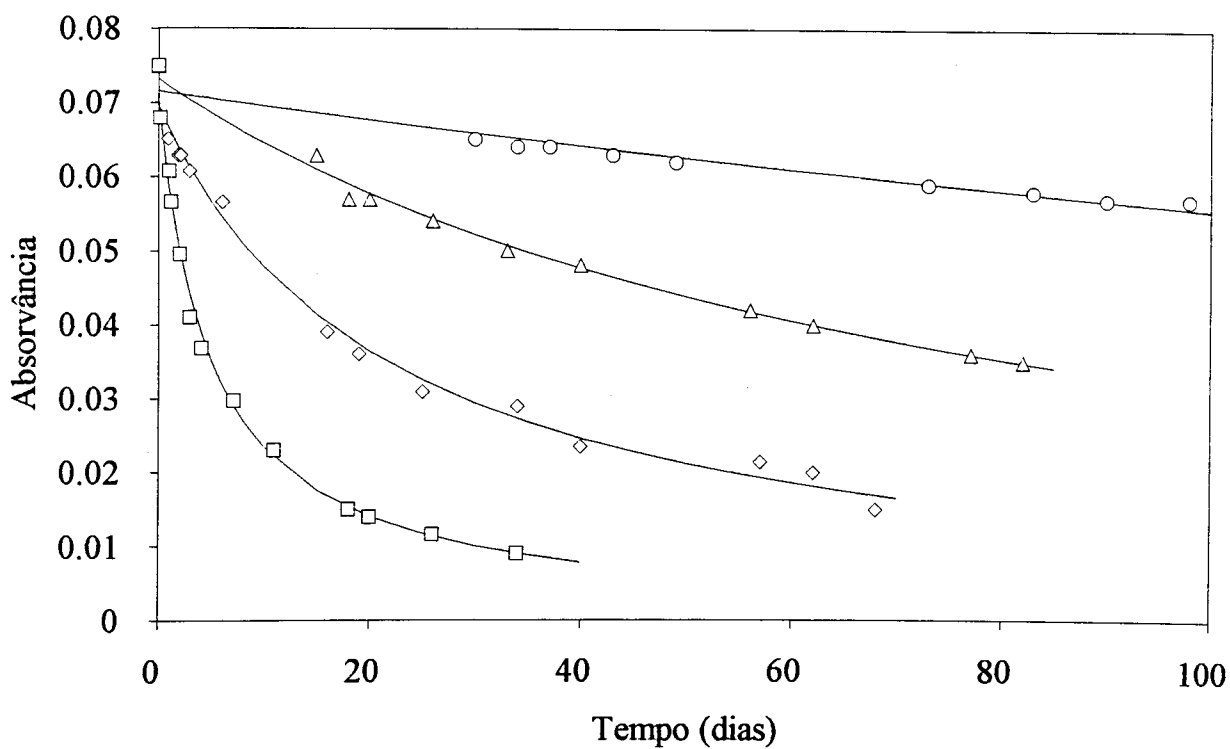


Figura 5.9 - Degradação da antocianina em morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 33% de humidade relativa a diferentes temperaturas (○ : 15°C; △ : 25°C; ◇ : 35°C; □ : 45°C).

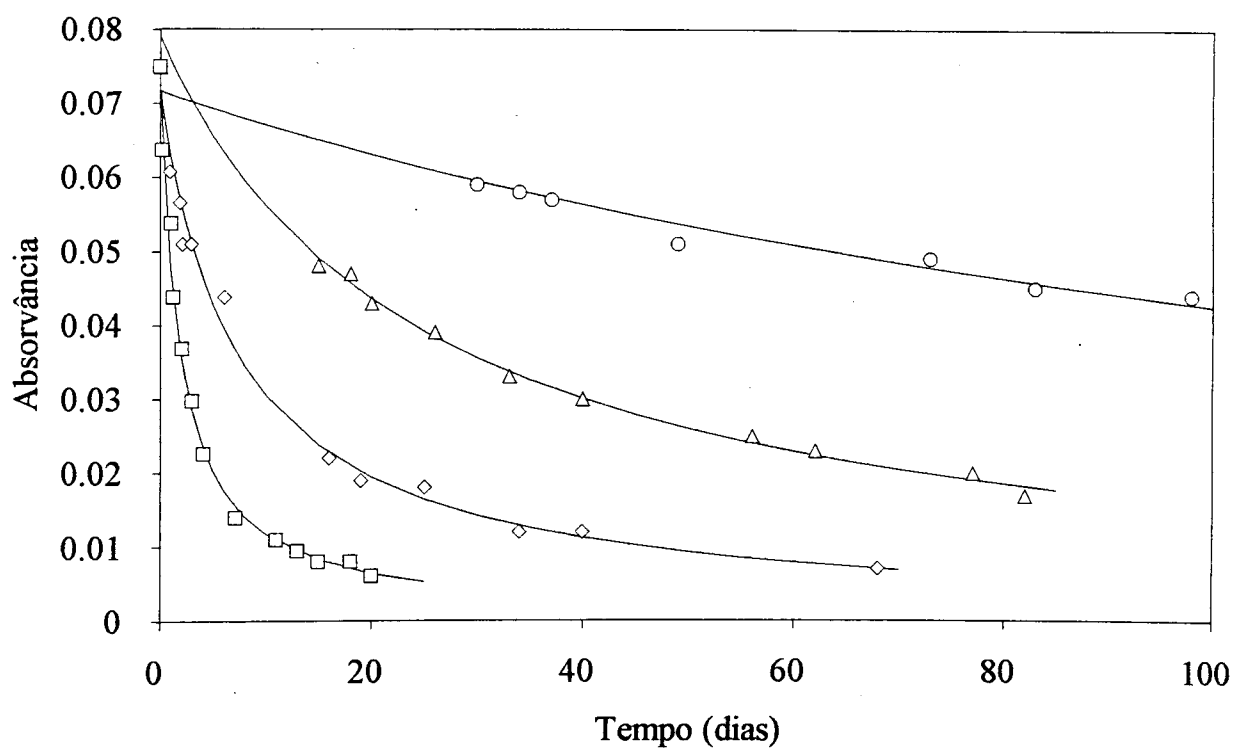


Figura 5.10 - Degradação da antocianina em morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 44% de umidade relativa a diferentes temperaturas (○ : 15°C; △ : 25°C; ◇ : 35°C; □ : 45°C).

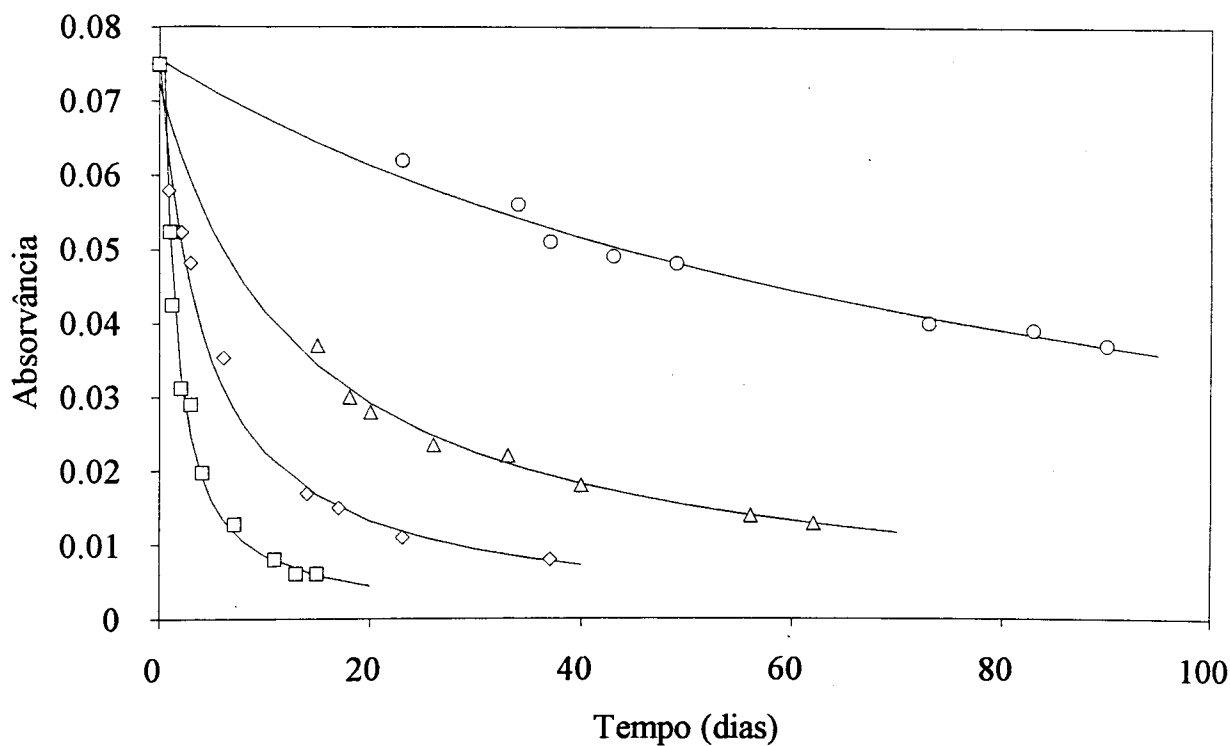


Figura 5.11 - Degradação da antocianina em morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 53% de umidade relativa a diferentes temperaturas (○ : 15°C; △ : 25°C; ◇ : 35°C; □ : 45°C).

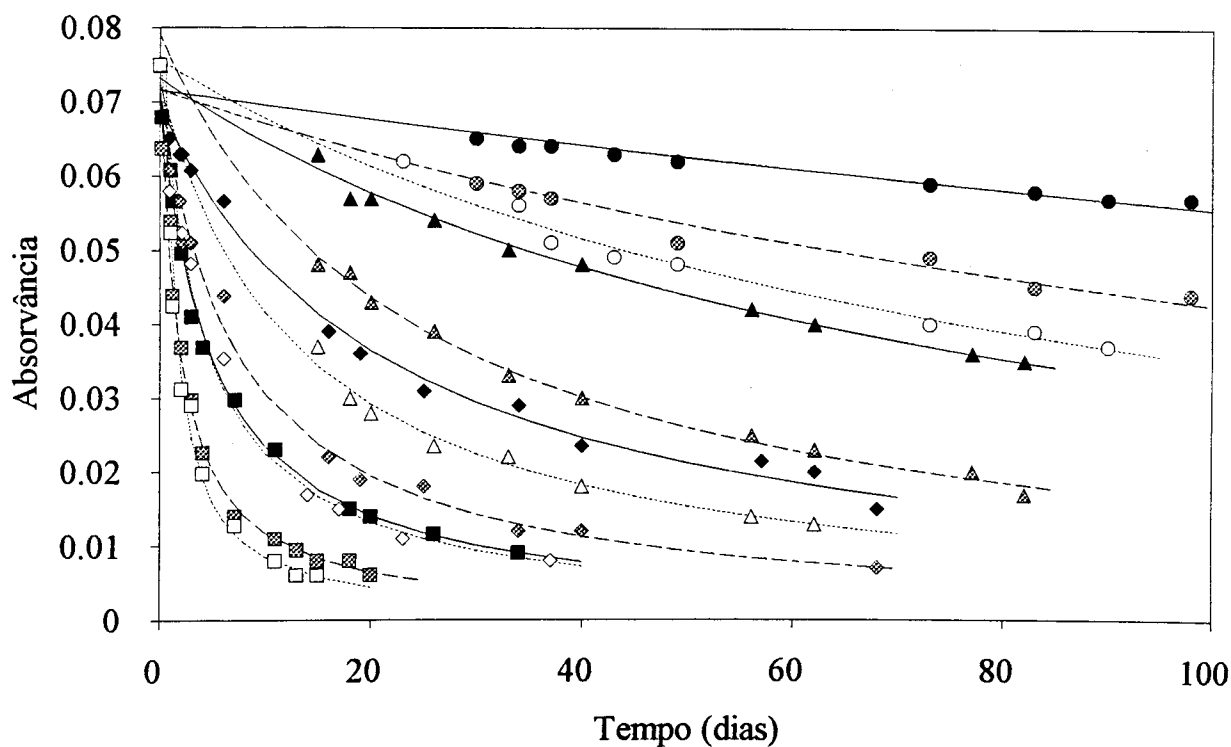


Figura 5.12 - Degradação da antocianina em morango liofilizado em pó a diferentes temperaturas e humidades relativas (○ : 15°C; △ : 25°C; ◇ : 35°C; □ : 45°C - sendo o símbolo a preto referente a 33%, a cinzento 44% e a branco 53% de humidade relativa).

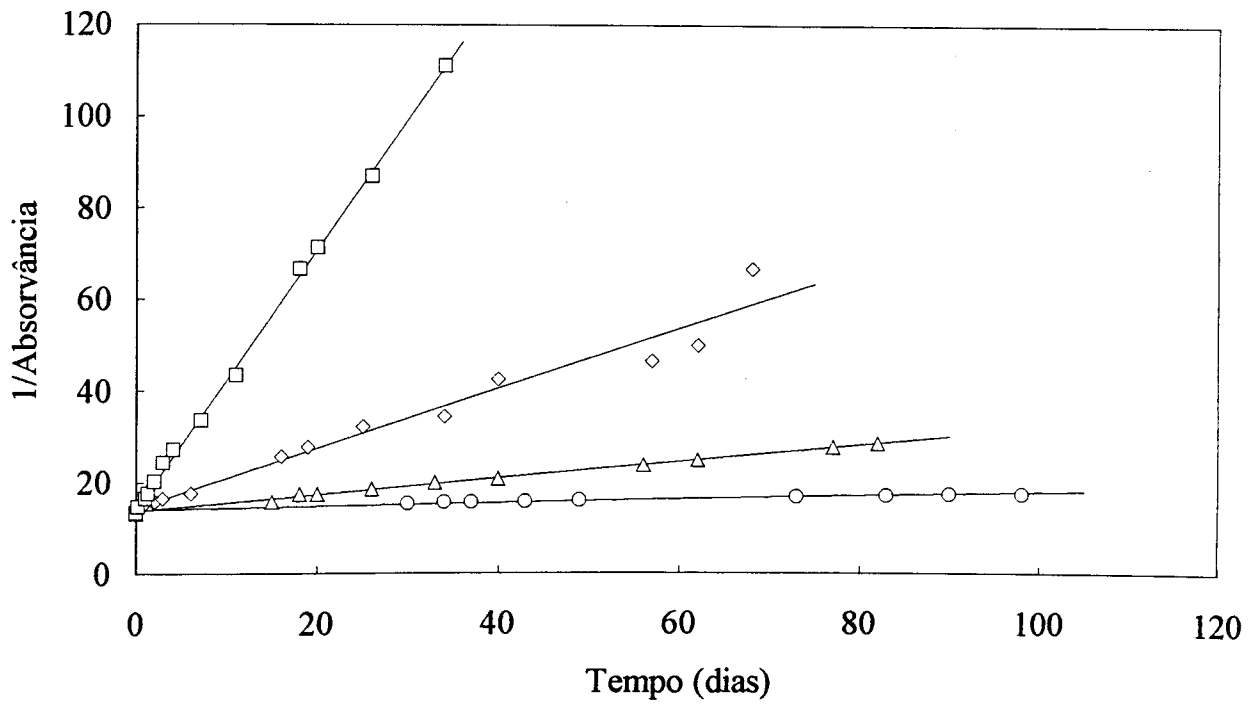


Figura 5.13 - Inverso da absorvância em função do tempo para morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 33% de humidade relativa a diferentes temperaturas (○ : 15°C; △ : 25°C; ◇ : 35°C; □ : 45°C).

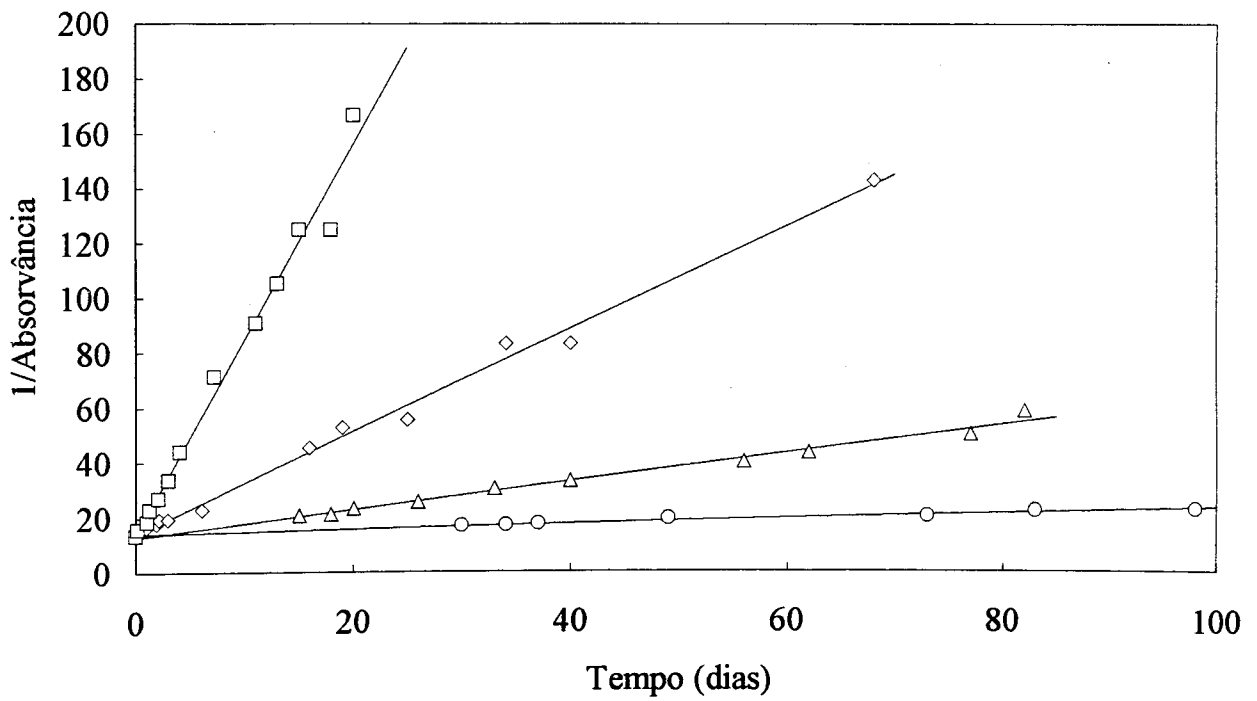


Figura 5.14 - Inverso da absorvância em função do tempo para morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 44% de umidade relativa a diferentes temperaturas (○ : 15°C; △ : 25°C; ◇ : 35°C; □ : 45°C).

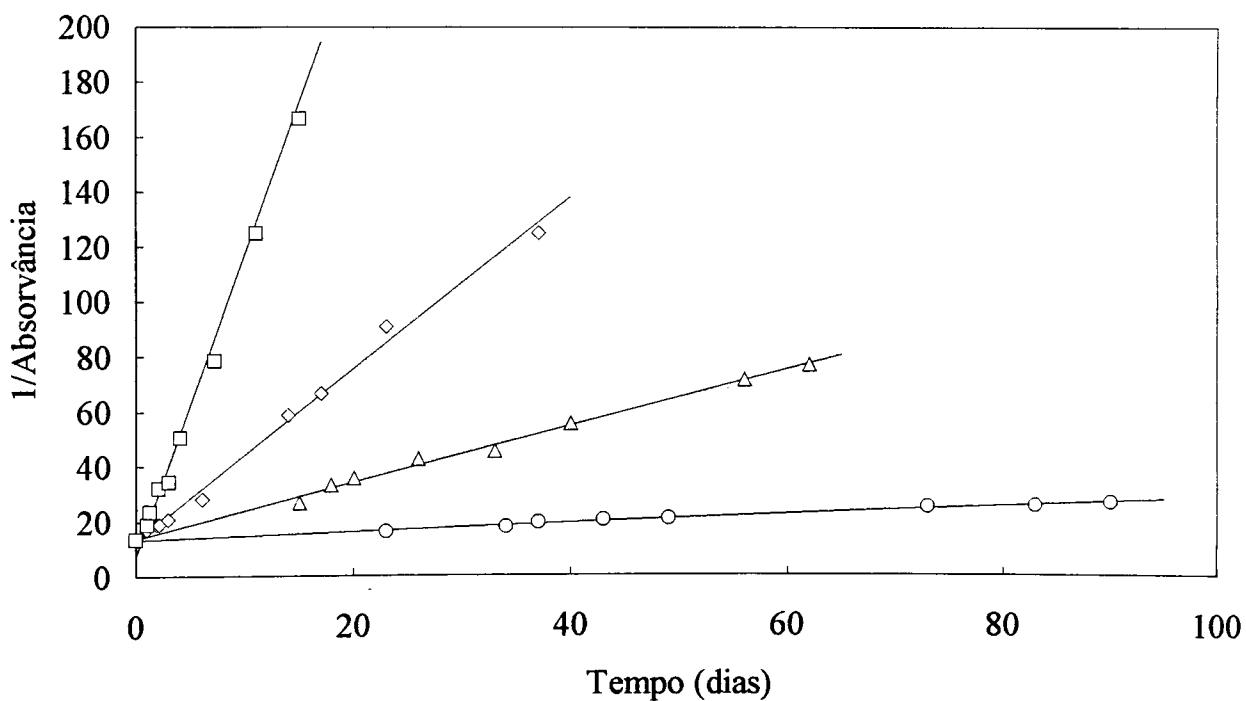


Figura 5.15 - Inverso da absorvância em função do tempo para morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 53% de umidade relativa a diferentes temperaturas (○ : 15°C; △ : 25°C; ◇ : 35°C; □ : 45°C).

Os valores do coeficiente de velocidade da reacção assim como o erro relativo associado são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Valores do coeficiente de velocidade, desvio padrão e erro relativo associados, a diferentes temperaturas e actividades da água, para o morango liofilizado em pó.

Temperatura (°C)	α_w	K (dia ⁻¹)	s, desvio padrão (erro relativo (%))
15	0.333	4.01E-2	3.31E-3 (8.3%)
	0.444	9.51E-2	6.92E-3 (7.3%)
	0.535	1.55E-1	6.40E-3 (4.1%)
25	0.329	1.83E-1	3.78E-3 (2.1%)
	0.443	5.15E-1	2.00E-2 (3.9%)
	0.534	1.03	2.83E-2 (2.8%)
35	0.318	6.55E-1	3.68E-2 (5.6%)
	0.436	1.87	4.90E-2 (2.6%)
	0.515	3.13	8.18E-2 (2.6%)
45	0.309	2.84	2.92E-2 (1.0%)
	0.429	7.11	2.65E-1 (3.7%)
	0.496	11.0	4.57E-1 (4.1%)

$$\text{erro relativo} = \frac{s}{K_{\text{médio}}} \times 100$$

Tal como para a cebola corrigiram-se os valores de K para a mesma actividade. Os valores corrigidos apresentam-se na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Valores dos coeficientes de velocidade corrigidos para a mesma actividade da água, para o morango liofilizado em pó.

Temperatura (°C)	a_w	K (dia ⁻¹)
15	0.33	3.54E-2
	0.44	1.00E-1
	0.53	1.51E-1
25	0.33	1.83E-1
	0.44	5.15E-1
	0.53	1.03
35	0.33	7.22E-1
	0.44	2.13
	0.53	3.26
45	0.33	3.47
	0.44	8.33
	0.53	12.2

5.3.3 Relação da cinética de deterioração com a temperatura.

De acordo com o exposto em 5.1.2., representando o logaritmo do coeficiente da velocidade em função do inverso da temperatura obter-se-ia uma linha recta se a variação de K com a temperatura fosse bem descrita pela equação de Arrhenius e uma linha curva no caso da equação de WLF. As Figuras 5.16 e 5.17 representam $\ln(K)$ em função de $1/T$ para a cebola e morango respectivamente, representando a linha a tracejado o ajuste de Arrhenius.

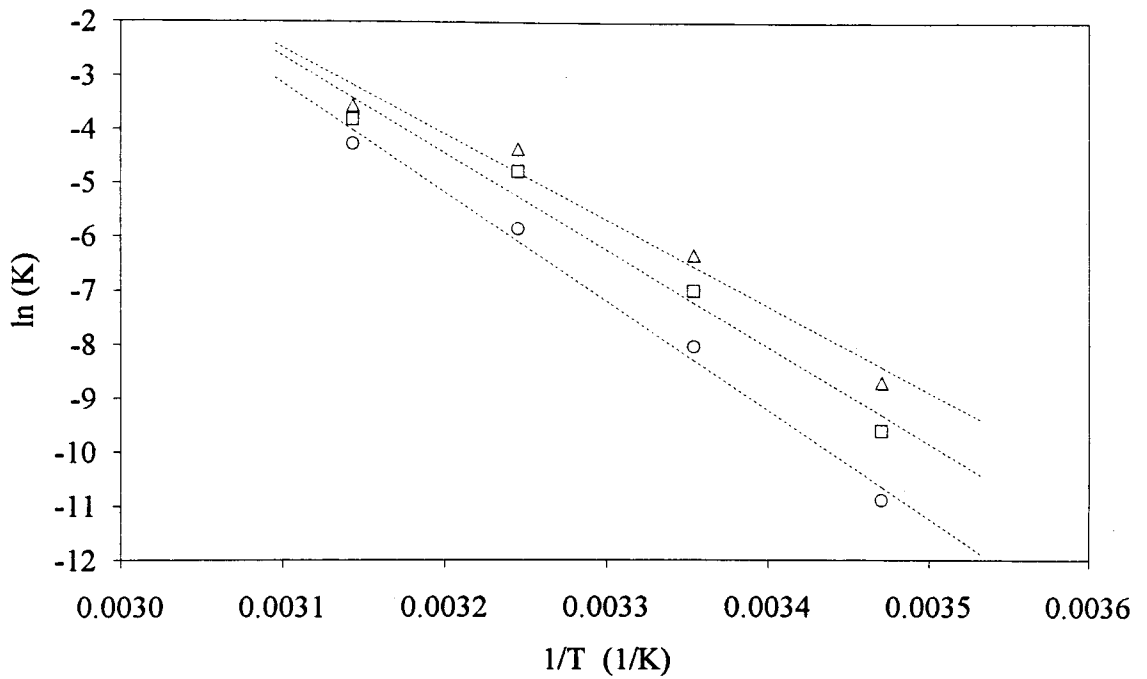


Figura 5.16 - $\ln(K)$ vs. $1/T$, para: \circ : $a_w = 0.33$; \square : $a_w = 0.44$; \triangle : $a_w = 0.53$; ----- equação de Arrhenius, para a cebola.

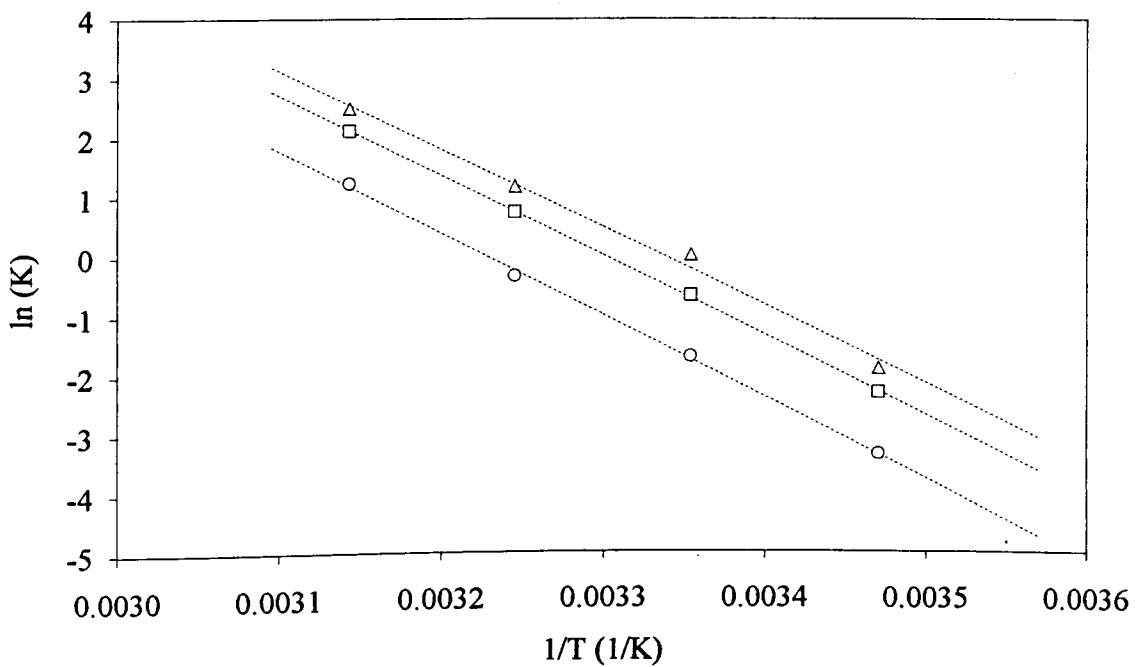


Figura 5.17 - $\ln(K)$ vs. $1/T$, para: \circ : $a_w = 0.33$; \square : $a_w = 0.44$; \triangle : $a_w = 0.53$; ----- equação de Arrhenius, para o morango.

A análise da Figura 5.16 (relativa à cebola), sugere que os resultados não parecem ser bem descritos pelo modelo de Arrhenius, indiciando serem melhor ajustados pelo modelo de WLF (dependência de $\ln(K)$ com $1/T$ é melhor descrita por uma linha curva). Pelo contrário, os resultados relativos ao morango (Figura 5.17) parecem ser bem ajustados pela equação de Arrhenius.

Ajuste dos resultados às equações de Arrhenius e William-Landel-Ferry

Os parâmetros das equações foram determinados utilizando um algoritmo de mínimos quadrados à forma original (não-linearizada) das equações.

Equação de Arrhenius

Os parâmetros obtidos para a equação de Arrhenius, bem como o desvio padrão do ajuste, são indicados nas Tabelas 5.5 e 5.6 para a cebola e morango, respectivamente:

Tabela 5.5 - Valores dos parâmetros da equação de Arrhenius e do desvio padrão do ajuste para a cebola.

a_w	K_o	$-E_a/R$	s
0.33	8.14E25	2.03E4	0.50
0.44	1.32E23	1.80E4	0.72
0.53	2.97E20	1.60E4	0.70

Tabela 5.6 - Valores dos parâmetros da equação de Arrhenius e do desvio padrão do ajuste para o morango.

a_w	K_o	$-E_a/R$	s
0.33	2.77E19	1.39E4	0.12
0.44	2.11E19	1.35E4	0.05
0.53	1.20E19	1.32E4	0.29

Equação de WLF

A equação de WLF necessita dos valores T_g a cada a_w . Os valores de T_g para a cebola e morango liofilizados em pó (determinados no Capítulo anterior) são indicados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Valores de T_{g_i} para a cebola e o morango liofilizados em pó para a_w igual a 0.33, 0.44 e 0.53.

a_w	T_{g_i} (cebola)	T_{g_i} (morango)
0.33	-11.0	-11.5
0.44	-21.1	-24.7
0.53	-26.1	-38.3

Os parâmetros obtidos para a equação de WLF, bem como o desvio padrão do ajuste, são indicados nas Tabelas 5.8 e 5.9.

Tabela 5.8- Valores dos parâmetros da equação de WLF e do desvio padrão do ajuste para a cebola liofilizada em pó.

a_w	K_g	C_1	C_2	s
0.33	8.66E-13	15.49	28.94	0.04
0.44	2.39E-28	29.98	10.02	0.32
0.53	2.92E-28	30.04	10.80	0.32

Tabela 5.9- Valores dos parâmetros da equação de WLF e do desvio padrão do ajuste para o morango liofilizado em pó.

a_w	K_g	C_1	C_2	s
0.33	4.82E-4	1.24E2	7.33E2	0.10
0.44	2.11E-5	4.14E1	1.55E2	0.03
0.53	3.70E-18	5.32E1	2.08E1	0.17

As Figuras 5.18 e 5.19 representam o \ln (coeficiente de velocidade) em função do inverso da temperatura com os valores dados pelos dois modelos para a cebola e o morango, respectivamente.

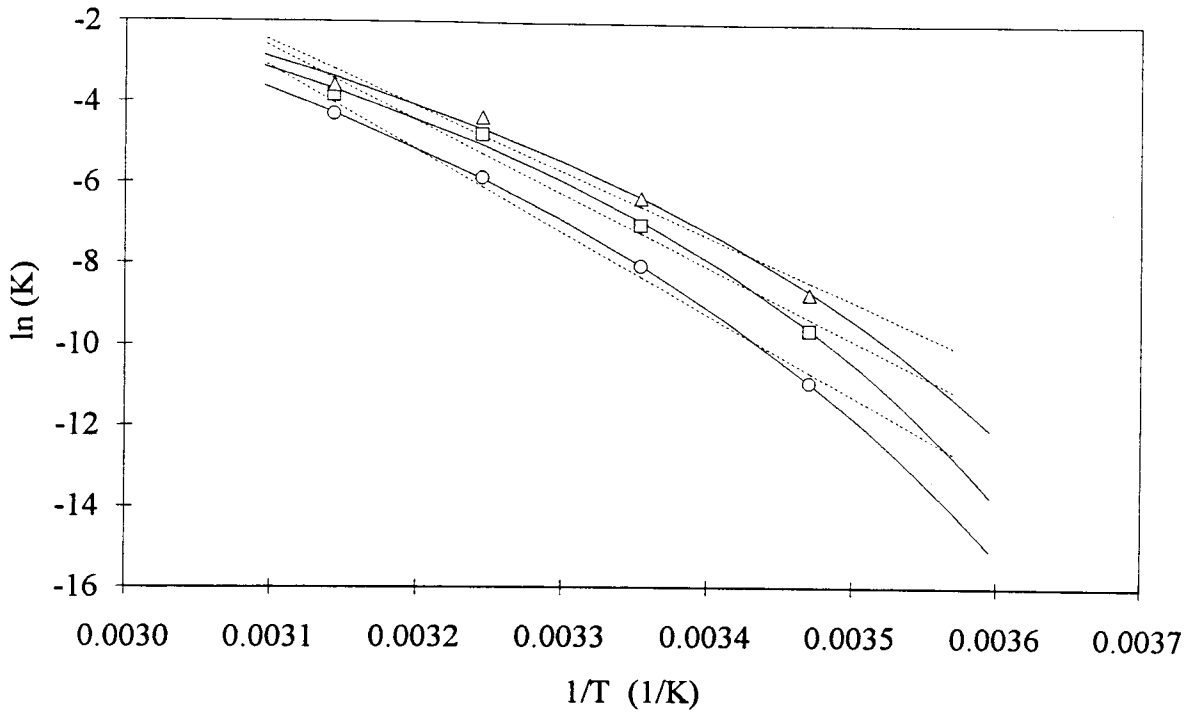


Figura 5.18 - $\ln(K)$ vs. $1/T$, para: $\circ : a_w = 0.33$; $\square : a_w = 0.44$; $\triangle : a_w = 0.53$; ---- equação de Arrhenius; — equação de WLF, para cebola liofilizada em pó.

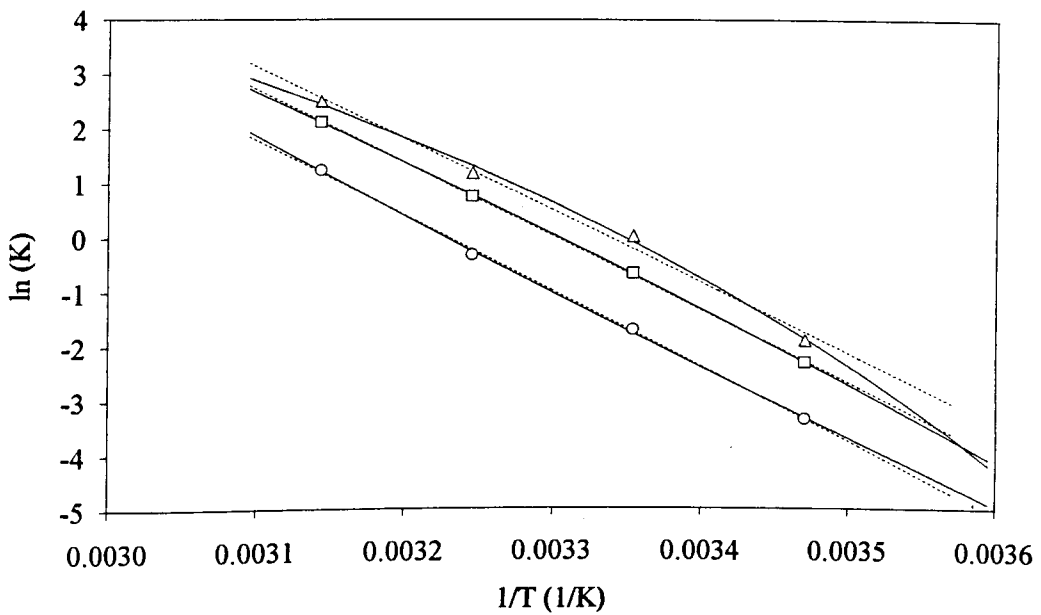


Figura 5.19 - $\ln(K)$ vs. $1/T$, para: $\circ : a_w = 0.33$; $\square : a_w = 0.44$; $\triangle : a_w = 0.53$; ---- equação de Arrhenius; — equação de WLF, para morango liofilizado em pó.

Comparação dos modelos

Para testar qual o modelo que representa melhor a variação de K com a temperatura recorreu-se a um teste F (Green e Margerison, 1977), em que:

$$F(v_1, v_2)_{90\%} = \left(\frac{s_1(v_1)}{s_2(v_2)} \right)^2 \quad (5.8)$$

sendo $s_1 > s_2$

em que:

s_i^2 - variância do modelo i

v_i - número de graus de liberdade para modelo i.

Se o valor de F calculado for superior ao correspondente valor tabelado então pode-se dizer com 90% de confiança que o modelo 2 é melhor que o modelo 1.

Para comparar os dois modelos definiu-se a variância total de um ajuste pela soma das variâncias obtidas por esse ajuste a cada actividade da água, ou seja:

$$s_{Arrh}^2(total) = s_{Arrh(0.33a_w)}^2 + s_{Arrh(0.44a_w)}^2 + s_{Arrh(0.53a_w)}^2$$

$$s_{WLF}^2(total) = s_{WLF(0.33a_w)}^2 + s_{WLF(0.44a_w)}^2 + s_{WLF(0.53a_w)}^2$$

O número de graus de liberdade (v_1) para o modelo de Arrhenius é então:

número de pontos: 12

número de parâmetros: 6 (cada equação tem dois parâmetros)

v_1 : 12-6=6

Para o modelo de WLF:

número de pontos: 12

número de parâmetros: 9 (cada equação tem três parâmetros)

v_2 : 12-9=3

Consultando uma tabela $F_{90\%}(6,3) = 5.28$.

Cebola

Assim, para a cebola, o valor de $s_{Arrh.(total)}^2 = 1.26$, e o valor de $s_{WLF(total)}^2 = 0.227$,

sendo $F = \frac{1.26}{0.227} = 5.55$, maior do que o valor tabelado (5.28).

Pode-se assim concluir que, estatisticamente, a dependência de K com T é melhor descrita pela equação de WLF do que pela de Arrhenius.

Morango

No caso do morango, o valor de $s_{Arrh.(total)}^2 = 0.100$, e o valor de $s_{WLF(total)}^2 = 0.046$,

sendo $F = \frac{0.100}{0.046} = 2.17$, menor do que o valor tabelado (5.28).

Para este caso, estatisticamente, não é possível concluir que um modelo é melhor do que o outro

Análise dos resíduos

As Figuras 5.20 a 5.23 representam os desvios dos modelos em relação aos valores determinados (sendo Km o valor de K previsto pelo modelo - Arrhenius ou WLF). A análise da Figura 5.20, relativa à cebola, evidencia uma dependência dos resíduos com a temperatura no ajuste de Arrhenius que não se verifica no modelo de WLF (Fig. 5.21). No caso do morango, a análise dos resíduos não apresenta nenhuma tendência, verificando-se apenas que a soma dos resíduos dados pela Equação de WLF é menor do que a de Arrhenius.

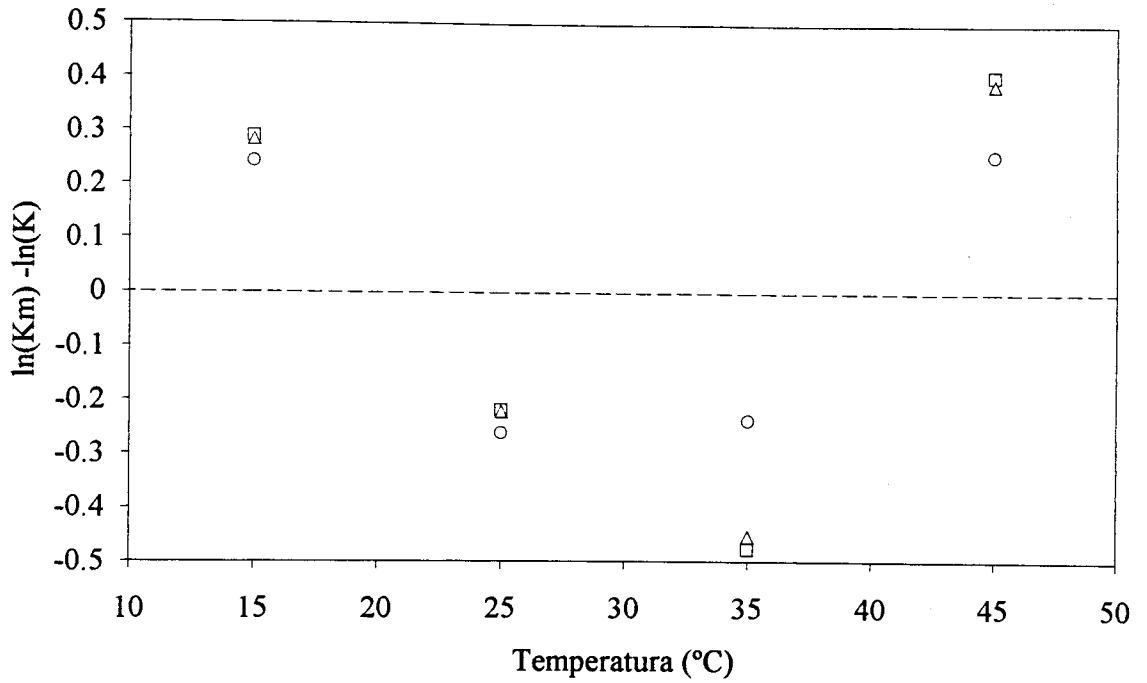


Figura 5.20 - Análise dos resíduos dados pela Equação de Arrhenius para a cebola (\circ : $\alpha_w = 0.33$; \square : $\alpha_w = 0.44$; \triangle : $\alpha_w = 0.53$)

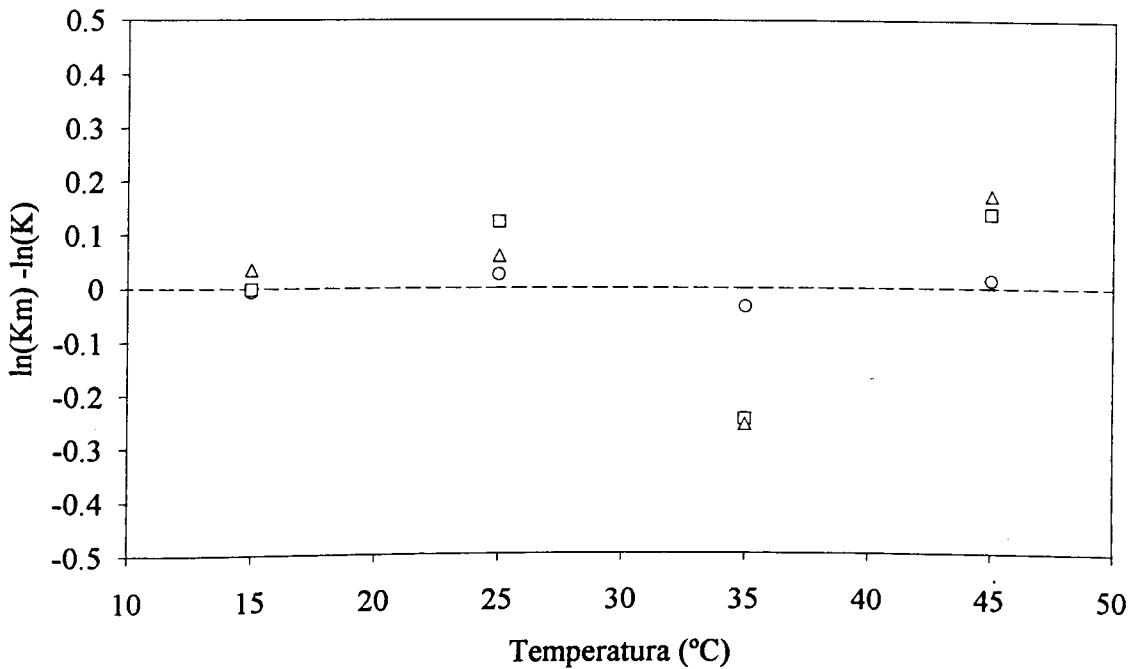


Figura 5.21 - Análise dos resíduos dados pela Equação de WLF para a cebola (\circ : $\alpha_w = 0.33$; \square : $\alpha_w = 0.44$; \triangle : $\alpha_w = 0.53$)

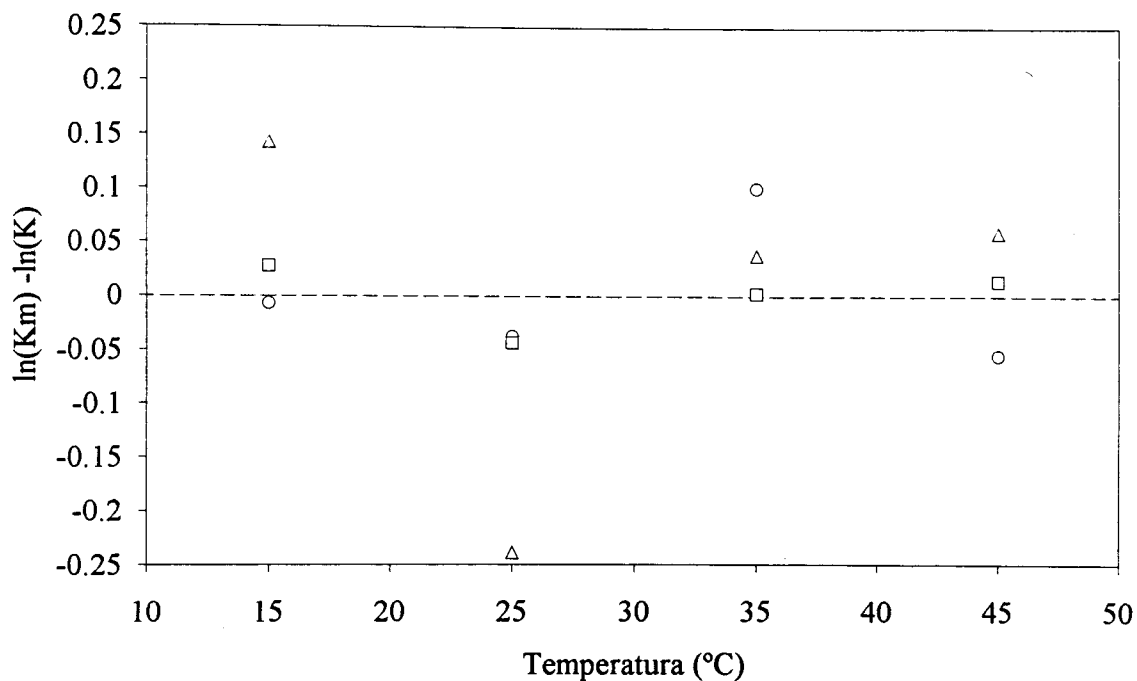


Figura 5.22 - Análise dos resíduos dados pela Equação de Arrhenius para o morango (○ : $a_w = 0.33$; □ : $a_w = 0.44$; △ : $a_w = 0.53$)

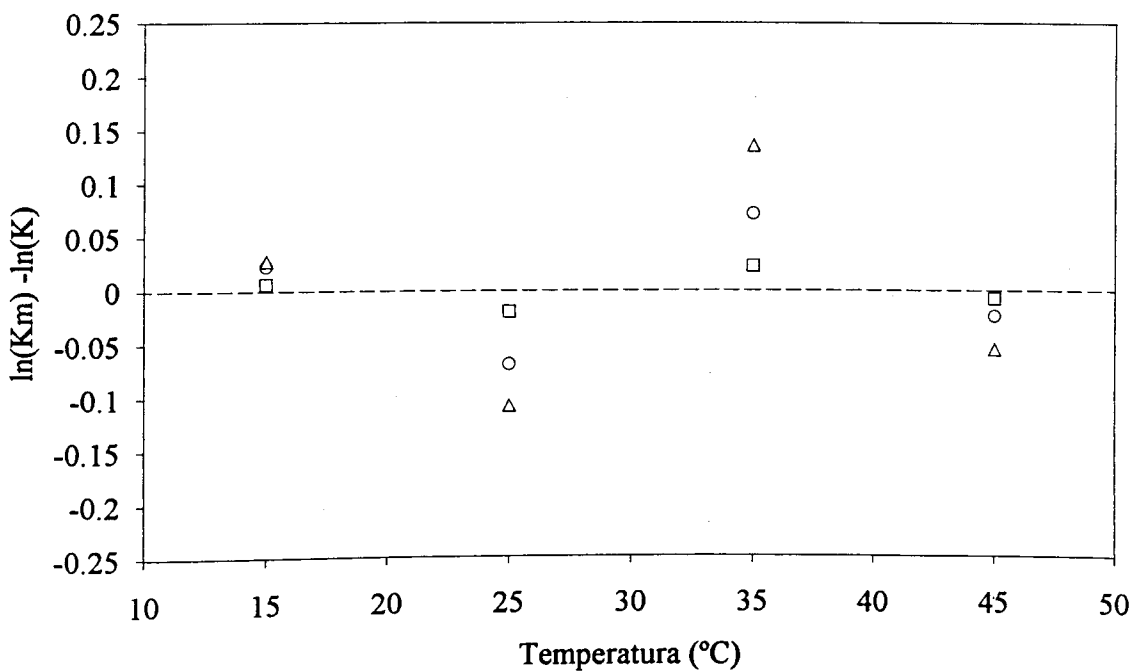


Figura 5.23 - Análise dos resíduos dados pela Equação de WLF para o morango (○ : $a_w = 0.33$; □ : $a_w = 0.44$; △ : $a_w = 0.53$).

5.4 Conclusões

A medição da absorvância provou ser um bom método para seguir a alteração de cor. A análise dos dados cinéticos sugeriu uma cinética de ordem zero para o escurecimento não-enzimático da cebola e de segunda ordem para a degradação da antocianina no morango.

Verificou-se que a velocidade de escurecimento de ambos os produtos aumenta com a temperatura e a humidade relativa. Assim, na gama de temperaturas e humidades relativas estudada, pode-se dizer que a deterioração da cor (devida ao escurecimento não-enzimático) da cebola e morango liofilizados à temperatura ambiente é menor quanto mais baixa for a humidade relativa.

A interpretação do comportamento dos alimentos à luz da teoria dos polímeros, relacionando aspectos estruturais dos alimentos com aspectos funcionais dependentes da mobilidade do plastificante com o objectivo de fazer previsões sobre as suas propriedades, parece ser plausível; a hipótese mencionada no Capítulo 1 do possível papel da transição vítrea, alterando a estrutura física do produto e consequentemente a facilidade de difusão dos reagentes no sistema e deste modo afectando as cinéticas de reacção foi confirmada para os produtos em estudo.

A dependência da reacção de escurecimento não-enzimático da cebola com a temperatura, nas gamas de temperatura e humidade relativa estudadas, é melhor ajustada pela equação de Williams-Landel-Ferry (equação desenvolvida no contexto da ciência de polímeros para relacionar a dependência das propriedades mecânicas com a temperatura) do que pela equação de Arrhenius.

Os resultados não são tão evidentes no caso do morango, embora o somatório dos desvios do coeficiente de velocidade calculado pelo modelo de Williams-Landel-Ferry em relação ao determinado experimentalmente seja menor que o somatório dos desvios obtidos pelo modelo de Arrhenius.

Os resultados obtidos apontam para que as alterações de qualidade, em particular o escurecimento não-enzimático, dos alimentos de baixo conteúdo de humidade ou de elevado conteúdo de humidade quando congelados, estejam relacionadas com a transição vítrea, representando a temperatura de transição vítrea, T_g , o parâmetro-chave para a sua caracterização.

Tal como havia sido referido no Capítulo 1, o modelo de Williams-Landel-Ferry tinha revelado a sua importância na descrição das alterações físicas com a temperatura, mas o papel da transição vítrea nas alterações químicas, contudo, estava ainda por esclarecer. Neste Capítulo

deram-se alguns passos nesse esclarecimento, sendo de referir que, para poder tirar ilações definitivas, é indispensável proceder a estudos de estabilidade idênticos com outros produtos, para os quais o diagrama de estado seja conhecido.

5.5 Referências

- ADOGA (1976). "Official Standards and Methods of the American Dehydrated Onion and Garlic Association for Dehydrated Onion and Garlic Products". California.
- Bakker, J., Bridle, P., Koopman, A. (1992). "Strawberry juice colour: The effect of some processing variables on the stability of anthocyanins.", *J. Sci. Food Agric.*, 60: 471-476.
- Buera, M. P., Karel, M. (1993). "Application of the WLF equation to describe the combined effects of moisture and temperature on nonenzymatic browning rates in food systems.", *J. Food Proc. Preserv.*, 17(1): 31-45.
- Buera, M. P., Karel, M. (1995). "Effect of physical changes on the rates of nonenzymic browning and related reactions.", *Food Chem.*, 52: 167-173.
- Daravingas, G., Cain, R. F. (1968). "Thermal degradation of black raspberry anthocyanin pigments in model systems.", *J. Food Sci.*, 33: 138-142.
- Deitrich, W. C., Feinberg, B., Olson, R. L., Winter, F. H. (1977). "Freezing vegetables.", em "Fundamentals of Food Freezing.", N.W. Desrosier e D. K. Tressler (Ed.). AVI - Publishing Company. Westport. Connecticut.
- de Man J. M. (1990). "Principles of Food Chemistry.", 2ª edição. Van Nostrand Reinhold, Nova Iorque.
- Eichner, K. (1975). "The influence of water content on non-enzymic browning reactions in dehydrated foods and model systems and the inhibition of fat oxidation by browning intermediates.", em "Water Relations of Foods.", R. B. Duckworth (Ed.), Academic Press. Londres.
- Eichner, K. (1981). "Antioxidative effect of Maillard reaction intermediates.", *Prog. Food Nutr. Sci.*, 5: 441-451.
- Eichner, K., Karel, M. (1972). "The influence of water content and water activity on the sugar-amino browning reaction in model systems under various conditions.", *J. Agric. Food Chem.*, 20: 218-223.
- El-Kady, S., Ammar, K. (1977). "Stability of color in plum and strawberry juices during storage.", *J. Agric. Res. Tanta Univ.*, 3(1): 99-111.
- El-Kazzaz, M. K., Sommer, N. F., Fortlage, R. J. (1983). "Effect of different atmospheres on postharvest decay and quality of fresh strawberries.", *Phytopathology*, 73: 282-285.

- Erlanson, J. A., Wrolstad, R. E. (1972). "Degradation of anthocyanins at limited water concentration.", *J. Food Sci.*, 37: 592-595.
- Eskin, N. A. (1979). "Plant Pigments, Flavors and Textures. The Chemistry and Biochemistry of Selected Compounds.", Academic Press, Nova Iorque.
- Francis, F. J. (1985). "Pigments and other colorants.", em "Food Chemistry.", 2ª edição. O.R. Fennema (Ed.), pg. 554-584. Marcel Dekker, Nova Iorque.
- Glasstone, S. (1946). "Textbook of Physical Chemistry.", 1ª edição. Van Nostrand, Princeton, N.J. USA.
- Green, J. R., Margerison, D. (1977). "Statistical treatment of experimental data.", Elsevier Scientific Publishers Co.
- Hendel, C. E., Bailey, G. F., Taylor, D. H. (1950). "Measurement of nonenzymatic browning of dehydrated vegetables during storage.", *Food Technol.*, 4: 344-347.
- Karel, M. (1960). Ph. D. Thesis. Massachusetts Institute of Technology.
- Karmas, R., Buera, M. P., Karel, M. (1992). "Effect of glass transition on rates of non-enzymatic browning in food systems.", *J. Agric. Food Chem.*, 40: 873-879.
- Keith, E. S., Powers, J. J. (1965). "Polarographic measurement and thermal decomposition of anthocyanin compounds.", *J. Agr. Food Chem.*, 36: 577-579.
- Kertesz, Z. I., Sondheimer, E. (1948). "To reduce color loss in strawberry preserves.", *Food Ind.*, 20: 1300-1302, 1408-1409.
- Kim, M. N., Saltmarch, M., Labuza, T. P. (1981). "Nonenzymatic browning of hygroscopic whey powders in open versus sealed pouches.", *J. Food Proc. & Preserv.*, 5: 49-57.
- Labuza, T. P. (1970). "Properties of water as related to the keeping quality of foods.", em "Proceedings 3rd. Intern. Conf. Food Sci. and Technol. SOS 70.", pg. 618. Inst. Food Technologists, Washington.
- Labuza, T. P. (1979). "A theoretical comparison of losses in foods under fluctuating temperature sequences.", *J. Food Sci.*, 44: 1162
- Labuza, T., Saltmarch, M. (1981). "The nonenzymatic browning reaction as affected by water in foods.", em "Water Activity: Influence on Food Quality.", pg. 605-649. Academic Press, San Francisco.
- Legault, R. R., Talburt, W. F., Mylne, A. M., Bryan, L. A. (1947). "Browning of dehydrated vegetables during storage.", *Ind. Eng. Chem.*, 1294-1299.
- Legault, R. R., Hendel, C. E., Talburt, W. F. (1954). "Retention of quality in dehydrated vegetables through in-package desiccation.", *Food Technol.*, 8: 143-149.
- Li, C., Kader, A. A. (1989). "Residual effects of controlled atmospheres on postharvest

- physiology and quality of strawberries.", *J. Am. Soc. Hort. Sci.*, 114: 629-634.
- Mackinney, G., Lukton, A., Chichester, C. O. (1955). "Strawberry preserves by a low temperature process.", *Food Technol.*, 324-326.
- Maillard, L. C. (1912). "Action of aminoacids on sugar. Formation of melanoidins in a methodical way.", *Compt. Rend.*, 154: 66-68.
- Markakis, P., Livingston, E., Fellers, C. R. (1957). "Quantitative aspects of strawberry pigment degradation.", *Food Res.*, 22: 117-130.
- Meschter, E. E. (1953). "Effects of carbohydrates and other factors on strawberry.", *J. Agric. Food Chem.* 1: 574-579.
- Nelson, K. A., Labuza, T. P. (1994). "Water activity and food polymer science: Implications of state on Arrhenius and WLF models in predicting shelf life.", *J. Food Eng.*, 22: 271-289.
- Nursten, H. E. (1980). "Recent developments in studies on the Maillard reaction.", *Food Chem.*, 6: 263-277.
- Peleg, M. (1992). "On the use of the WLF model in polymers and foods.", *Critical Reviews in Food Sci. & Nutr.*, 31(1):59-66.
- Peleg, Y., Mannheim, C. H., Berk, Z. (1970). "Changes in quality of dehydrated kibbled onions during storage.", *J. Food Sci.*, 35(4): 513-517.
- Postoloski, J., Sokolowska, I., Abromik, J. (1969). "General Conference on Refrigeration Proc. Budapest conference, 30-35.
- Roos, Y. H., Himberg, M. J. (1994). "Nonenzymatic browning behavior as related to glass-transition of a food model at chilling temperatures.", *J. Agric. Food Chem.*, 42: 893-894.
- Roos, Y., Karel, M. (1990). "Differential scanning calorimetry study of phase transitions affecting quality of dehydrated materials.", *Biotechnol. Prog.*, 6(2): 159-163.
- Roos, Y., Karel, M. (1991a). "Phase transitions of mixtures of amorphous polysaccharides and sugars.", *Biotechnol. Prog.*, 7(1): 49-53.
- Roos, Y., Karel, M. (1991b). "Plasticizing effect of water on thermal behaviour and crystallization of amorphous food models.", *J. Food Sci.*, 56(1): 38-43.
- Saltmarch, M., Vagnini-Ferrari, M., Labuza, T. P. (1981). "Theoretical basis and application of kinetics to browning in spray-dried whey food systems.", *Prog. Food Nutr. Sci.*, 5: 331-334.
- Samaniego-Esguerra, C. M., Boag, I. F., Robertson, G. L. (1991). "Kinetics of quality deterioration in dried onions and green beans as a function of temperature and water activity.", *Lebensm. Wiss. Technol.*, 24:53-58.
- Shamaila, M., Powrie, W. D., Skura, B. J. (1992). "Sensory evaluation of strawberry fruit

- stored under modified atmosphere packaging (MAP) by quantitative descriptive analysis.", *J Food Sci.*, 57(5): 1168-1172.
- Soesanto, T. e Williams, M. C. (1981). "Volumetric interpretation of viscosity for concentrated and dilute sugar solutions.", *J. Phys. Chem.*, 85: 3338-3341.
- Swain, T., Hills, W. E. (1959). "The phenolic constituents of *Prunus Domestica*. I - The quantitative analysis of phenolic constituents.", *J. Sci. Food Agric.*, 10: 63-68.
- Tinsley, I. J., Bockian, A. H. (1960). "Some effects of sugars on the breakdown of pelargonidin-3-glucoside in model systems at 90°C.", *Food Res.*, 25: 161-
- Vuataz, G. (1988). "Preservation of skim milk powders: role of water activity and temperature in lactose crystallization and lysine loss.", em "Food Preservation by Water Activity Control.", C.C. Seow (Ed.) pg. 73-101. Elsevier. Amsterdam.
- Williams, M. L., Landel, R. F. e Ferry, J. D. (1955). "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids.", *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 3701- 3707.
- Wrolstad, R. E., Lee, D. D., Poesi, M. S. (1980). "Effect of microwave blanching on the color and composition of strawberry concentrate.", *J. Food Sci.*, 45: 1573-1577.

Capítulo 6

Conclusões e Trabalho Futuro

Como primeira grande conclusão importa salientar que foram atingidos no essencial os dois grandes objectivos propostos no Capítulo: (i) foi possível, para os produtos em estudo, determinar as temperaturas de transição vítrea e outras características de fase associadas, e, a partir desta informação, construir os diagramas de estado; (ii) foi, igualmente, possível determinar a cinética de escurecimento não-enzimático e constatar que este fenómeno parece estar relacionado com a temperatura de transição vítrea do material.

O trabalho desenvolvido e exposto nesta tese foi dividido em três partes distintas mas complementares: (i) determinação das características de sorção de alguns produtos vegetais; (ii) determinação experimental e representação dos diferentes estados em que estes produtos se podem encontrar por alteração das condições de temperatura e humidade relativa e (iii) estudo experimental da estabilidade dos respectivos produtos e determinação da cinética de escurecimento não-enzimático de alguns produtos típicos.

Em relação à primeira parte, determinaram-se várias isotérmicas de sorção de produtos alimentares naturais e processados pelo método Estático-Gravimétrico e por utilização de um Higrómetro Eléctrico. De salientar a boa concordância encontrada entre as isotérmicas obtidas pelos dois métodos.

Uma vez conhecidas as isotérmicas de sorção a várias temperaturas para alguns dos produtos estudados foi possível estabelecer para esses casos a dependência do calor de sorção com o conteúdo de humidade do respectivo produto, verificando-se que a energia necessária para remoção de água do produto diminui de forma exponencial com o conteúdo de humidade, como seria de esperar com base nos resultados/modelos propostos por Rizvi e Benado (1984), Tsami et al. (1990), Tsami (1991).

Na segunda parte do trabalho, determinou-se, com reprodutibilidade, a temperatura de transição vítrea de amostras previamente equilibradas em atmosferas com diferentes humidades

relativas por Calorimetria Diferencial com Varrimento de Temperatura. Verificou-se ser possível, através de técnicas de "annealing", determinar a temperatura de transição vítrea da amostra maximamente concentrada em soluto (aquela em que a concentração da água não congelável na matriz sólida é mínima) e o correspondente conteúdo de humidade. Conhecidos estes valores e a temperatura de início de fusão da água congelável existente na amostra, para um dado conteúdo total de humidade, construiu-se o diagrama de estado do produto estudado. Verificou-se que o modelo de Gordon-Taylor permite prever a temperatura de transição vítrea do produto a partir das respectivas temperaturas de transição vítrea da água e do sólido seco (tratados como compostos puros), da correspondente fracção de água na amostra e de um parâmetro empírico obtido por regressão numérica dos valores experimentais.

Na terceira parte do trabalho determinou-se experimentalmente a cinética de escurecimento não-enzimático da cebola e do morango. A extensão do escurecimento da cebola (previamente liofilizada, triturada e rehumidificada) foi efectuada por medição da absorvância no extracto aquoso desta usando um método oficial da "American Onion and Garlic Association". No caso do morango, foi seguida a degradação de antocianinas através do método proposto por Swain e Hills (1959), no qual a concentração de pigmento é expressa em termos da diferença entre as absorvâncias dos extractos alcoólicos tamponados a pH 3.5 e a pH 1.

Os resultados obtidos apontam para uma cinética de ordem zero para a cebola e de segunda ordem para o morango.

A dependência dos coeficientes de velocidade das reacções consideradas (de escurecimento da cebola ou degradação da cor do morango) com a temperatura foi ajustada pelos modelos de Arrhenius e de Williams-Landel-Ferry. As análises de variâncias e de resíduos, indicaram que a equação de Williams-Landel-Ferry descreve melhor a dependência dos coeficientes de velocidade com a temperatura, levando a concluir que, pelo menos neste caso, as alterações químicas que ocorrem no produto estão relacionadas com a respectiva temperatura de transição vítrea.

Os resultados obtidos nos Capítulos anteriores e a observação do próprio modelo de WLF permitem concluir que a temperatura de transição vítrea representa uma fronteira qualitativa para as reacções de deterioração, permitindo relacionar características intrínsecas do produto (T_g), com condições de armazenagem e velocidades de degradação. Este resultado pode ser de grande utilidade prática tanto para a determinação de condições adequadas de armazenagem de produtos alimentares naturais como para o "projecto" de alimentos formulados com propriedades capazes de suportar as condições previstas para a sua utilização.

Dada a importância destas relações, a determinação experimental deste tipo de dependência entre características intrínsecas do produto (Tg), e as cinéticas de degradação para outros produtos surge como uma natural extensão dos resultados aqui apresentados.

Referências

- Rizvi, S. S., Benado, A. L. (1984). "Thermodynamic analysis of drying foods.", *Drying Technol.*, 2(4): 471-502.
- Swain, T., Hills, W. E. (1959). "The phenolic constituents of *Prunus Domestica*. I - The quantitative analysis of phenolic constituents.", *J. Sci. Food Agric.*, 10: 63-68.
- Tsami, E. (1991). "Net isosteric heat of sorption in dried fruits.- A research note.", *J. Food Eng.*, 14: 327-325.
- Tsami, E., Maroulis, Z. B. e Marinos-Kouris, D., Saravacos G. D. (1990b). "Heat of sorption of water in dried fruits.", *Intern. J. Food Sci. & Technol.*, 25: 350-359.

Nomenclatura

a	-	parâmetro da Equação 4.2
a_w	-	actividade da água (adim.)
A	-	factor de qualidade
b	-	parâmetro da Equação 4.2
B(1), B(2)	-	coeficientes de isotérmicas de sorção
C	-	parâmetro da equação de GAB
C_p	-	calor específico ($J\ g^{-1}\ K^{-1}$)
C_o	-	parâmetro da Equação 2.12
C_1, C_2	-	parâmetros da Equação 1.7
C_3, C_4	-	parâmetros da Equação 5.5
D	-	coeficiente de difusão ($m^2\ s^{-1}$)
E_a	-	energia de activação ($KJ\ mol^{-1}$)
f	-	fugacidade (Pa)
G	-	energia livre de Gibbs (J)
H	-	entalpia específica ou molar ($J\ g^{-1}$ ou $KJ\ mol^{-1}$)
HRE	-	humidade relativa de equilíbrio
K	-	parâmetro da equação de GAB
		constante definida na Equação 3.8
		constante definida na Equação 3.9
		coeficiente de velocidade de reacção, Equação 5.1
K_g	-	coeficiente de velocidade de reacção à temperatura T_g
K_o	-	parâmetro da Equação 2.13
		parâmetro da Equação de Arrhenius, Equação 5.2
m	-	parâmetro da Equação 4.1
M_n	-	peso molecular médio em número
n	-	parâmetro da Equação 4.2
n	-	ordem da reacção, Equação 5.1
p	-	pressão de vapor (Pa)
p_w^o	-	pressão de vapor de água pura (Pa)
P	-	pressão total (Pa)
Q_{st}	-	calor isostérico de sorção ($KJ\ mol^{-1}$)
Q_o	-	parâmetro da Equação 2.23 ($KJ\ mol^{-1}$)
Q_1	-	parâmetro da Equação 2.24 ($KJ\ mol^{-1}$)

R	- constante universal dos gases perfeitos (J/mol/K)
s	- desvio padrão
S	- entropia (J K ⁻¹)
t	- tempo (dia)
T	- temperatura (°C)
T _{cr}	- temperatura de devitrificação (ou cristalização) (°C)
T _g	- temperatura de transição vítrea (°C)
T _{gi}	- temperatura de início de transição vítrea (°C)
T _{gf}	- temperatura de fim de transição vítrea (°C)
T _{g'}	- temperatura de transição vítrea correspondente à máxima concentração do soluto na fase amorfa (°C)
T _g [∞]	- valor limite de T _g para polímeros de elevado peso molecular (°C)
T _m	- temperatura de fusão do gelo (°C)
T _{m'}	- temperatura de fusão da matriz cristalina quando a fase amorfa possui a máxima concentração de soluto (°C)
T _p	- temperatura do pico de fusão (°C)
T _s	- temperatura de referência (°C)
V	- volume (m ³)
V ^o	- volume molar (m ³ mol ⁻¹)
V _f	- volume livre (m ³ g ⁻¹)
V _o	- volume do polímero no zero absoluto (m ³ g ⁻¹)
V ₁	- volume do polímero a uma dada temperatura (m ³ g ⁻¹)
X	- conteúdo de humidade (g/g b.s.) fracção mássica, Equação 3.9
X _{g'}	- mínimo conteúdo de água na fase amorfa
X _m	- parâmetro da equação de GAB (g/g b.s.)
X _o	- parâmetro da Equação 2.23 (g/g)
y	- fracção molar da água na fase gasosa

Letras gregas

α	- coeficiente de expansão térmica (K ⁻¹)
β	- compressibilidade isotérmica (Pa ⁻¹)
Δ	- variação
ΔH ₁ , ΔH ₂	- parâmetros das Equações 2.12 e 2.13 (KJ/mol)
φ	- coeficiente de fugacidade
η	- viscosidade (Pa s)
η _g	- viscosidade à temperatura de transição vítrea (Pa s)

- μ - potencial químico ($J \text{ mol}^{-1}$)
- ν - graus de liberdade

Índices

- c - referente à cristalização
- eq - referente às condições de equilíbrio
- i - referente ao componente i
- liq - referente ao líquido
- m - referente à fusão
- mist - referente à mistura
- sat - referente às condições de saturação
- tot - incluindo todas as contribuições
- vap - referente ao vapor
- w - referente à água

Expoentes

- g - referente ao estado vítreo, Equação 3.11
- l - referente ao estado pastoso, Equação 3.11
- 25 - referente à temperatura de 25°C

Apêndice A

Dados de sorção dos produtos estudados

Neste Apêndice são apresentados os resultados em forma de tabela da actividade da água das soluções saturadas de sais, dos dados de sorção dos produtos estudados e dos parâmetros do modelo de GAB obtidos para os diferentes produtos.

Tabela A.1 - Actividade da água das soluções saturadas de sais utilizadas a várias temperaturas.

Solução Saturada de Sal ^a	Actividade da Água				
	5 °C ^b	15 °C ^b	25 °C	35 °C	45 °C
LiCl	-	-	0.115	0.108	0.103
CH ₃ COOK	-	-	0.234	0.216	0.193
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.336	0.333	0.329	0.318	0.309
K ₂ CO ₃	0.443	0.444	0.443	0.436	0.429
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0.539	0.535	0.534	0.515	0.496
NaBr	-	-	0.577	-	-
NaNO ₂	-	-	0.611	0.592	0.585
SrCl ₂	-	-	0.709	-	-
NaCl	-	-	0.764	0.743	0.727
(NH ₄) ₂ SO ₄	-	-	0.810	-	-
KCl	-	-	0.846	0.821	0.786
KCrO ₄	-	-	0.870	-	-
BaCl ₂ .2H ₂ O	-	-	0.902	0.880	0.865
KNO ₃	-	-	0.926	-	-
K ₂ SO ₄	-	-	0.972	-	-

a) os sais utilizados foram sais puros (E. Merck, Darmstad, Alemanha e Riedel-deHaen AG, D-3061 Seelze, Alemanha)

b) as soluções salinas a 5 e 15°C são usadas no Capítulo 5

Tabela A.2 - Dados das isotérmicas de sorção de ameixa e pêsego secos a 25 °C. determinados pelo método estático.

Actividade da Água	Conteúdo de Humidade de Equilíbrio (%, base seca) ^a	
	Ameixa	Pêssego
0.115	14.0 ± 0.6	12.6 ± 0.3
0.234	15.0 ± 0.3	12.8 ± 1.3
0.329	19.0 ± 1.5	13.7 ± 0.9
0.443	22.5 ± 0.5	16.1 ± 0.5
0.534	-	19.6 ± 1.6
0.577	30.8 ± 1.0	-
0.709	47.4 ± 2.1	32.4 ± 1.5
0.764	54.6 ± 1.5	39.1 ± 1.0
0.846	72.2 ± 1.3	62.0 ± 0.7
0.902	105.7 ± 0.2	85.8 ± 1.0

a) O conteúdo de humidade é uma média de 4 amostras ± desvio padrão.

Tabela A.3 - Dados da isotérmica de sorção de corintos secos a 25 °C determinados pelo método estático e por um higrómetro eléctrico.

Método Estático		Higrómetro Eléctico	
Actividade da Água	Conteúdo de Humidade de Equilíbrio (% ₂ , base seca) ^a	Actividade da Água	Conteúdo de Humidade de Equilíbrio (% ₂ , base seca) ^a
0.115	11.1 ± 0.6	0.379	21.1
0.234	15.7 ± 0.4	0.398	20.3
0.329	17.1 ± 0.3	0.484	24.6
0.534	25.4 ± 0.4	0.500	23.2
0.764	47.4 ± 0.1	0.546	26.2
0.846	69.0 ± 0.9	0.746	45.0
-	-	0.807	65.8
-	-	0.863	86.6
-	-	0.870	87.5

a) O conteúdo de humidade é uma média de 4 amostras ± desvio padrão.

Tabela A.4 - Dados das isotérmicas de adsorção e dessorção de pêra liofilizada a 15 °C, determinados por um higrómetro eléctrico.

Adsorção		Dessorção	
Actividade da Água	Conteúdo de Humidade de Equilíbrio (% ₂ , base seca)	Actividade da Água	Conteúdo de Humidade de Equilíbrio (% ₂ , base seca)
0.086	3.92	0.086	6.81
0.110	4.02	0.110	6.91
0.208	4.89	0.237	8.66
0.272	6.05	0.328	9.44
0.294	7.08	0.395	12.64
0.435	11.91	0.485	17.56
0.517	15.47	0.583	22.34
0.606	20.36	0.714	30.83
0.655	23.35	0.775	41.10
0.734	31.38	0.807	49.83
0.781	39.03	0.858	58.50
0.857	59.82	0.888	62.94
0.888	62.94	-	-

Tabela A.5 - Dados das isotérmicas de adsorção e dessorção de pêra liofilizada a 25 °C, determinados por um higrómetro eléctrico.

Adsorção		Dessorção	
Actividade da Água	Conteúdo de Humidade de Equilíbrio (% base seca)	Actividade da Água	Conteúdo de Humidade de Equilíbrio (% base seca)
0.087	2.12	0.088	2.57
0.113	2.50	0.118	3.12
0.217	4.86	0.224	4.97
0.324	7.68	0.328	7.58
0.433	11.21	0.445	11.42
0.533	15.55	0.535	15.62
0.708	28.59	0.721	30.42
0.803	48.00	0.803	48.00

Tabela A.6 - Dados das isotérmicas de sorção de batata liofilizada: Desiree (fatias e pó) e Kennebec (fatias) a 25 °C determinados pelo método estático.

Actividade da Água	Conteúdo de Humidade de Equilíbrio (% base seca) ^a		
	Desiree (fatias)	Desiree (pó)	Kennebec (fatias)
0.115	0.9 ± 0.1	1.4 ± 0.2	1.5 ± 0.2
0.234	4.7 ± 0.3	4.0 ± 0.3	3.3 ± 0.4
0.329	4.9 ± 0.1	5.2 ± 0.1	5.3 ± 0.1
0.443	6.8 ± 0.2	7.1 ± 0.1	7.1 ± 0.1
0.534	8.9 ± 0.1	8.8 ± 0.1	8.3 ± 0.1
0.611	11.2 ± 0.2	11.4 ± 0.1	11.3 ± 0.2
0.764	14.5 ± 0.1	15.0 ± 0.3	14.5 ± 0.1
0.846	20.4 ± 1.3	21.0 ± 0.2	20.5 ± 0.1
0.902	29.4 ± 1.1	27.0 ± 0.1	29.2 ± 0.4

a) O conteúdo de humidade é uma média de 4 amostras ± desvio padrão.

Tabela A.7 - Dados da isotérmica de sorção de cebola liofilizada a 25 °C (pó e fatias) determinados pelo método estático.

Actividade da Água	Conteúdo de Humidade de Equilíbrio (%) ^a			
	pó		fatias	
	base húmida ^b	base seca	base húmida ^b	base seca
0.115	3.5 ± 0.8	3.7 ± 0.8	2.1 ± 1.5	2.1 ± 1.6
0.234	5.5 ± 0.8	5.8 ± 0.9	3.6 ± 0.1	3.7 ± 0.1
0.329	7.5 ± 0.4	8.1 ± 0.5	5.9 ± 0.1	6.3 ± 0.1
0.443	10.9 ± 0.3	12.2 ± 0.4	9.1 ± 0.1	10.0 ± 0.1
0.534	14.5 ± 0.8	17.0 ± 1.1	11.5 ± 0.1	13.1 ± 0.2
0.611	18.8 ± 0.1	23.2 ± 0.1	17.2 ± 0.6	20.7 ± 0.8
0.764	27.2 ± 0.1	37.4 ± 1.3	23.9 ± 0.5	31.4 ± 0.9
0.846	37.1 ± 0.6	58.8 ± 1.6	34.1 ± 0.2	51.7 ± 0.5
0.902	46.1 ± 0.3	85.6 ± 4.0	44.1 ± 0.6	79.0 ± 1.8

a) O conteúdo de humidade é uma média de 4 amostras ± desvio padrão.

b) Os resultados apresentados em base húmida são usados no Capítulo 4.

Tabela A.8 - Dados das isotérmicas de sorção de ervilha e morango liofilizados a 25 °C determinados pelo método estático.

Actividade da Água	Conteúdo de Humidade de Equilíbrio (%) ^a		
	Ervilha	Morango	
	base seca	base húmida ^b	base seca
0.115	1.78 ± 0.1	0.8 ± 0.9	0.8 ± 0.9
0.234	4.0 ± 0.1	3.4 ± 0.3	3.5 ± 0.4
0.329	3.0 ± 0.1	5.2 ± 0.5	5.5 ± 0.8
0.443	6.4 ± 0.3	10.0 ± 1.2	11.1 ± 1.5
0.534	6.8 ± 0.3	14.4 ± 0.6	16.8 ± 0.8
0.611	8.3 ± 0.1	16.6 ± 0.4	20.0 ± 0.5
0.764	12.4 ± 0.2	27.0 ± 0.5	37.1 ± 0.9
0.846	19.4 ± 0.1	38.5 ± 1.3	62.5 ± 4.0
0.902	27.1 ± 0.3	49.1 ± 2.0	96.4 ± 5.3

a) O conteúdo de humidade é uma média de 4 amostras ± desvio padrão.

b) Os resultados apresentados em base húmida são usados no Capítulo 4.

Tabela A.9 - Dados da isotérmica de sorção de uva a 25 °C determinados pelo método estático.

Actividade da Água	Conteúdo de Humidade de Equilíbrio (%) ^a	
	Uva	
	base húmida ^b	base seca
0.115	7.1 ± 0.2	7.6 ± 0.2
0.234	7.8 ± 0.2	8.5 ± 0.2
0.329	8.9 ± 0.1	9.7 ± 0.1
0.443	12.9 ± 0.1	14.8 ± 0.1
0.534	16.8 ± 0.3	20.2 ± 0.4
0.611	21.8 ± 0.1	27.9 ± 0.1
0.764	29.0 ± 0.2	40.9 ± 0.4
0.846	38.2 ± 0.2	61.8 ± 0.5
0.902	61.4 ± 1.3	160 ± 10

a) O conteúdo de humidade é uma média de 4 amostras ± desvio padrão.

b) Os resultados apresentados em base húmida são usados no Capítulo 4.

Tabela A.10 - Dados das isotérmicas de adsorção de Marmelada Ferbar a 25 °C, 35 °C e 45 °C determinados pelo método estático.

25 °C		35 °C		45 °C	
Actividade da Água	Cont. de Humidade de Equilíbrio (%, base seca) ^a	Actividade da Água	Cont. de Humidade de Equilíbrio (%, base seca) ^a	Actividade da Água	Cont. de Humidade de Equilíbrio (%, base seca) ^a
0.115	6.52 ± 0.02	0.108	3.4 ± 0.4	0.103	2.1 ± 0.4
0.234	4.5 ± 0.6	0.216	3.1 ± 0.6	0.197	3.5 ± 0.5
0.329	6.7 ± 0.3	0.318	4.9 ± 0.6	0.309	4.1 ± 0.3
0.443	8.0 ± 0.3	0.436	7.0 ± 0.3	0.429	7.3 ± 0.2
0.534	10.2 ± 0.7	0.515	9.7 ± 0.6	0.496	8.1 ± 0.6
0.764	30.0 ± 0.6	0.743	30.5 ± 0.2	0.727	34.2 ± 1.2
0.846	50.2 ± 0.3	0.821	50.2 ± 2.5	0.786	51.3 ± 0.2

a) O conteúdo de humidade é uma média de 5 amostras ± desvio padrão.

Tabela A.11 - Dados das isotérmicas de adsorção de Marmelada Tapada Nova a 25 °C, 35 °C e 45 °C determinados pelo método estático.

25 °C		35 °C		45 °C	
Actividade da Água	Cont. de Humidade de Equilíbrio (% _{base seca}) ^a	Actividade da Água	Cont. de Humidade de Equilíbrio (% _{base seca}) ^a	Actividade da Água	Cont. de Humidade de Equilíbrio (% _{base seca}) ^a
0.115	5.0 ± 0.2	0.108	2.44 ± 0.02	0.103	1.35 ± 0.09
0.234	5.1 ± 0.2	0.216	2.6 ± 0.1	0.197	1.6 ± 0.1
0.329	6.1 ± 0.2	0.318	4.2 ± 0.1	0.309	3.2 ± 0.1
0.443	8.0 ± 0.1	0.436	6.4 ± 0.1	0.429	4.8 ± 0.2
0.534	11.7 ± 0.4	0.515	9.0 ± 0.6	0.496	5.4 ± 0.2
0.764	25.1 ± 0.8	0.743	26.1 ± 0.1	0.727	27.4 ± 0.8
0.846	45.2 ± 0.2	0.821	46.1 ± 0.7	0.786	50.0 ± 0.9

a) O conteúdo de humidade é uma média de 5 amostras ± desvio padrão.

Tabela A.12 - Dados das isotérmicas de adsorção de compota Linea a 25 °C, 35 °C e 45 °C determinados pelo método estático.

25 °C		35 °C		45 °C	
Actividade da Água	Cont. de Humidade de Equilíbrio (% _{base seca}) ^a	Actividade da Água	Cont. de Humidade de Equilíbrio (% _{base seca}) ^a	Actividade da Água	Cont. de Humidade de Equilíbrio (% _{base seca}) ^a
0.115	4.8 ± 0.2	0.108	2.7 ± 0.2	0.103	1.3 ± 0.1
0.234	5.3 ± 0.6	0.216	3.0 ± 0.1	0.197	2.3 ± 0.3
0.329	6.6 ± 0.8	0.318	5.1 ± 0.7	0.309	2.6 ± 0.1
0.443	8.2 ± 0.6	0.436	5.9 ± 0.1	0.429	6.4 ± 0.4
0.534	13.4 ± 0.3	0.515	9.4 ± 1.0	0.496	8.6 ± 0.3
0.611	20.1 ± 0.5	0.592	17.3 ± 0.2	0.585	17.6 ± 0.1
0.764	27.6 ± 3.5	0.743	30.6 ± 1.7	0.727	32.3 ± 2.4
0.846	48.3 ± 2.6	0.821	46.9 ± 4.1	0.786	50.8 ± 0.4
0.902	77.0 ± 3.8	0.880	80.8 ± 5.0	0.865	93.4 ± 1.1

a) O conteúdo de humidade é uma média de 5 amostras ± desvio padrão.

Tabela A.13 - Dados das isotérmicas de adsorção de compota Bebê a 25 °C, 35 °C e 45 °C determinados pelo método estático.

25 °C		35 °C		45 °C	
Actividade da Água	Cont. de Humidade de Equilíbrio (% ₂ , base seca) ^a	Actividade da Água	Cont. de Humidade de Equilíbrio (% ₂ , base seca) ^a	Actividade da Água	Cont. de Humidade de Equilíbrio (% ₂ , base seca) ^a
0.115	6.04 ± 0.03	0.108	3.6 ± 0.4	0.103	1.5 ± 0.3
0.234	6.0 ± 0.1	0.216	4.1 ± 0.3	0.197	2.2 ± 0.4
0.329	6.6 ± 0.3	0.318	4.4 ± 0.1	0.309	2.48 ± 0.06
0.443	6.6 ± 1.0	0.436	4.9 ± 0.5	0.429	3.88 ± 0.07
0.534	9.9 ± 0.6	0.515	9.04 ± 0.01	0.496	7.67 ± 0.05
0.611	16.3 ± 0.5	0.592	15.1 ± 0.5	0.585	13.5 ± 0.9
0.764	28.7 ± 1.0	0.743	28.1 ± 0.7	0.727	28.4 ± 0.4
0.846	47.5 ± 0.2	0.821	46.0 ± 0.1	0.786	46.0 ± 0.8
0.902	75.2 ± 1.3	0.880	77.4 ± 5.1	0.865	83.5 ± 2.9

a) O conteúdo de humidade é uma média de 5 amostras ± desvio padrão.

Tabela A.14 - Dados das isotérmicas de adsorção de compota Zuegg a 25 °C, 35 °C e 45 °C determinados pelo método estático.

25 °C		35 °C		45 °C	
Actividade da Água	Cont. de Humidade de Equilíbrio (% ₂ , base seca) ^a	Actividade da Água	Cont. de Humidade de Equilíbrio (% ₂ , base seca) ^a	Actividade da Água	Cont. de Humidade de Equilíbrio (% ₂ , base seca) ^a
0.115	7.0 ± 0.2	0.108	4.54 ± 0.06	0.103	2.4 ± 0.2
0.234	6.8 ± 1.1	0.216	5.7 ± 0.2	0.197	2.91 ± 0.06
0.329	7.4 ± 0.5	0.318	5.9 ± 0.4	0.309	4.1 ± 0.6
0.443	8.6 ± 1.0	0.436	7.5 ± 0.9	0.429	6.5 ± 0.2
0.534	12.2 ± 0.9	0.515	10.2 ± 0.3	0.496	8.6 ± 0.2
0.611	20.5 ± 0.2	0.592	19.0 ± 0.5	0.585	18.8 ± 1.0
0.764	34.0 ± 0.1	0.743	31.3 ± 0.1	0.727	32.7 ± 0.2
0.810	40.5 ± 0.6	-	-	-	-
0.846	62.3 ± 3.3	0.821	65.0 ± 1.1	0.786	56.5 ± 1.2
0.870	63.8 ± 3.9	-	-	-	-
0.902	93.7 ± 3.7	0.880	90.5 ± 5.9	0.865	99.4 ± 2.0
0.926	121.2 ± 5.1	-	-	-	-
0.972	163.5 ± 6.5	-	-	-	-

a) O conteúdo de humidade é uma média de 5 amostras ± desvio padrão.

Tabela A.15 - Dados das isotérmicas de adsorção de compota Sumol a 25 °C, 35 °C e 45 °C determinados pelo método estático.

25 °C		35 °C		45 °C	
Actividade da Água	Cont. de Humidade de Equilíbrio (% _{base seca}) ^a	Actividade da Água	Cont. de Humidade de Equilíbrio (% _{base seca}) ^a	Actividade da Água	Cont. de Humidade de Equilíbrio (% _{base seca}) ^a
0.115	5.3 ± 0.2	0.108	3.56 ± 0.05	0.103	2.0 ± 0.5
0.234	5.5 ± 0.3	0.216	3.6 ± 0.3	0.197	2.6 ± 0.5
0.329	5.7 ± 0.6	0.318	3.9 ± 0.8	0.309	3.4 ± 0.5
0.443	5.9 ± 0.3	0.436	4.7 ± 0.1	0.429	4.3 ± 0.1
0.534	11.6 ± 0.5	0.515	9.7 ± 0.4	0.496	8.6 ± 0.3
0.611	18.0 ± 0.2	0.592	15.8 ± 0.3	0.585	14.6 ± 0.6
0.764	28.6 ± 0.9	0.743	30.3 ± 0.6	0.727	33.8 ± 0.2
0.846	50.4 ± 0.4	0.821	55.2 ± 0.9	0.786	51.0 ± 0.5
0.902	80.8 ± 1.1	0.880	83.8 ± 0.6	0.865	83.2 ± 1.6

a) O conteúdo de humidade é uma média de 5 amostras ± desvio padrão.

Tabela A.16 - Parâmetros calculados para o modelo de GAB (3 parâmetros) para os produtos naturais e processados estudados.

Frutos/Vegetais		T (°C)	Xm	C	K	s
Frescos	uva	25	0.0709	30.0	1.06	0.040
Secos	ameixa	25	0.144	28.2	0.958	0.017
	pêssego	25	0.0993	30.0	0.982	0.021
	corintos	25	0.123	56.8	0.988	0.024
Liofilizados	cebola, fatia	25	0.0971	1.86	0.981	0.011
	cebola, pó	25	0.117	2.20	0.967	0.0077
	ervilha	25	0.0361	8.46	0.964	0.0064
	batata Desiree, fatia	25	0.0472	6.67	0.931	0.0090
	batata Desiree, pó	25	0.0573	4.41	0.884	0.0052
	batata Kennebec	25	0.0477	6.04	0.930	0.0077
	pêra (adsorção)	15	0.133	1.75	0.923	0.016
	pêra (dessorção)	15	0.136	3.51	0.907	0.022
	pêra (adsorção)	25	0.0884	2.79	1.03	0.0022
	pêra (dessorção)	25	0.0889	2.83	1.03	0.0028
	morango	25	0.123	1.23	0.981	0.011
Confeccionados	marmelada Ferbar	25	0.0533	17.7	1.06	0.016
		35	0.0909	1.05	1.03	0.0095
		45	0.135	0.493	1.04	0.0098
	marmelada T. Nova	25	0.0481	26.2	1.06	0.0064
		35	0.0631	1.57	1.07	0.0050
		45	0.0625	0.629	1.14	0.0059
	compota pêsego Linea	25	0.0733	4.55	1.01	0.017
		35	0.0919	1.17	1.02	0.014
		45	0.324	0.203	0.957	0.011
	compota de pêsego Bébé	25	0.0734	2.90	1.00	0.019
		35	0.0919	0.971	1.02	0.014
		45	2.10	0.0265	0.904	0.010
	compota de pêsego Zuegg	25	0.106	1.63	0.993	0.026
		35	1.00	0.0817	0.872	0.032
		45	1.47	0.0482	0.904	0.020
	compota de pêsego Sumol	25	0.0796	2.12	1.00	0.019
		35	0.446	0.146	0.912	0.016
		45	4.28	0.0182	0.860	0.015

s - desvio padrão no conteúdo de humidade

Apêndice B

Termogramas obtidos por Calorimetria Diferencial com Varrimento de Temperatura

Neste apêndice são apresentados alguns dos termogramas obtidos para os quatro produtos estudados a diferentes humidades relativas antes e após o "annealing". O "annealing" foi efectuado nas amostras humidificadas em atmosferas de humidade relativa superior a 81%.

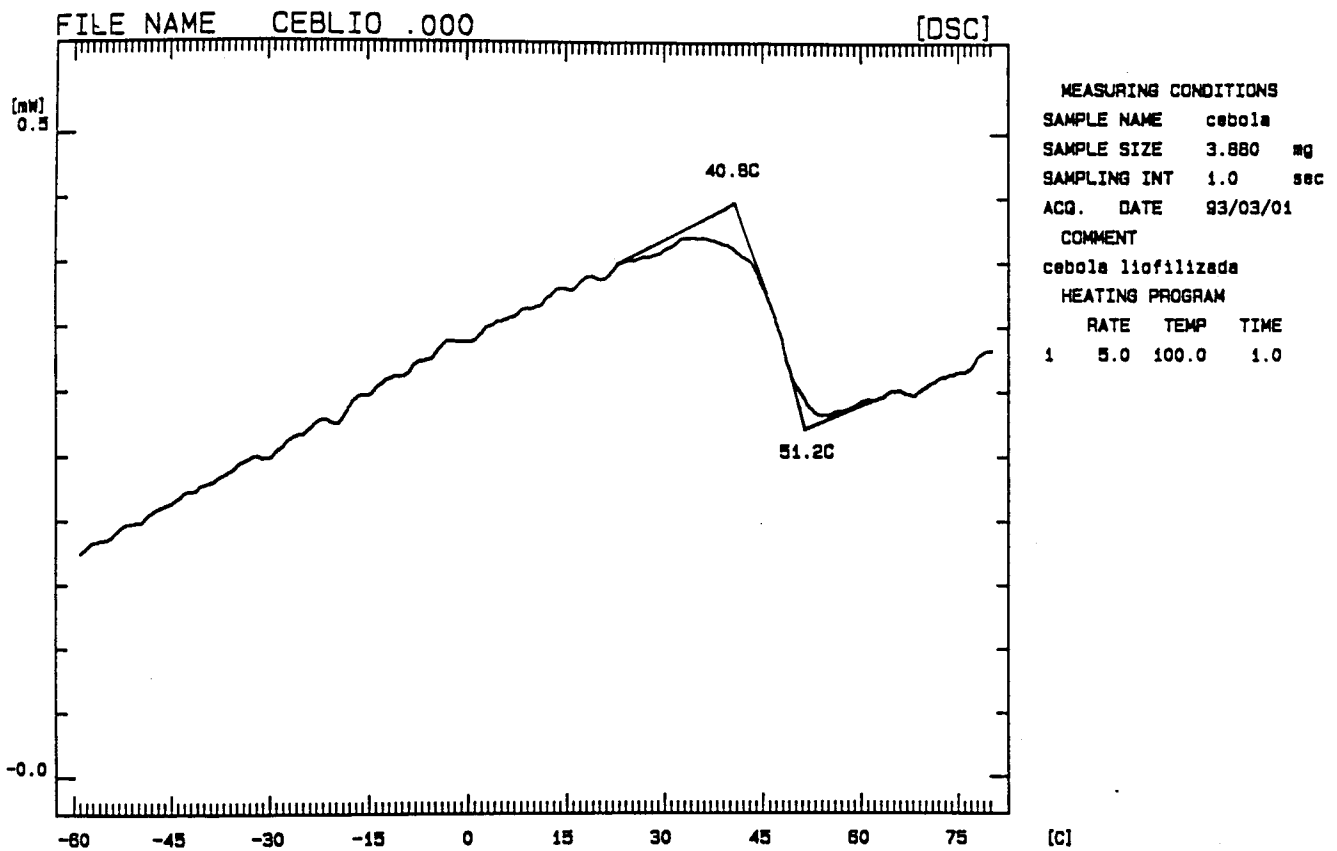


Figura B.1. Termograma de cebola liofilizada em pó em P₂O₅.

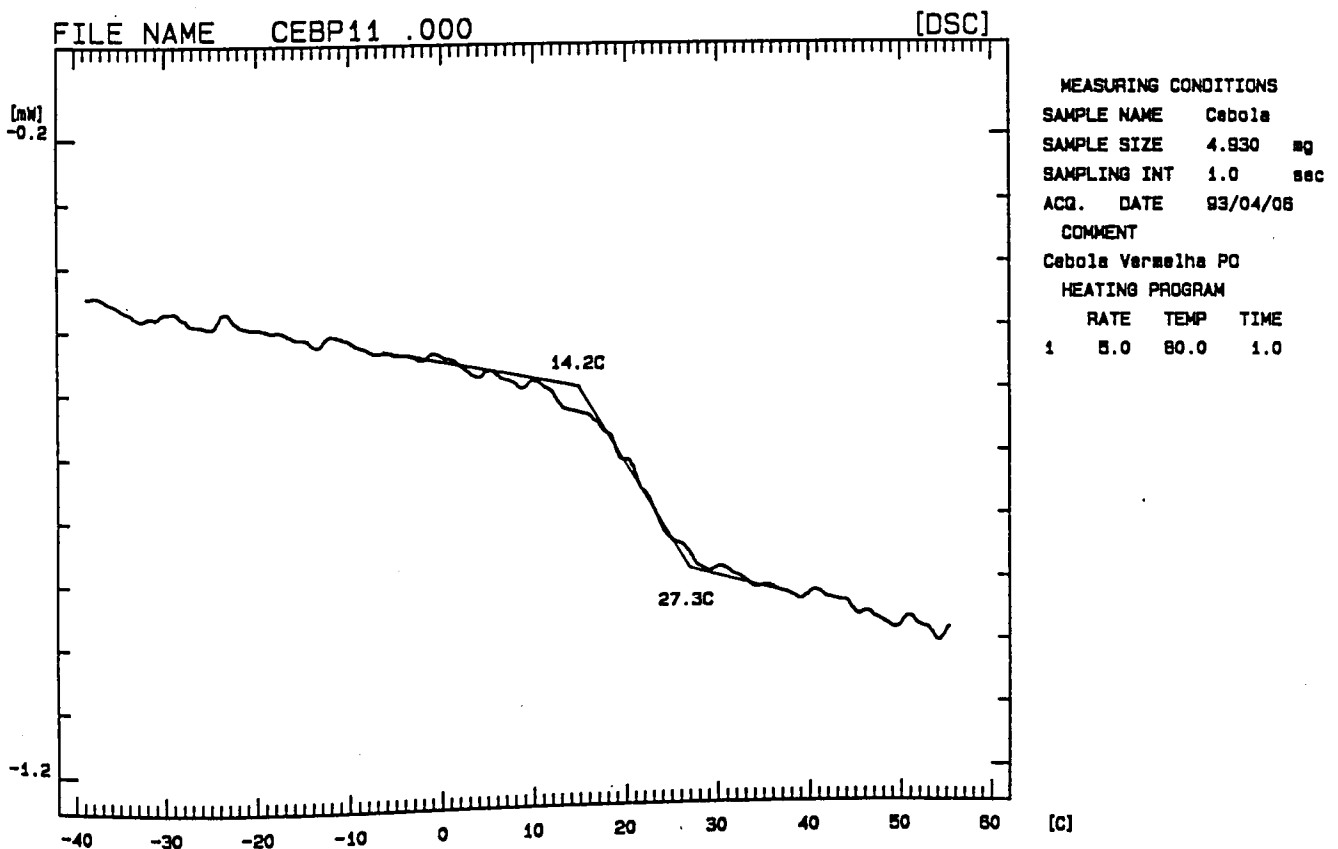


Figura B.2. Termograma de cebola liofilizada em pó humidificada numa atmosfera de 12% de humidade relativa.

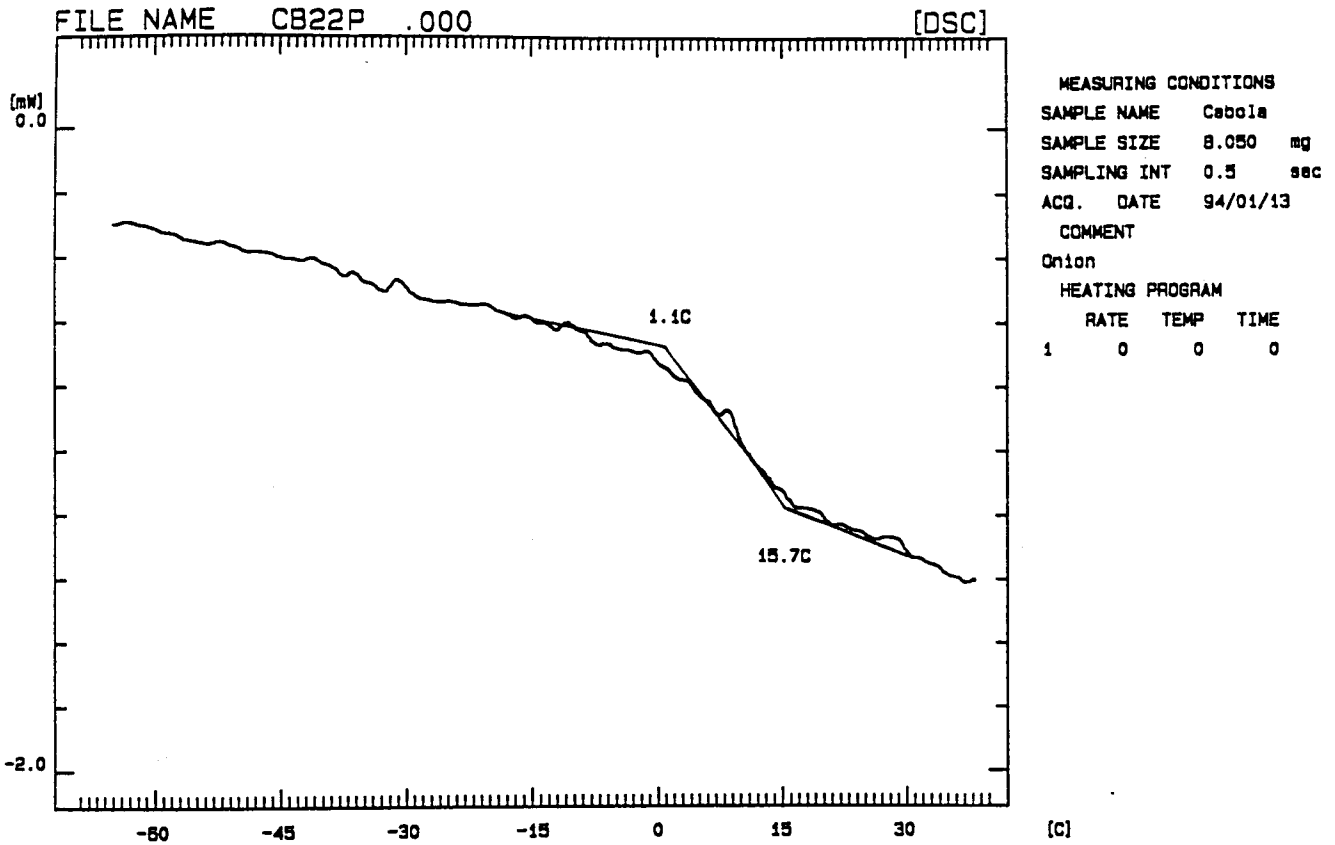


Figura B.3. Termograma de cebola liofilizada em pó humidificada numa atmosfera de 22% de humidade relativa.

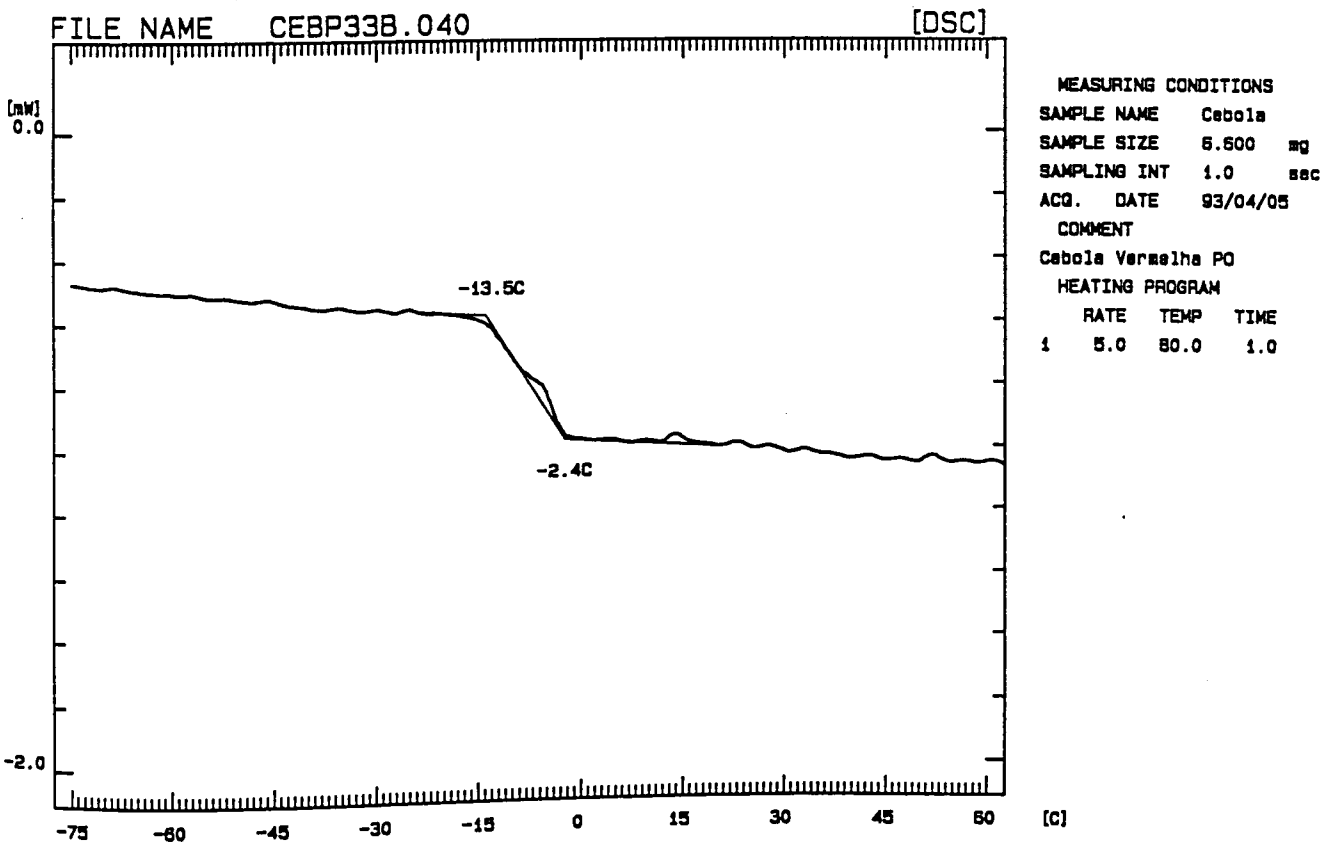


Figura B.4. Termograma de cebola liofilizada em pó humidificada numa atmosfera de 33% de humidade relativa.

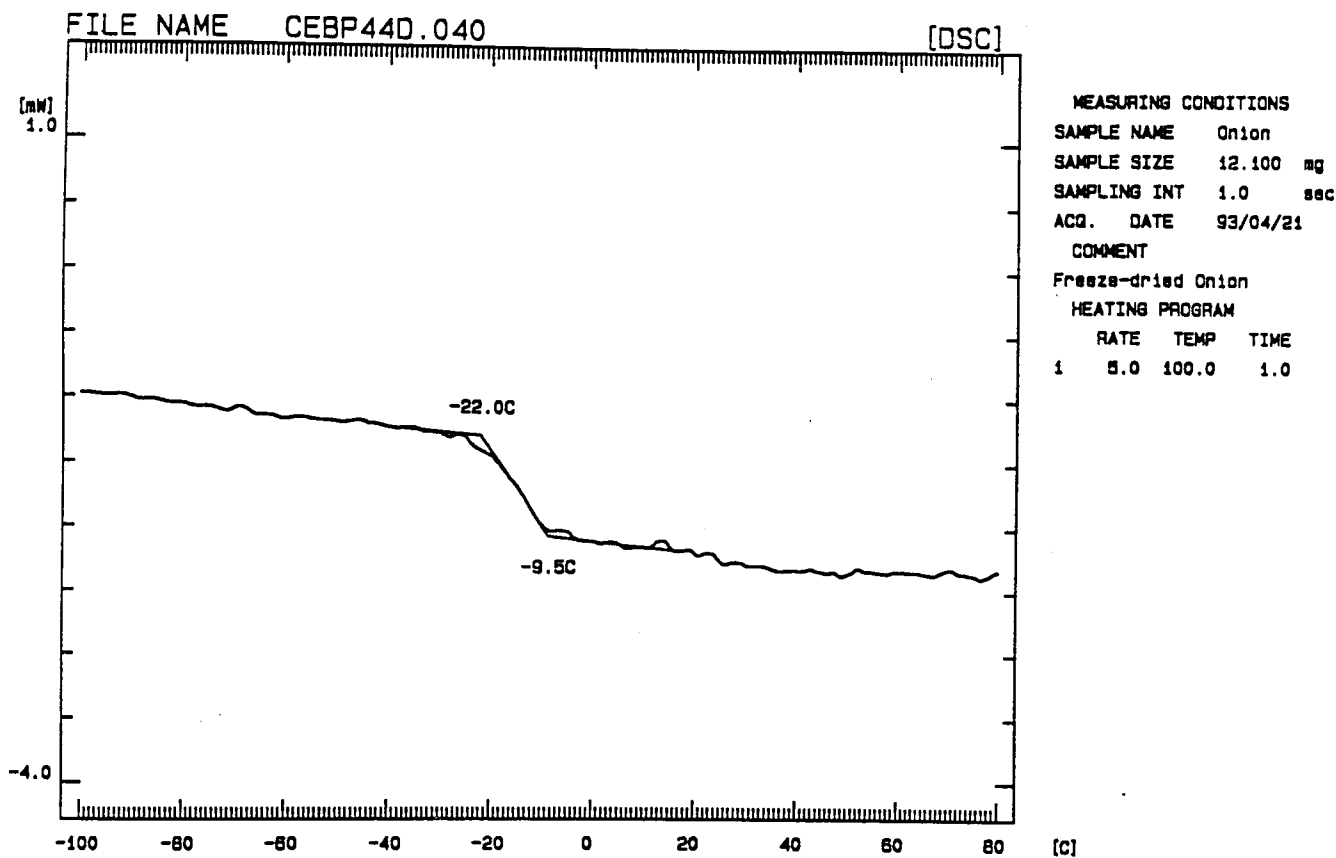


Figura B.5. Termograma de cebola liofilizada em pó humidificada numa atmosfera de 44% de humidade relativa.

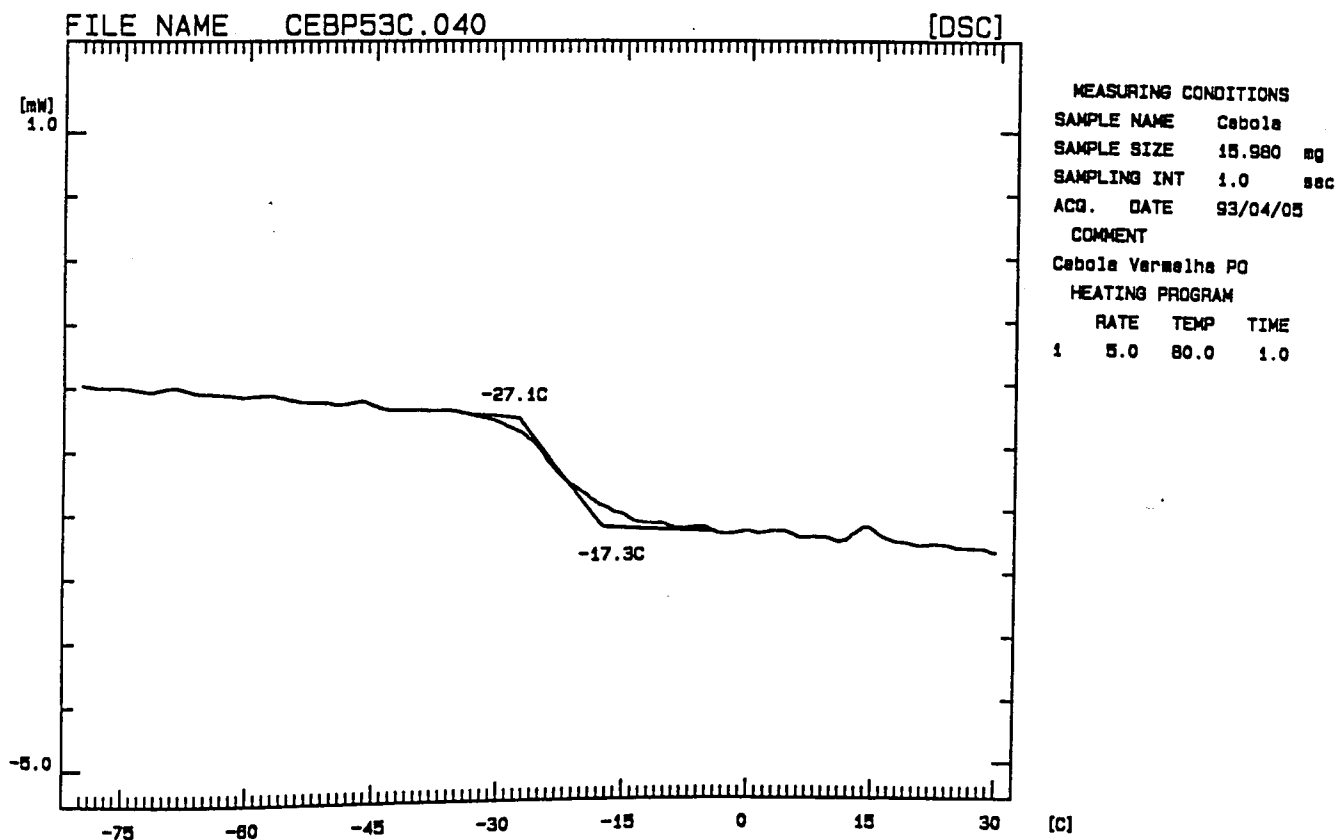


Figura B.6. Termograma de cebola liofilizada em pó humidificada numa atmosfera de 53% de humidade relativa.

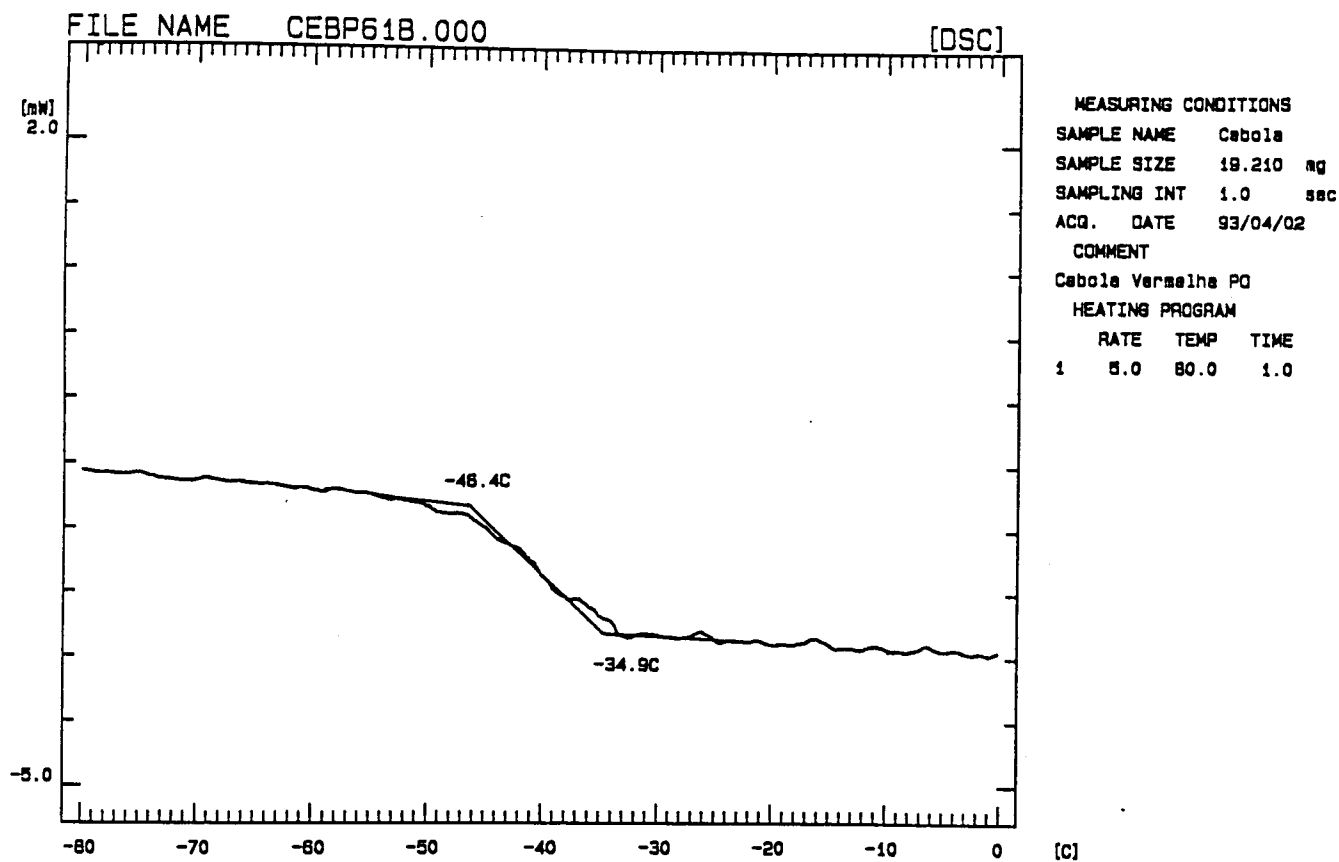


Figura B.7. Termograma de cebola liofilizada em pó humidificada numa atmosfera de 61% de humidade relativa.

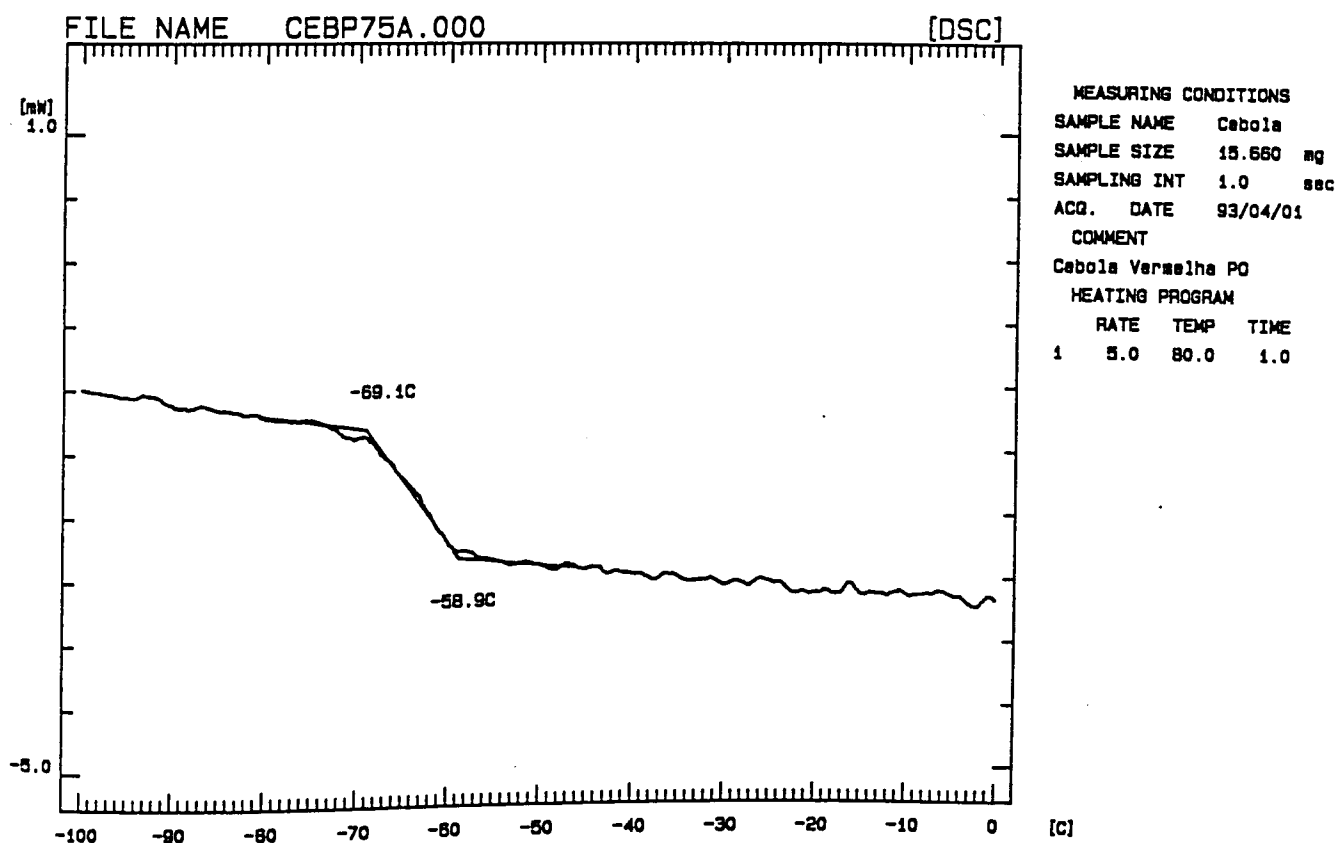


Figura B.8. Termograma de cebola liofilizada em pó humidificada numa atmosfera de 76% de humidade relativa.

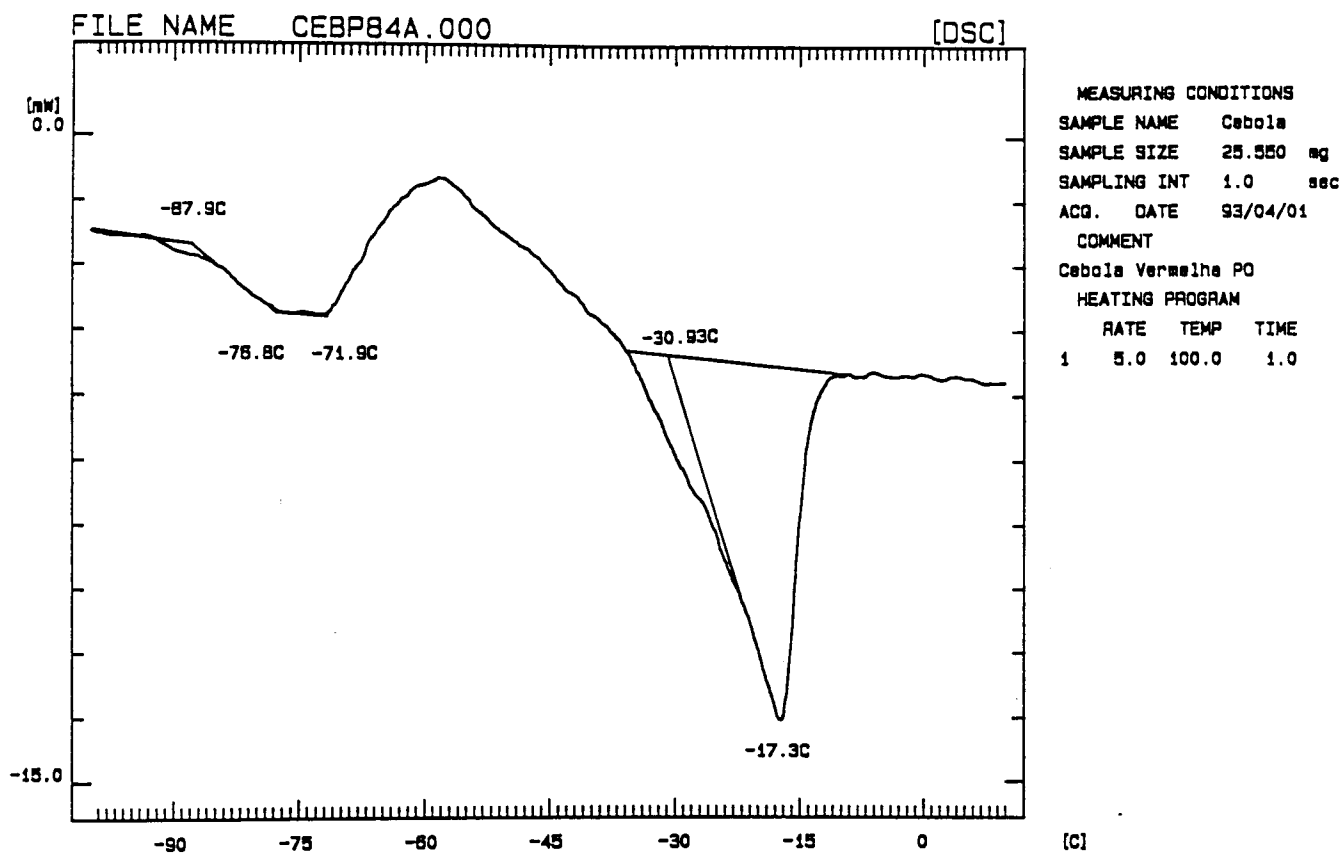


Figura B.9. Termograma de cebola liofilizada em pó humidificada numa atmosfera de 85% de humidade relativa.

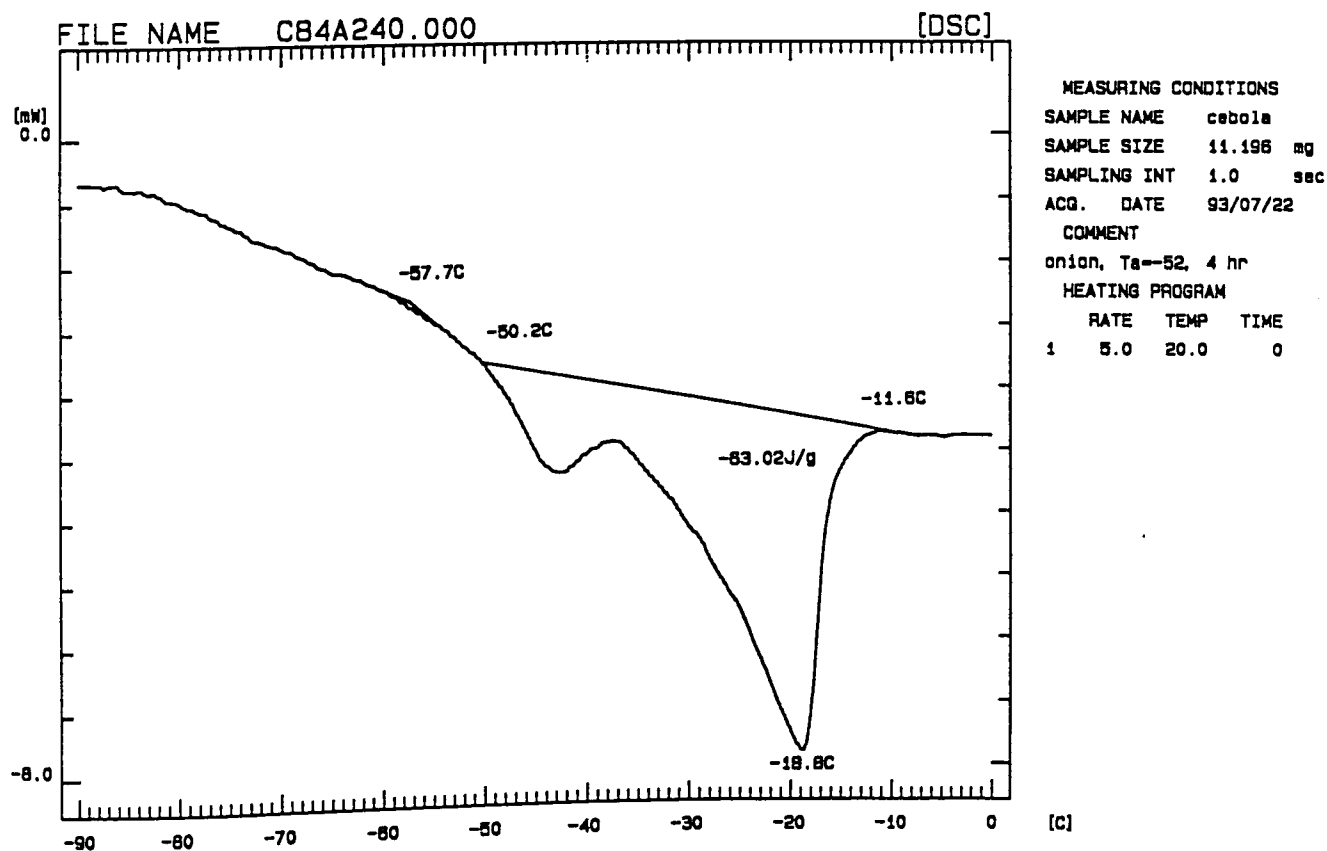


Figura B.10. Termograma de cebola liofilizada em pó humidificada numa atmosfera de 85% de humidade relativa após 4 hr de annealing.

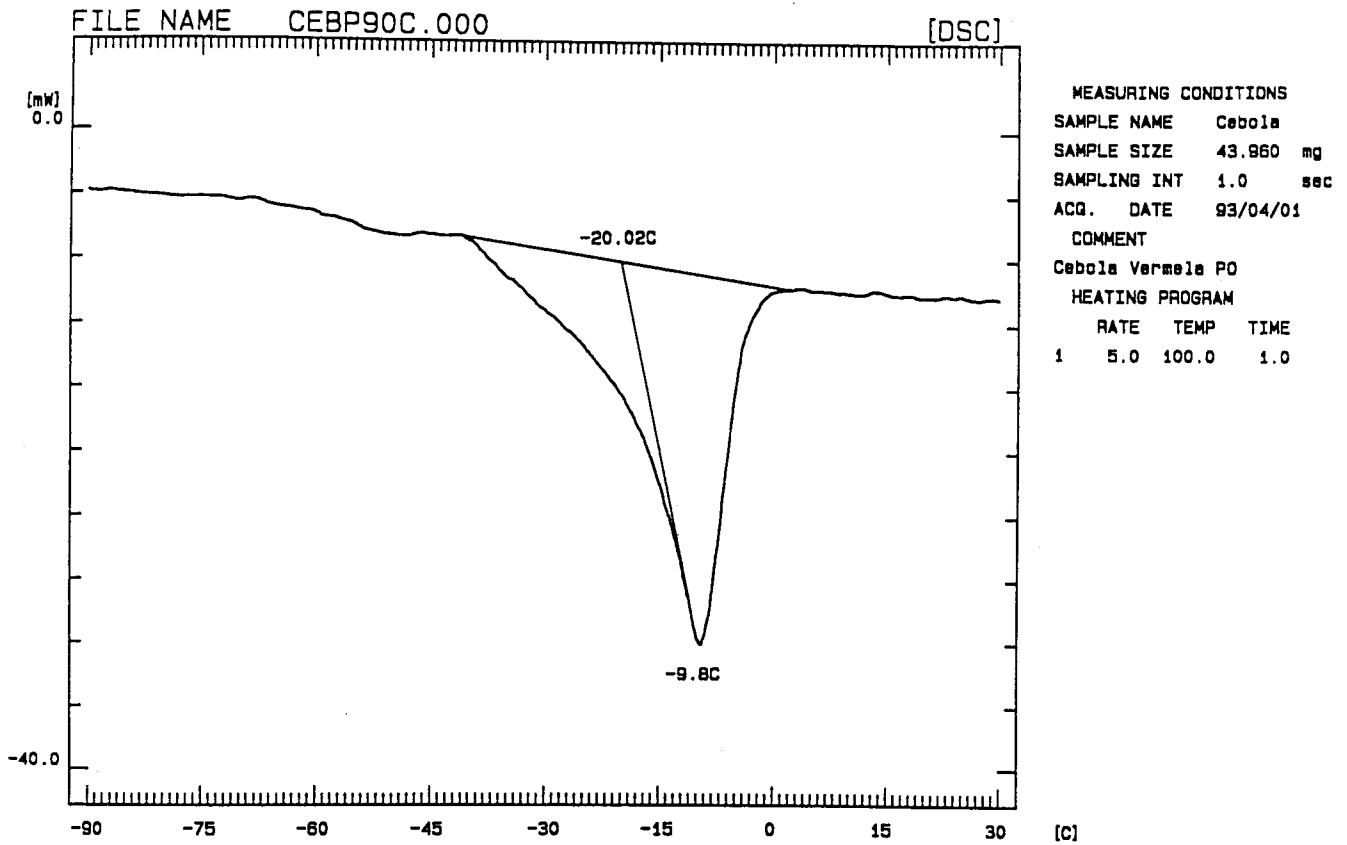


Figura B.11. Termograma de cebola liofilizada em pó humidificada numa atmosfera de 90% de humidade relativa.

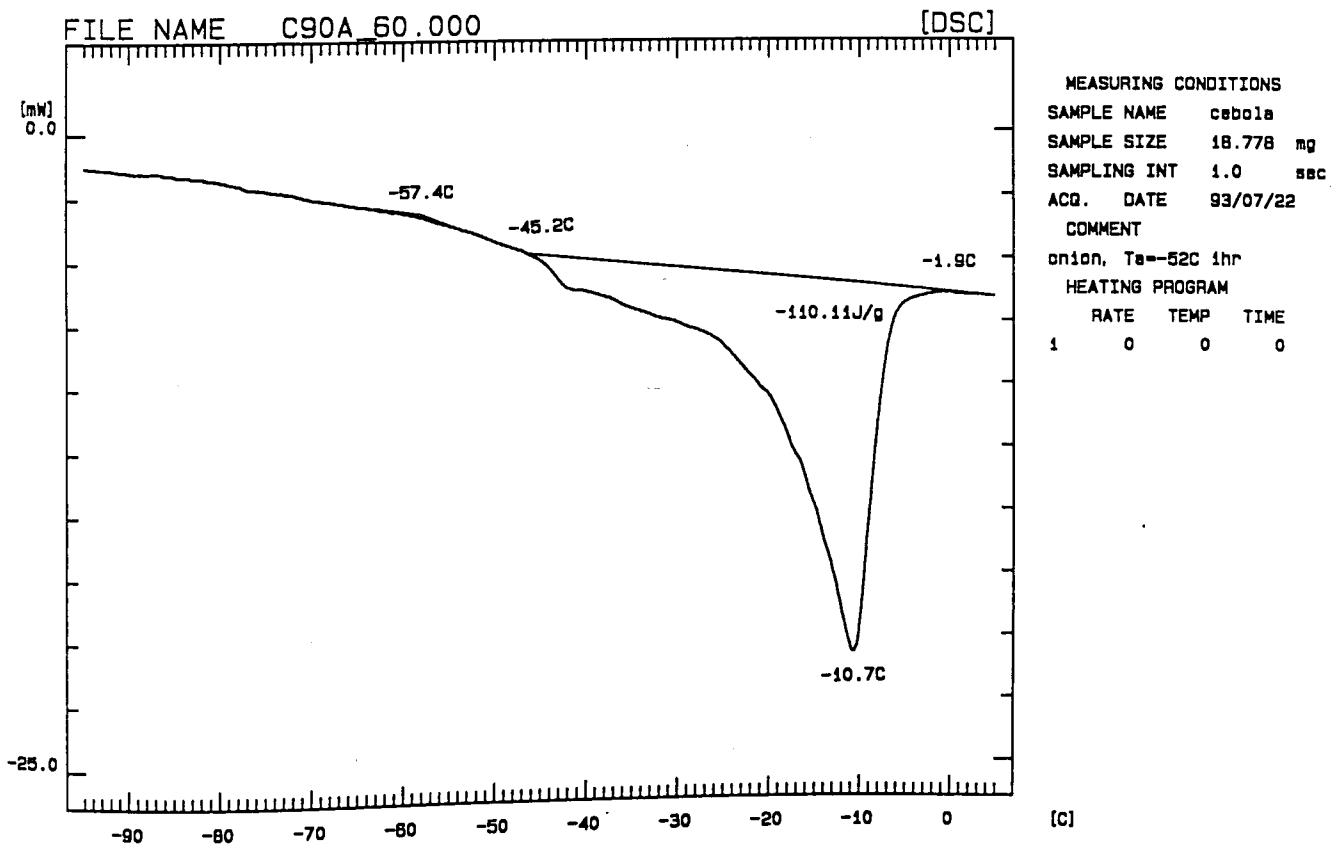


Figura B.12. Termograma de cebola liofilizada, em pó, humidificada numa atmosfera de 90% de humidade relativa após 1 hr de annealing.

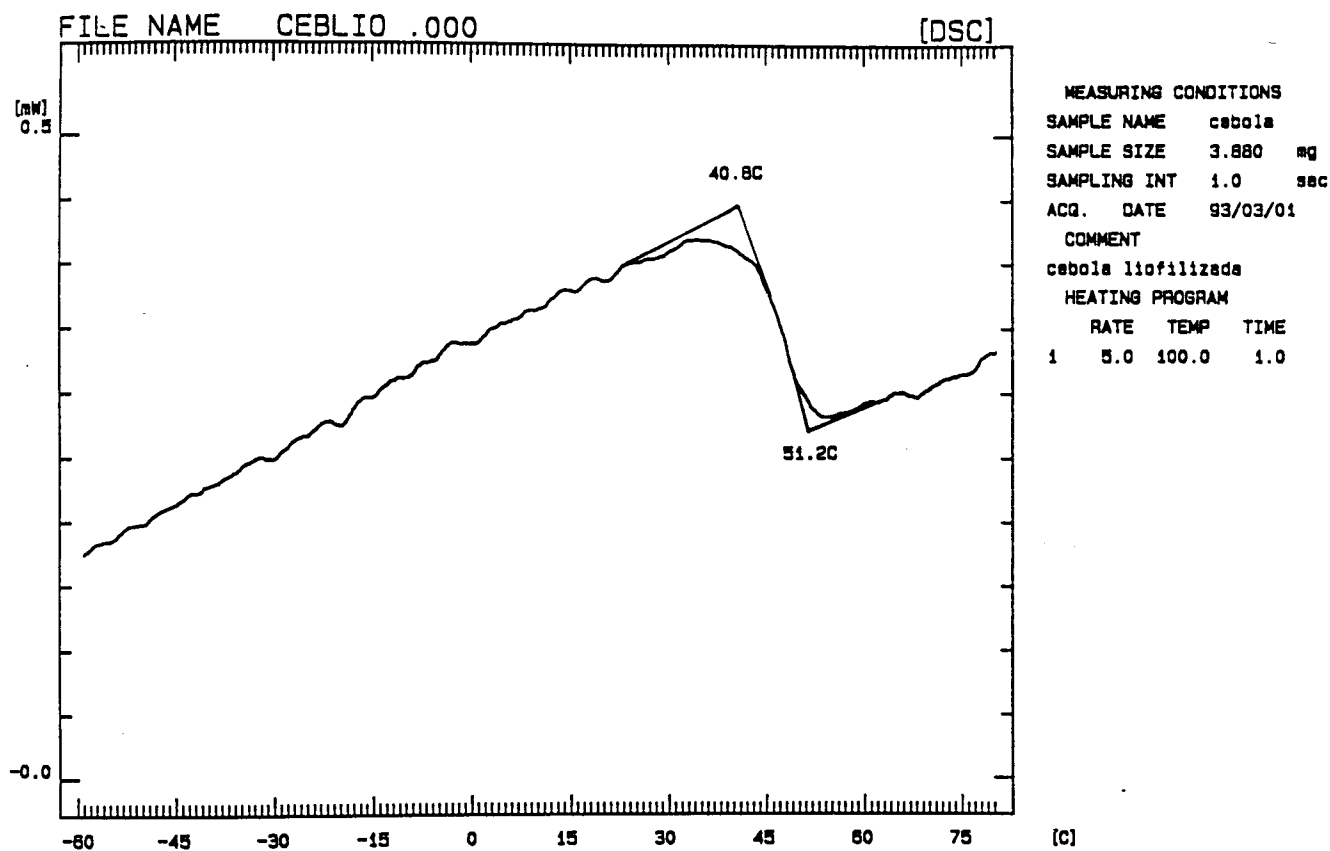


Figura B.13. Termograma de cebola liofilizada, em fatias, em P₂O₅.

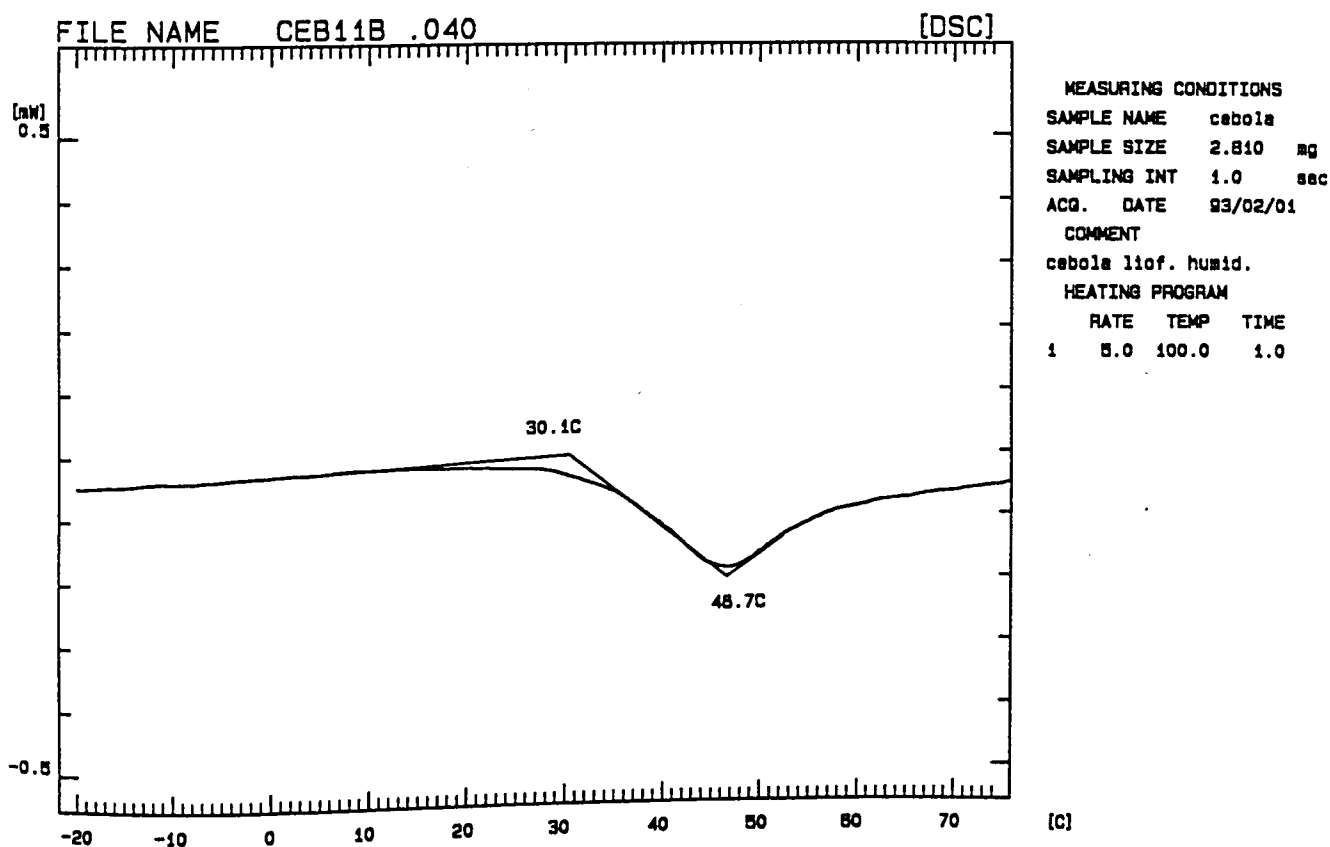


Figura B.14. Termograma de cebola liofilizada, em fatias, humidificada numa atmosfera de 12% de humidade relativa.

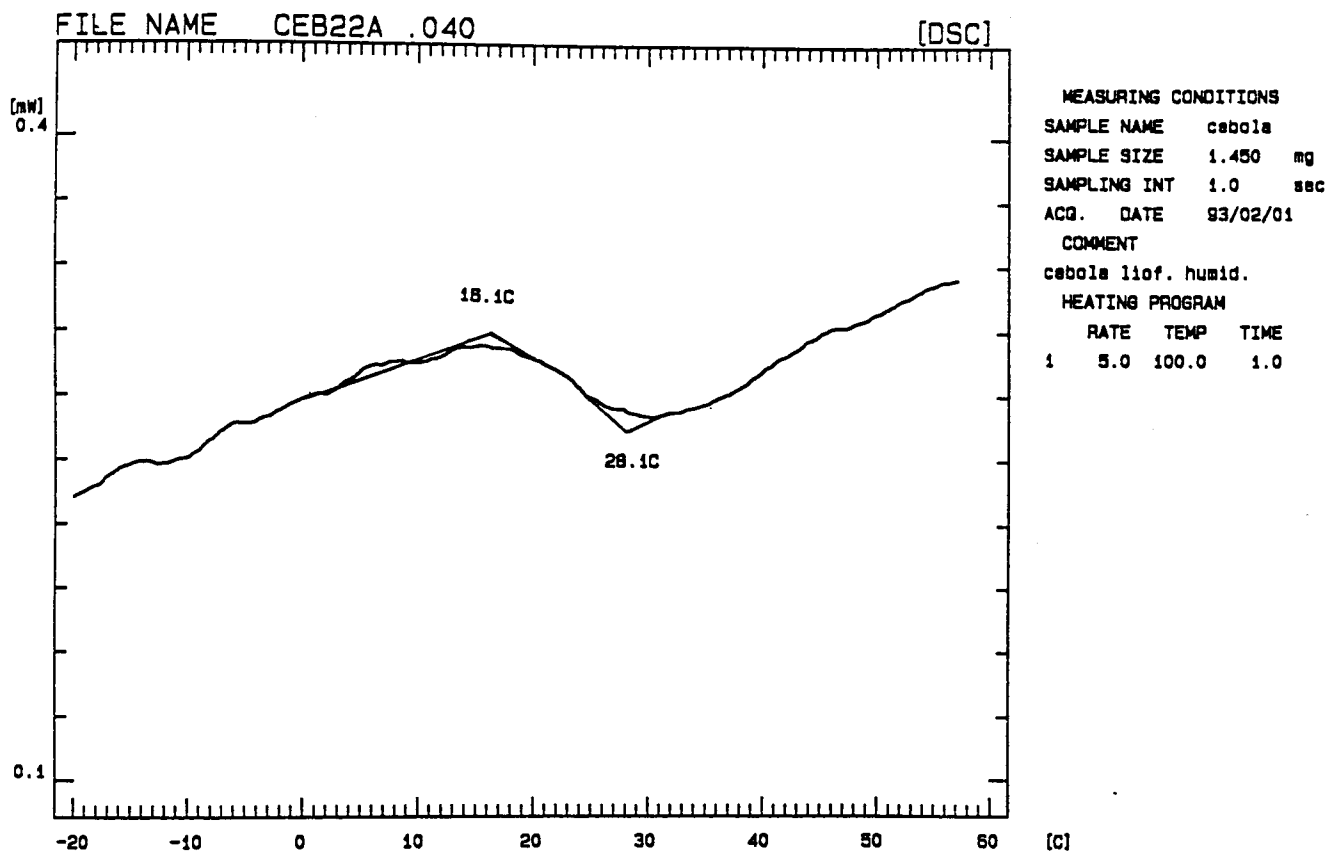


Figura B.15. Termograma de cebola liofilizada, em fatias, humidificada numa atmosfera de 22% de humidade relativa.

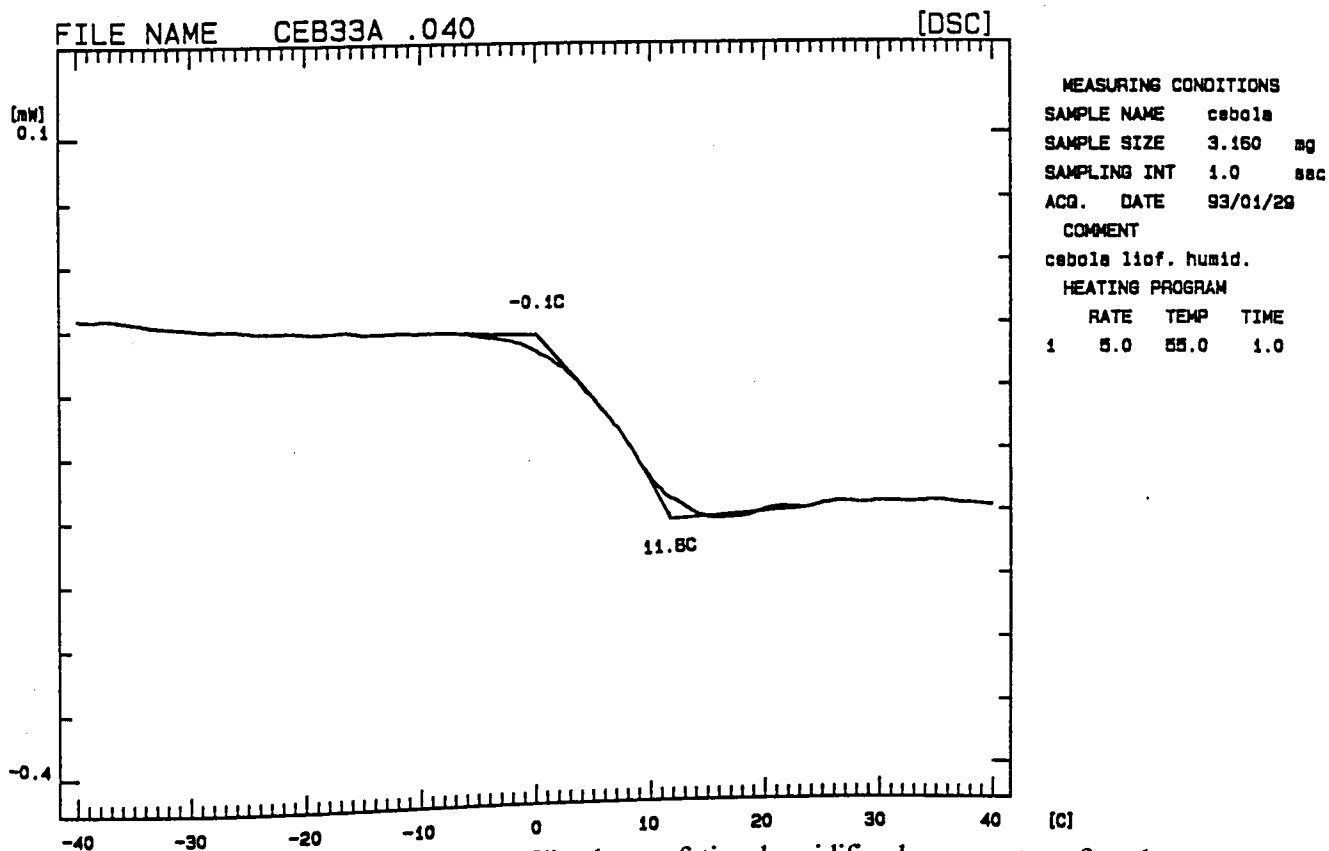


Figura B.16. Termograma de cebola liofilizada, em fatias, humidificada numa atmosfera de 33% de humidade relativa.

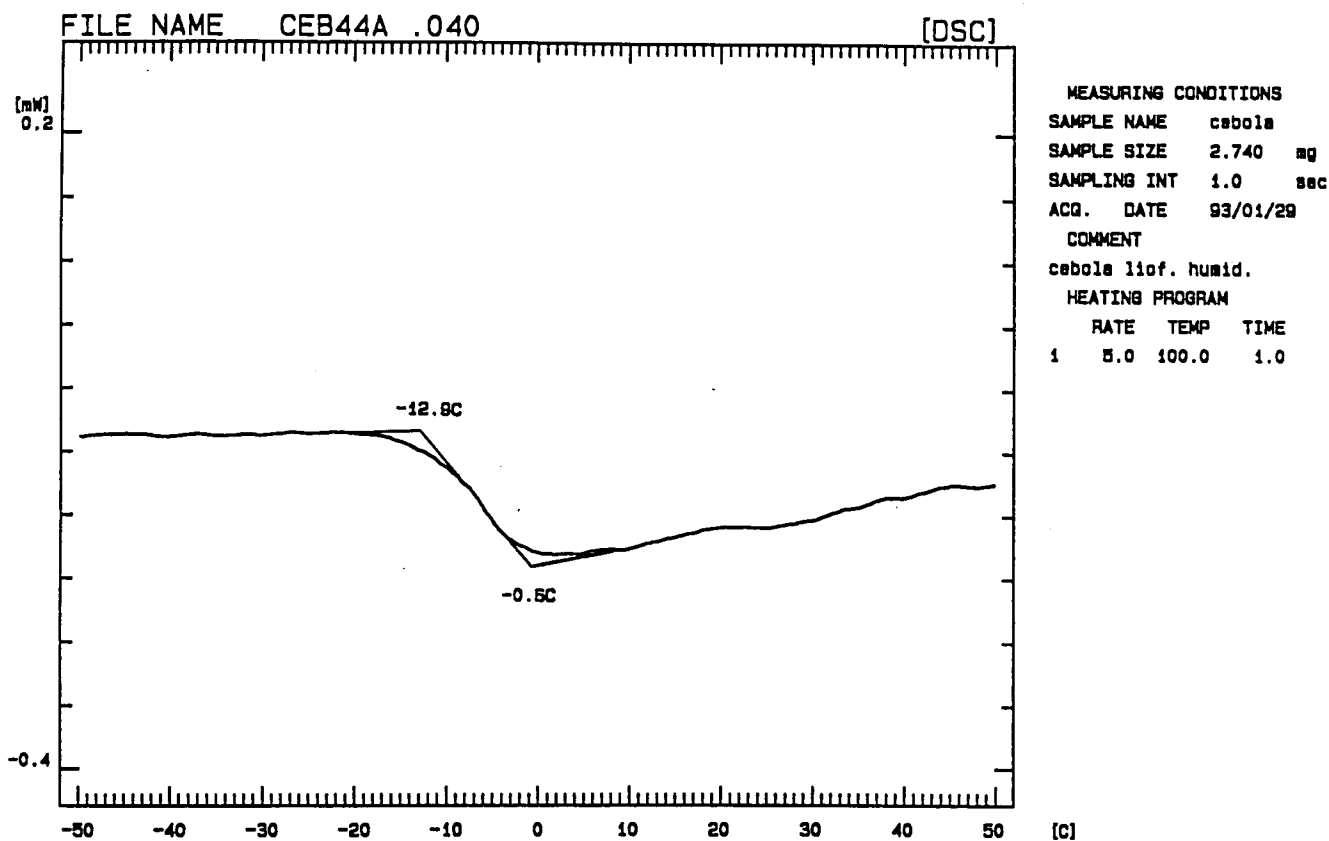


Figura B.17. Termograma de cebola liofilizada, em fatias, humidificada numa atmosfera de 44% de humidade relativa.

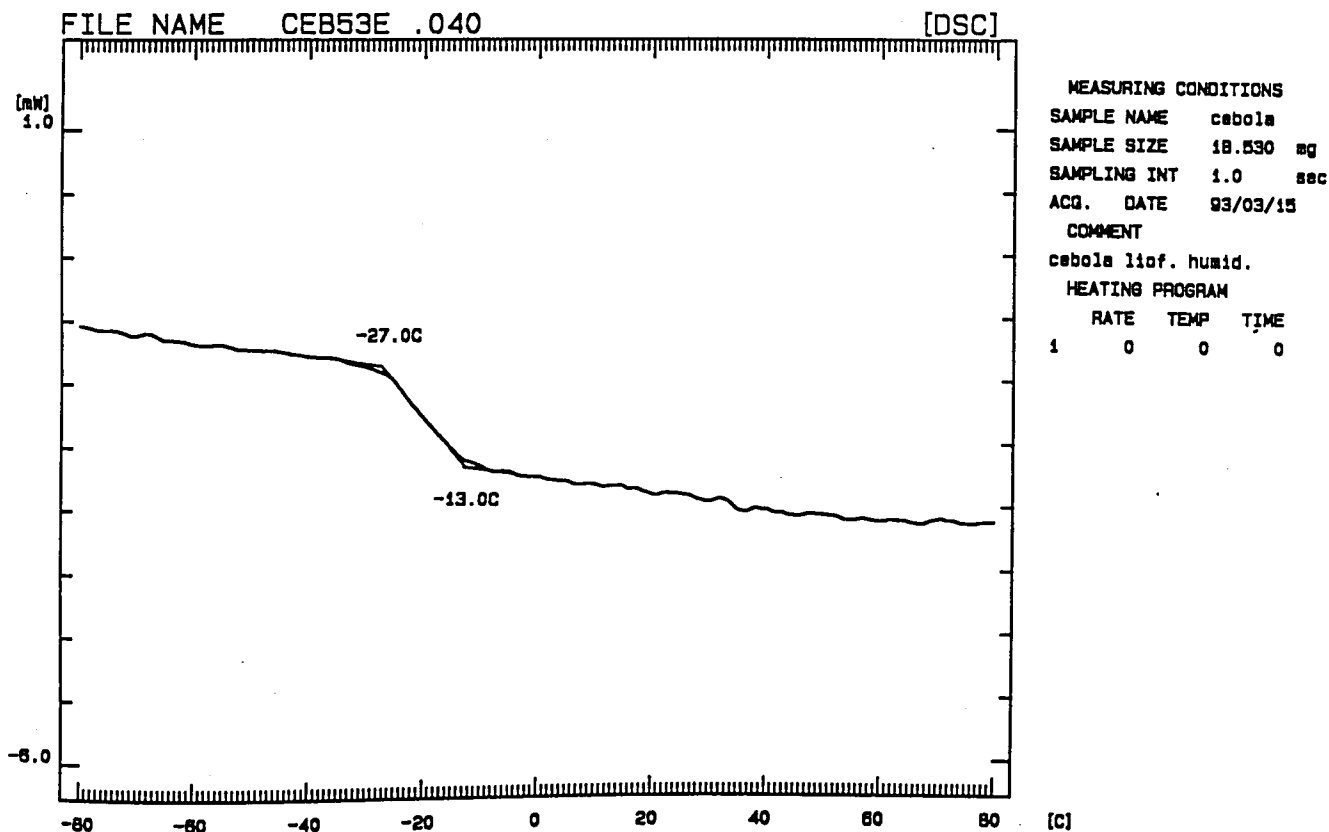


Figura B.18. Termograma de cebola liofilizada, em fatias, humidificada numa atmosfera de 53% de humidade relativa.

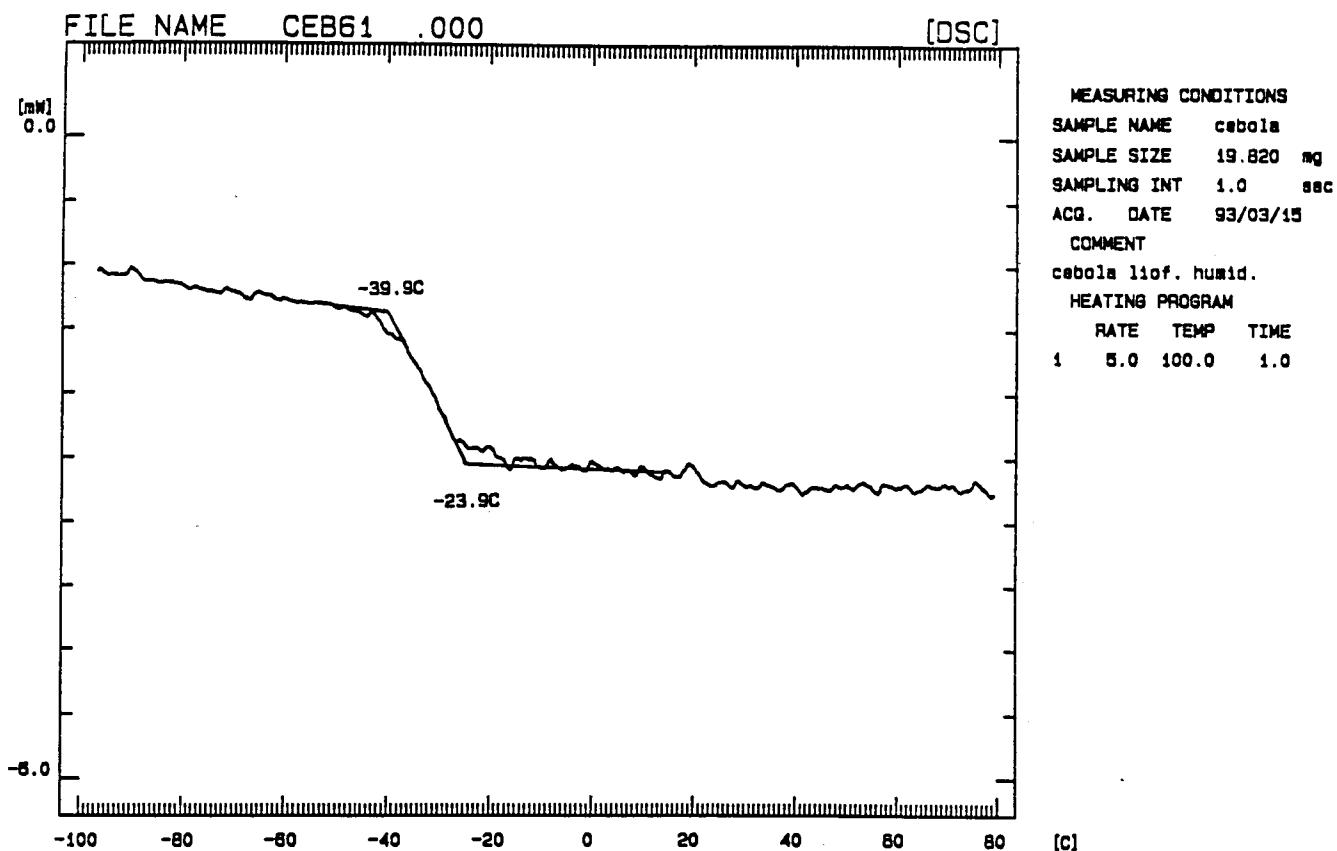


Figura B.19. Termograma de cebola liofilizada, em fatias, humidificada numa atmosfera de 61% de humidade relativa.

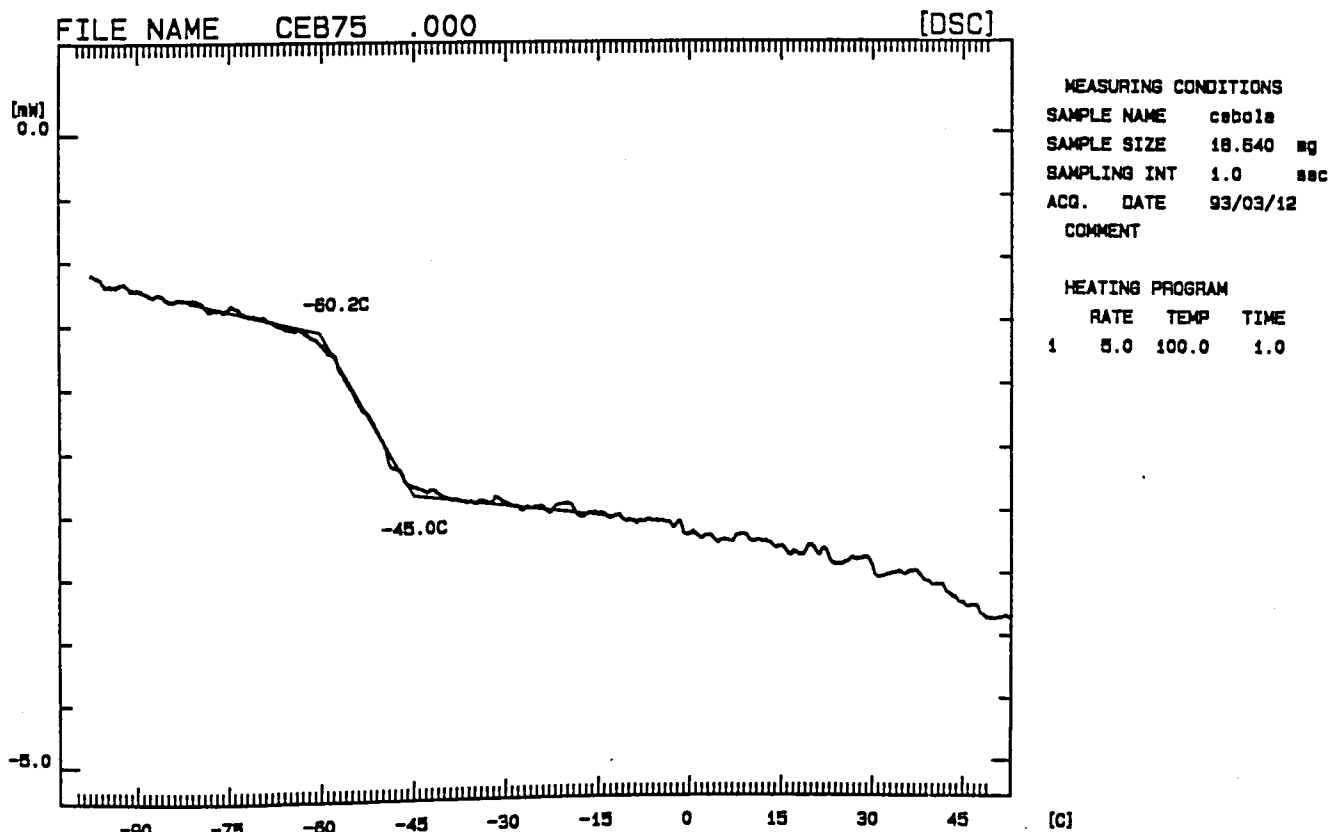


Figura B.20. Termograma de cebola liofilizada, em fatias, humidificada numa atmosfera de 76% de humidade relativa.

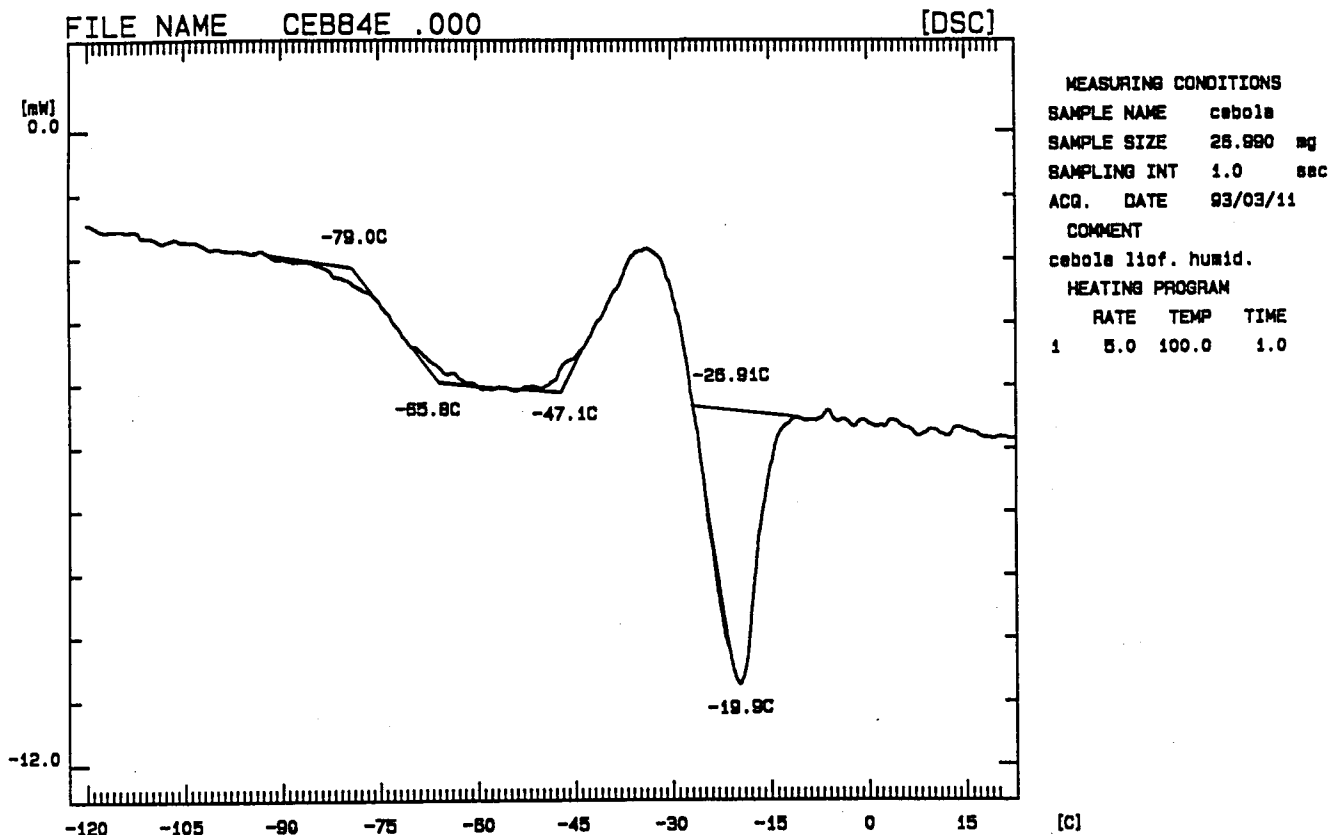


Figura B.21. Termograma de cebola liofilizada, em fatias, humidificada numa atmosfera de 85% de humidade relativa.

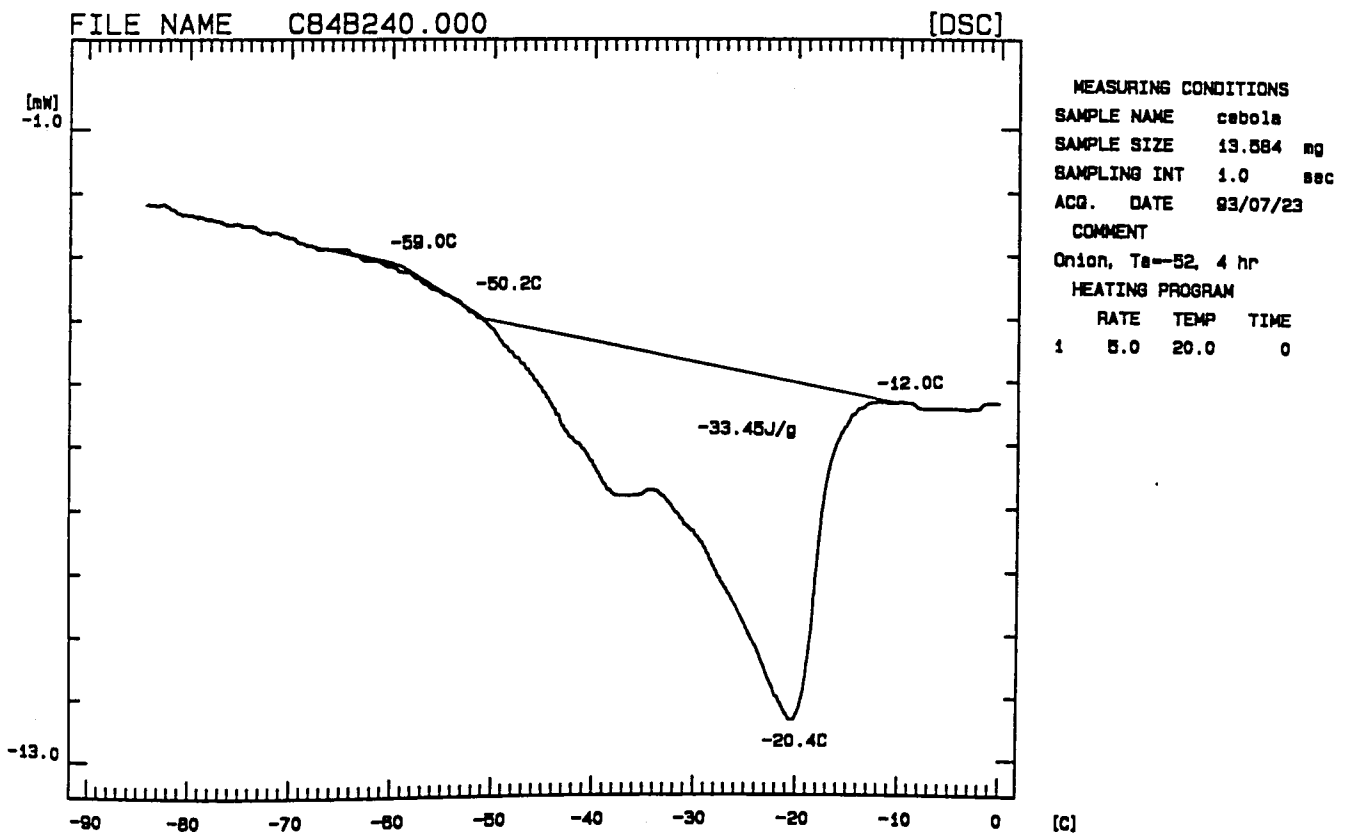


Figura B.22. Termograma de cebola liofilizada, em fatias, humidificada numa atmosfera de 85% de humidade relativa após 4 hr de annealing.

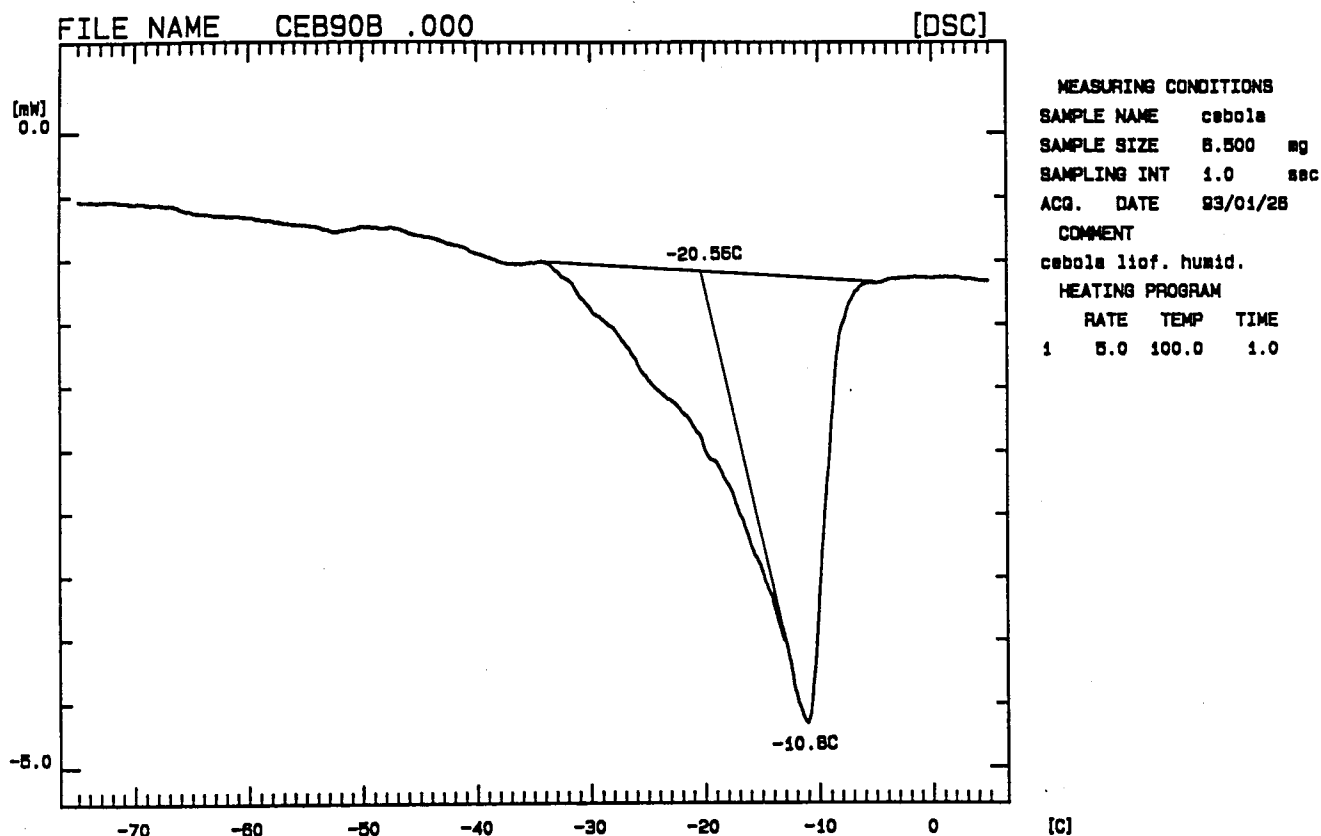


Figura B.23. Termograma de cebola liofilizada, em fatias, humidificada numa atmosfera de 90% de humidade relativa.

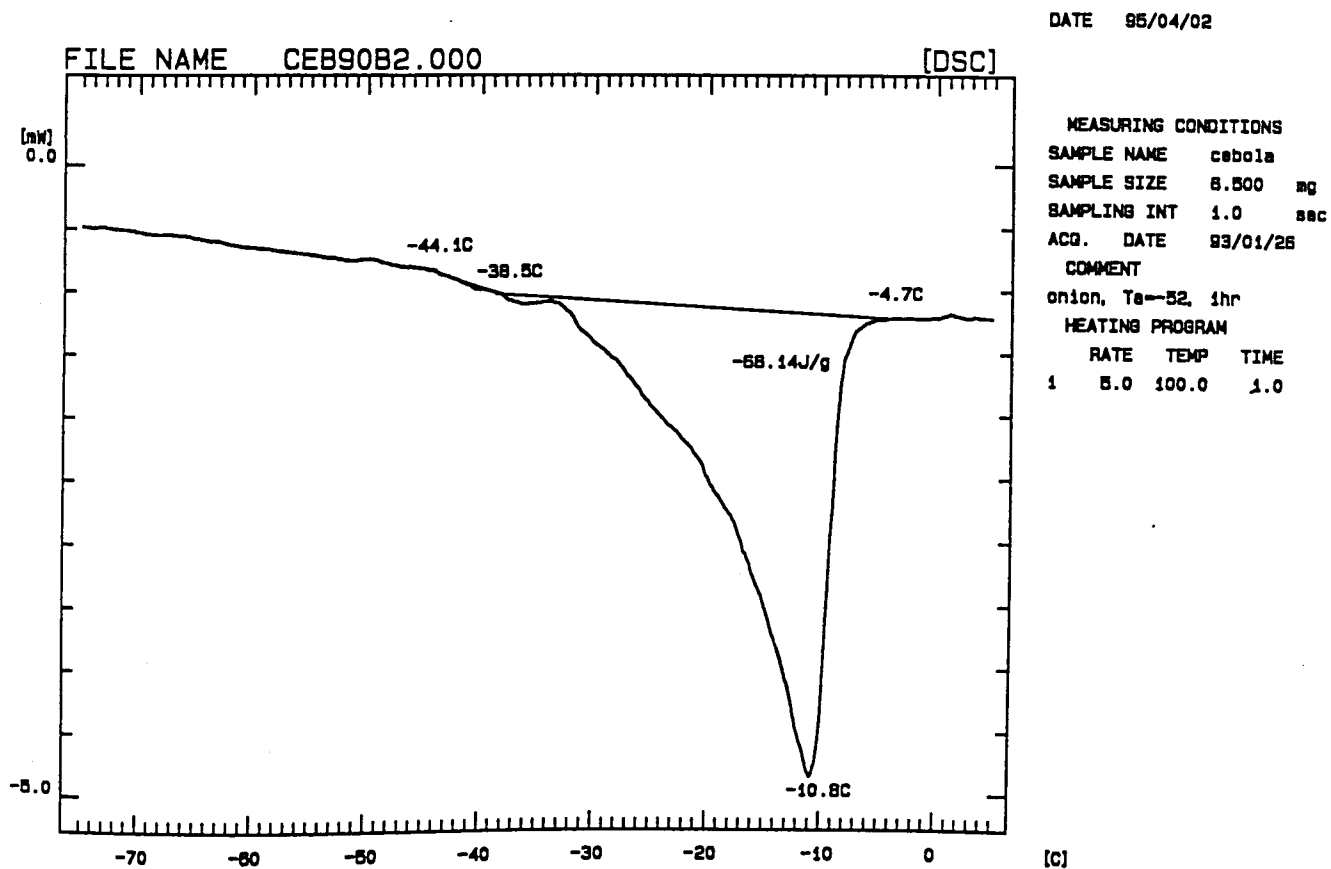


Figura B.24. Termograma de cebola liofilizada, em fatias, humidificada numa atmosfera de 90% de humidade relativa após 1 hr de annealing.

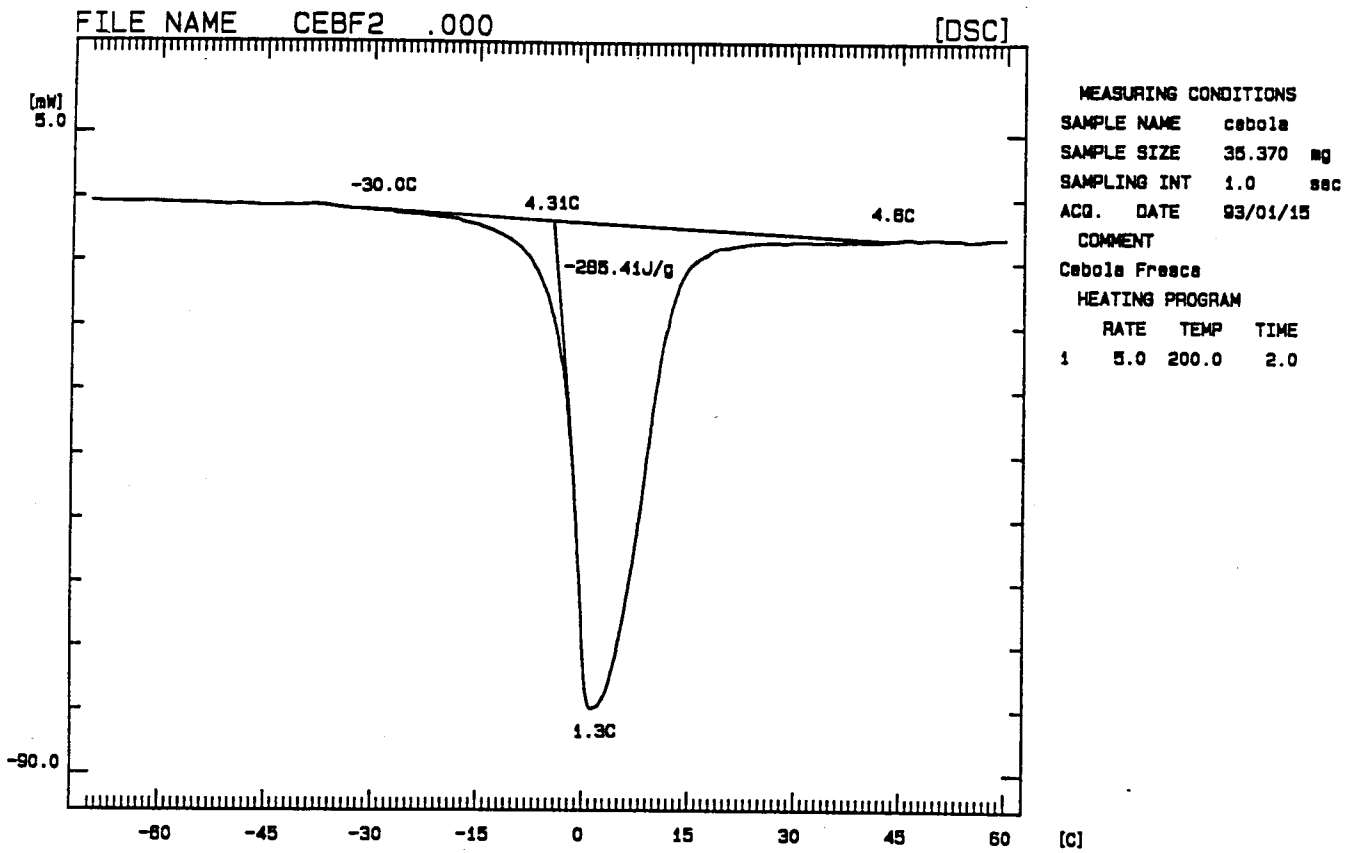


Figura B.25. Termograma de cebola fresca.

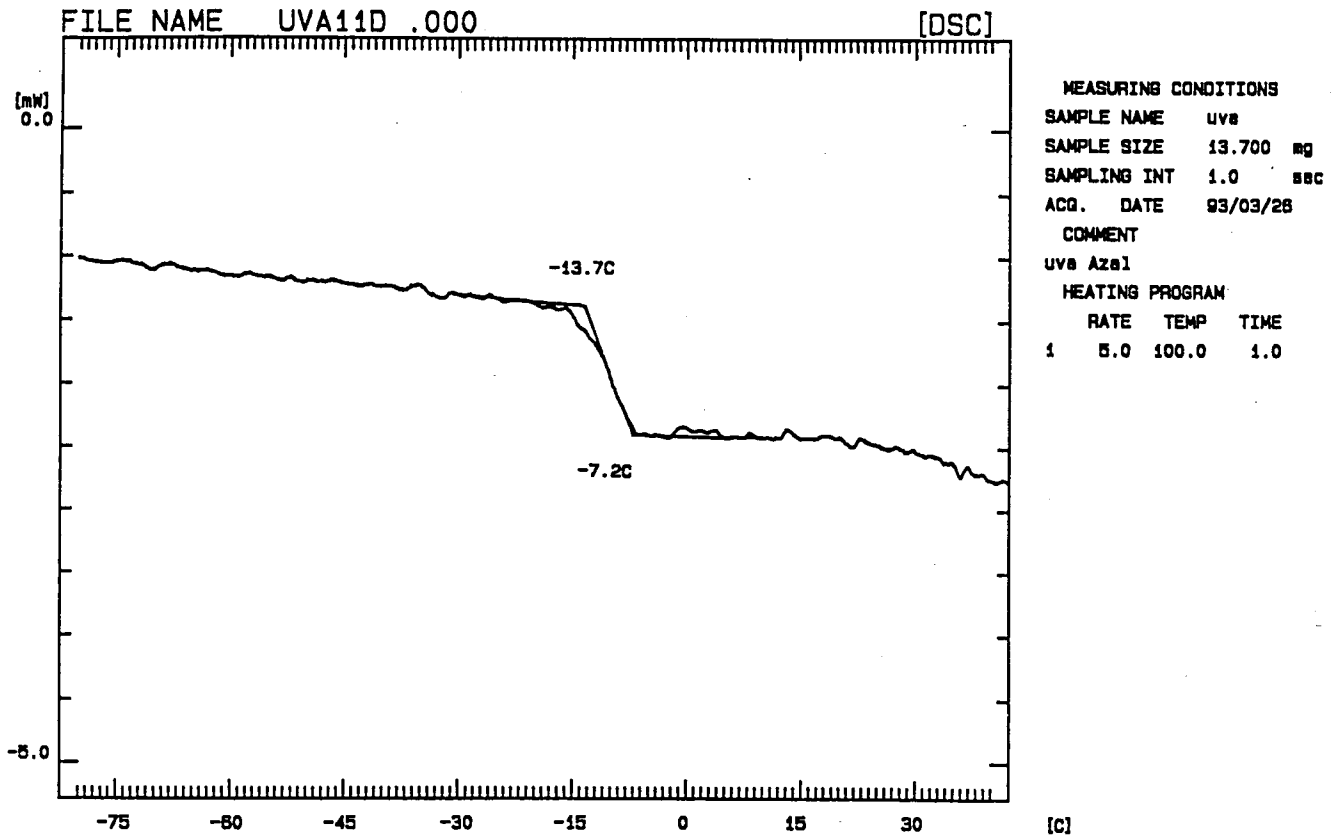


Figura B.26. Termograma de uva humidificada numa atmosfera de 12% de humidade relativa.

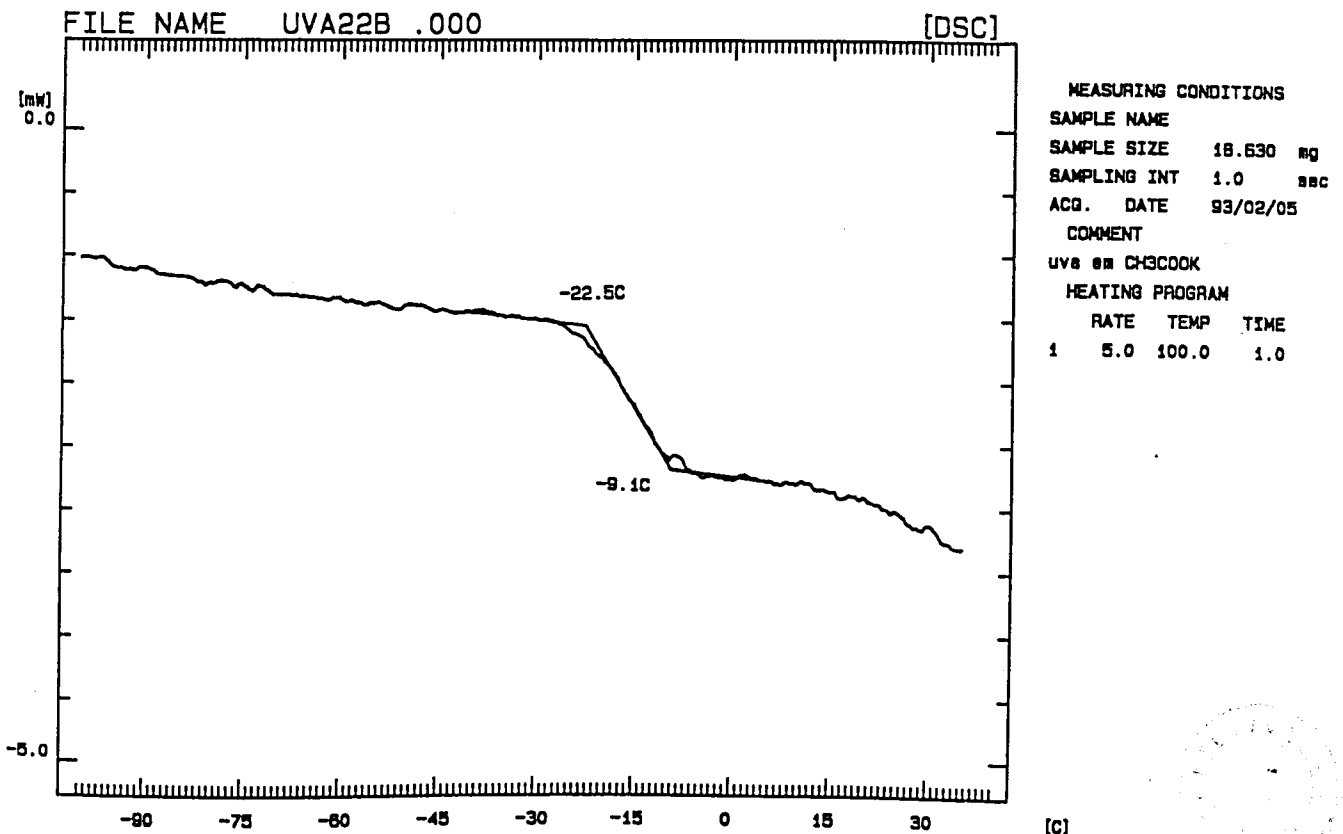


Figura B.27. Termograma de uva humidificada numa atmosfera de 22% de humidade relativa.

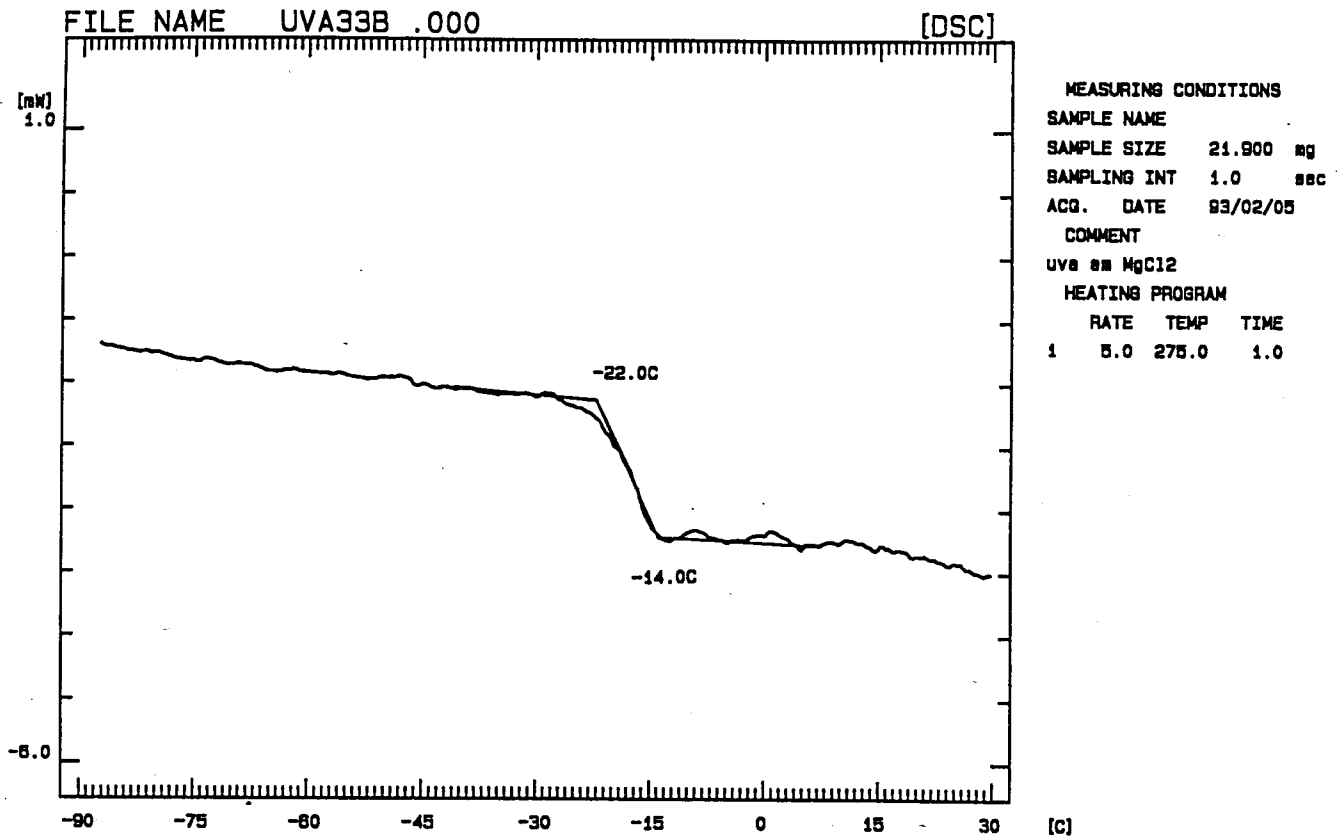


Figura B.28. Termograma de uva humidificada numa atmosfera de 33% de humidade relativa.

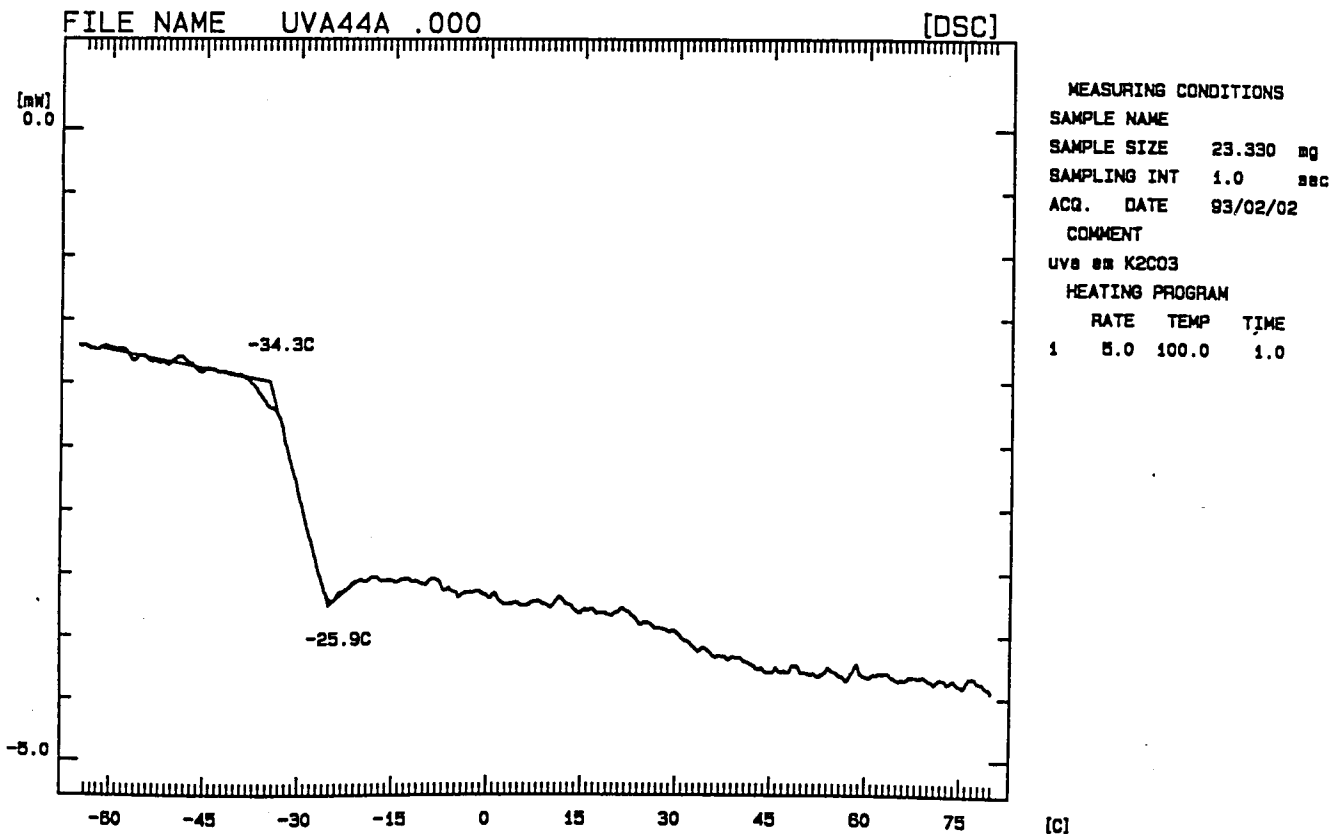


Figura B.29. Termograma de uva humidificada numa atmosfera de 44% de humidade relativa.

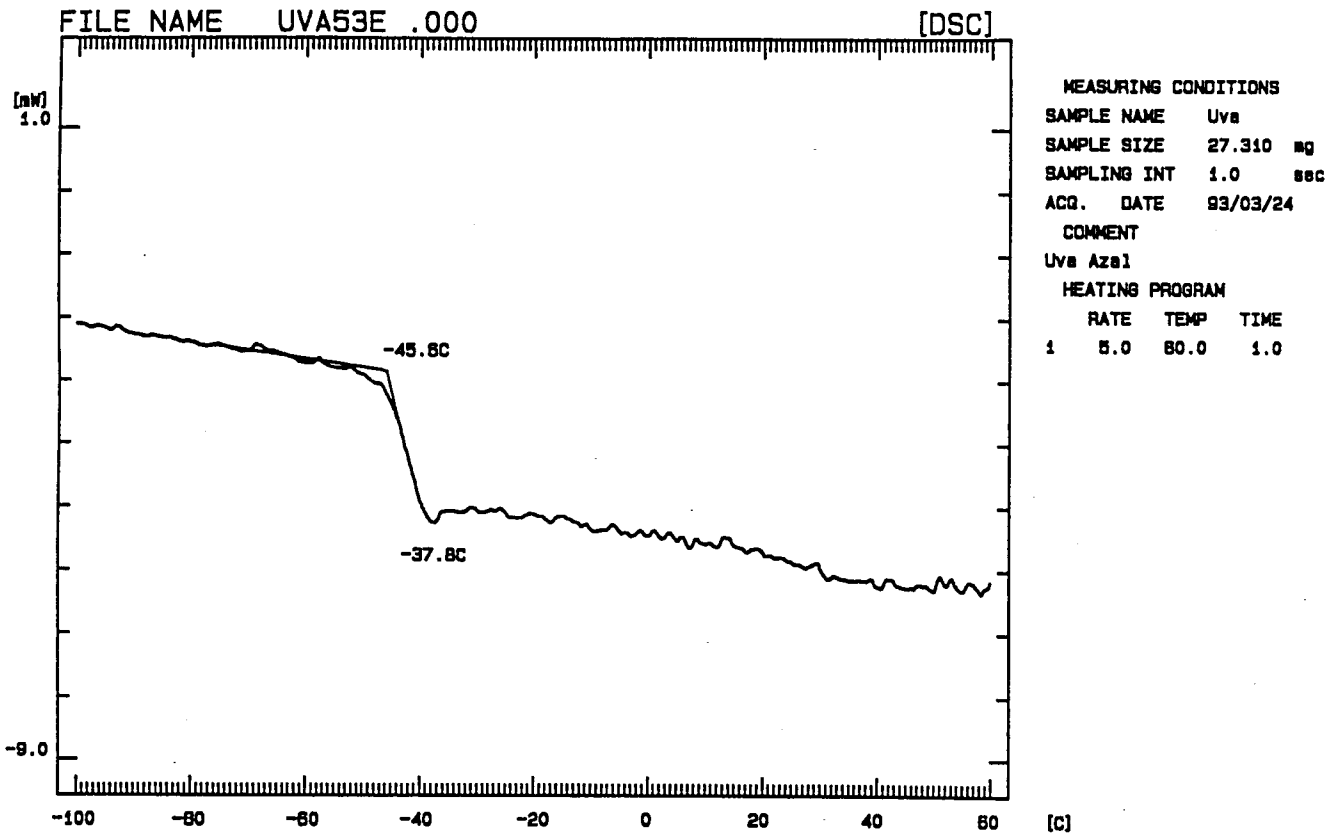


Figura B.30. Termograma de uva humidificada numa atmosfera de 53% de humidade relativa.

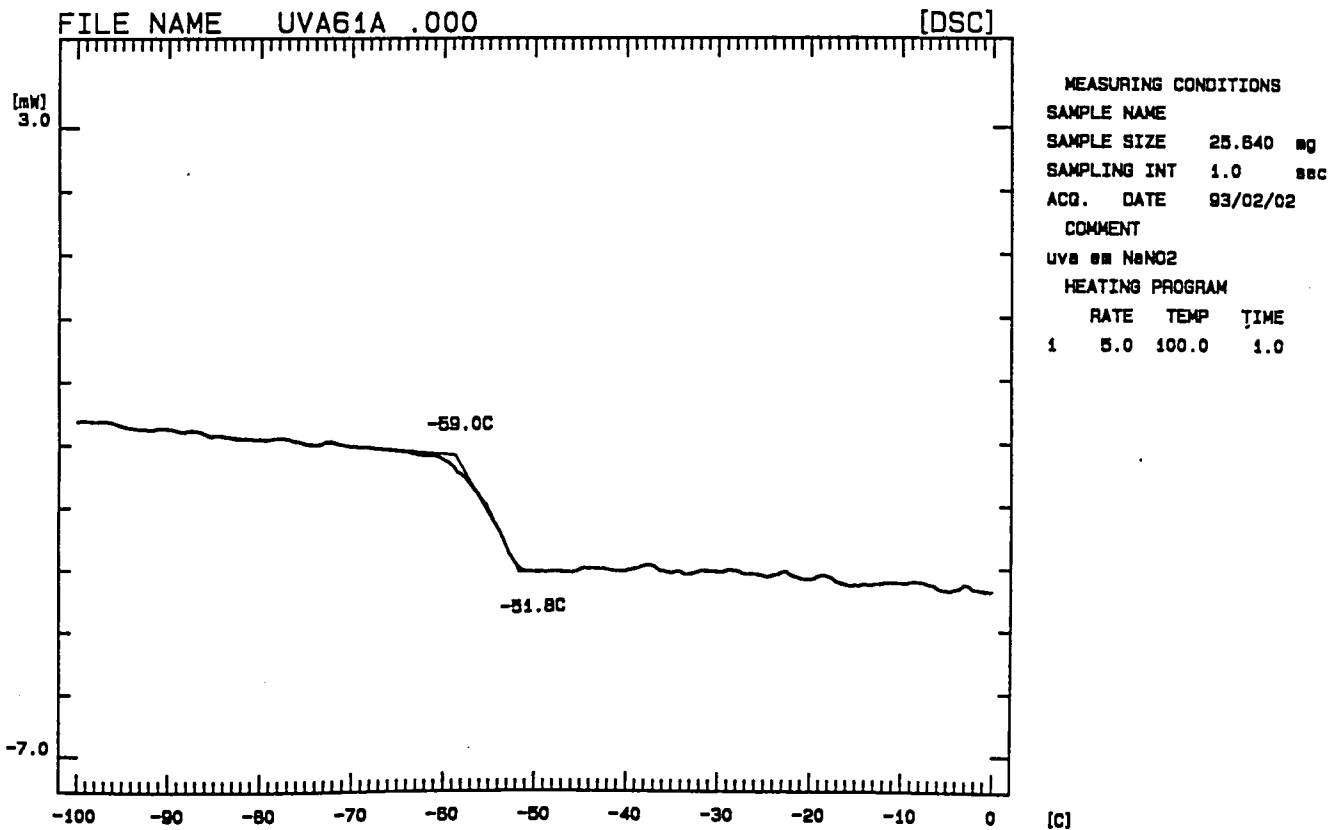


Figura B.31. Termograma de uva humidificada numa atmosfera de 61% de humidade relativa.

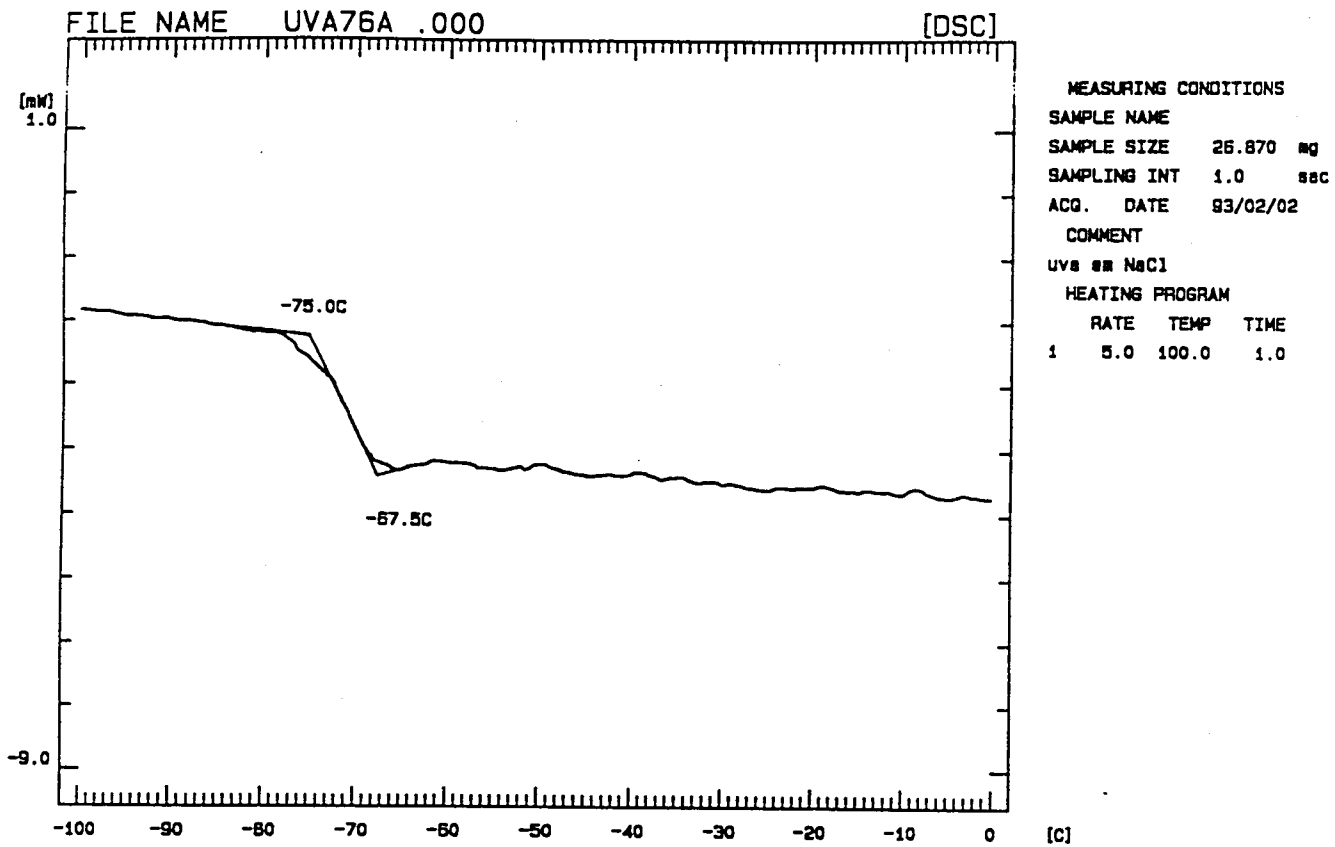


Figura B.32. Termograma de uva humidificada numa atmosfera de 76% de humidade relativa.

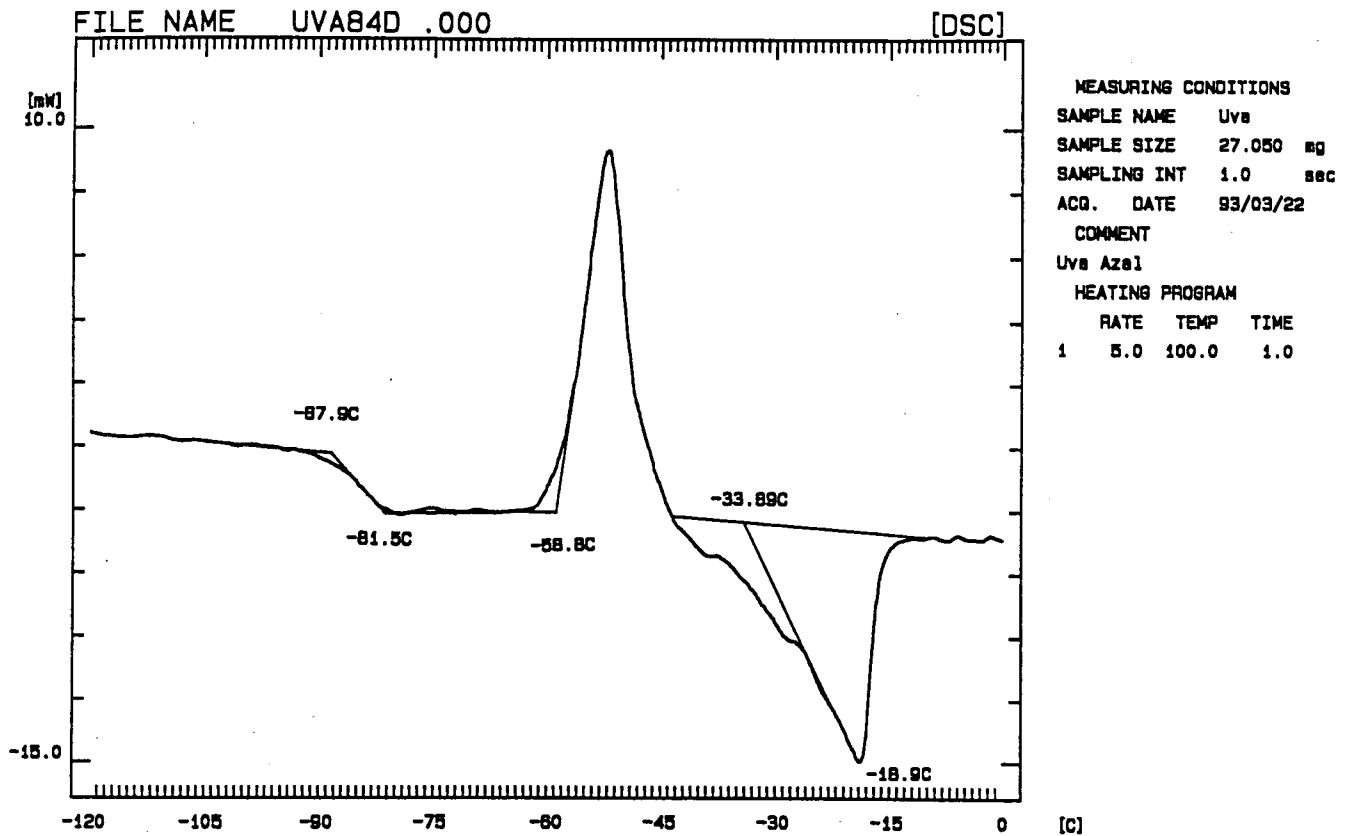


Figura B.33. Termograma de uva humidificada numa atmosfera de 85% de humidade relativa.

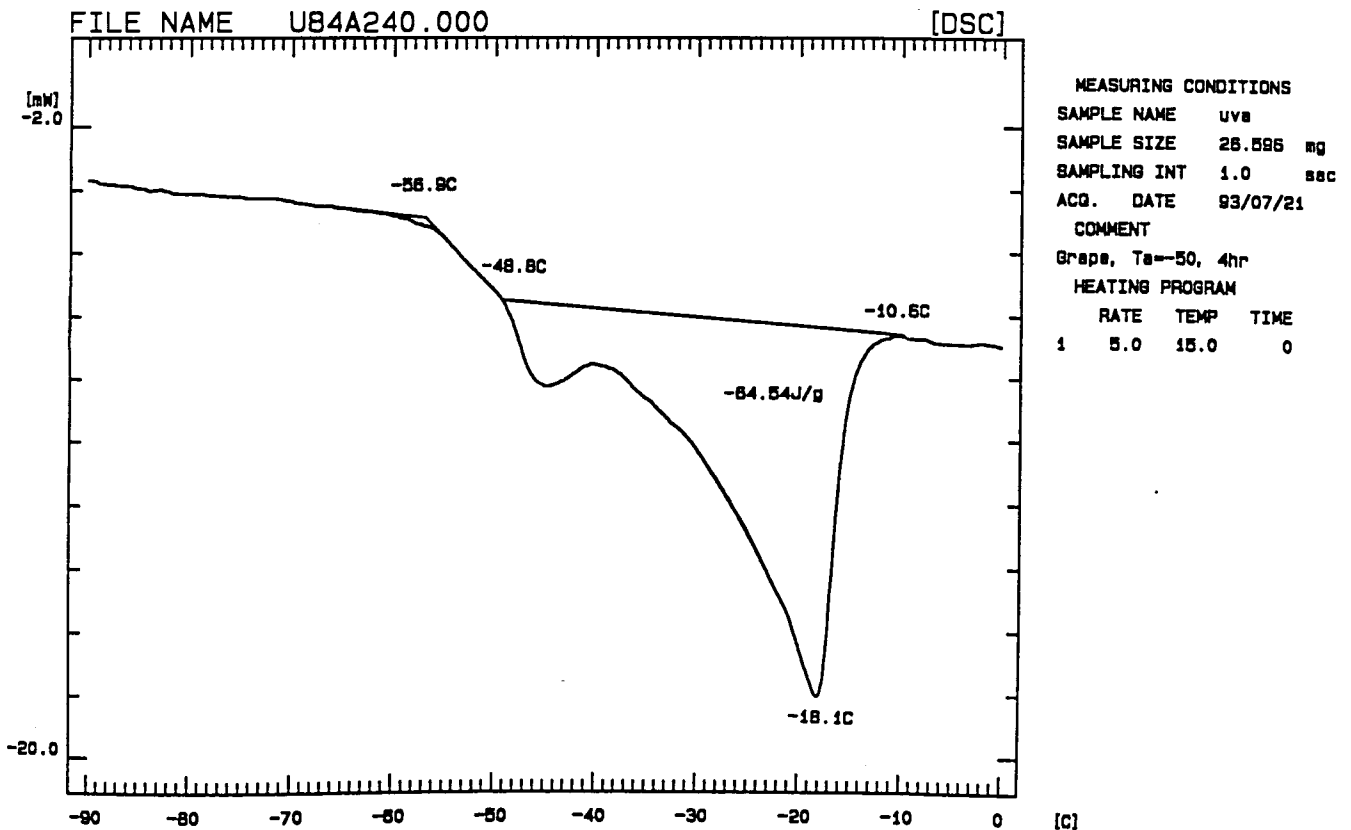


Figura B.34. Termograma de uva humidificada numa atmosfera de 85% de humidade relativa após 4 hr de annealing.

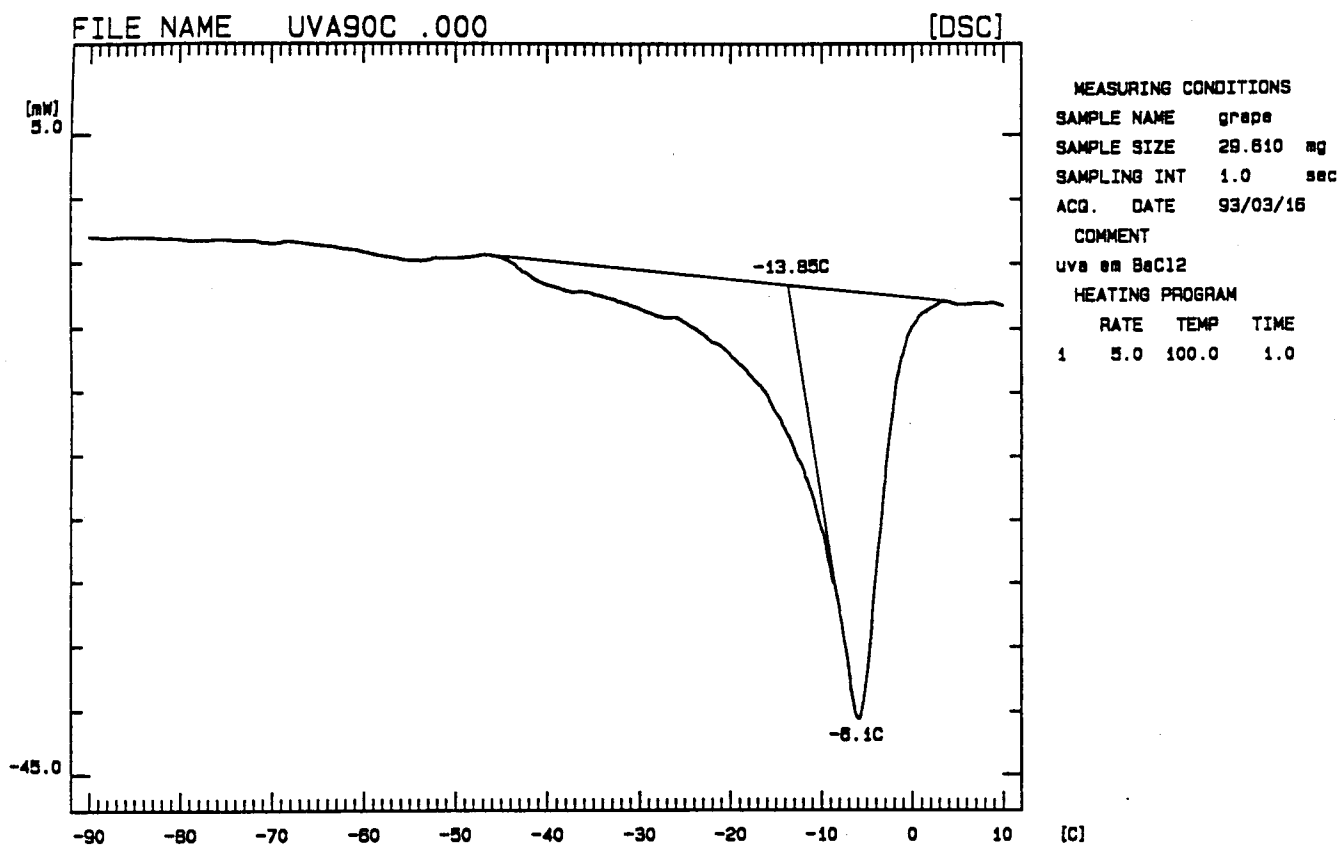


Figura B.35. Termograma de uva humidificada numa atmosfera de 90% de humidade relativa.

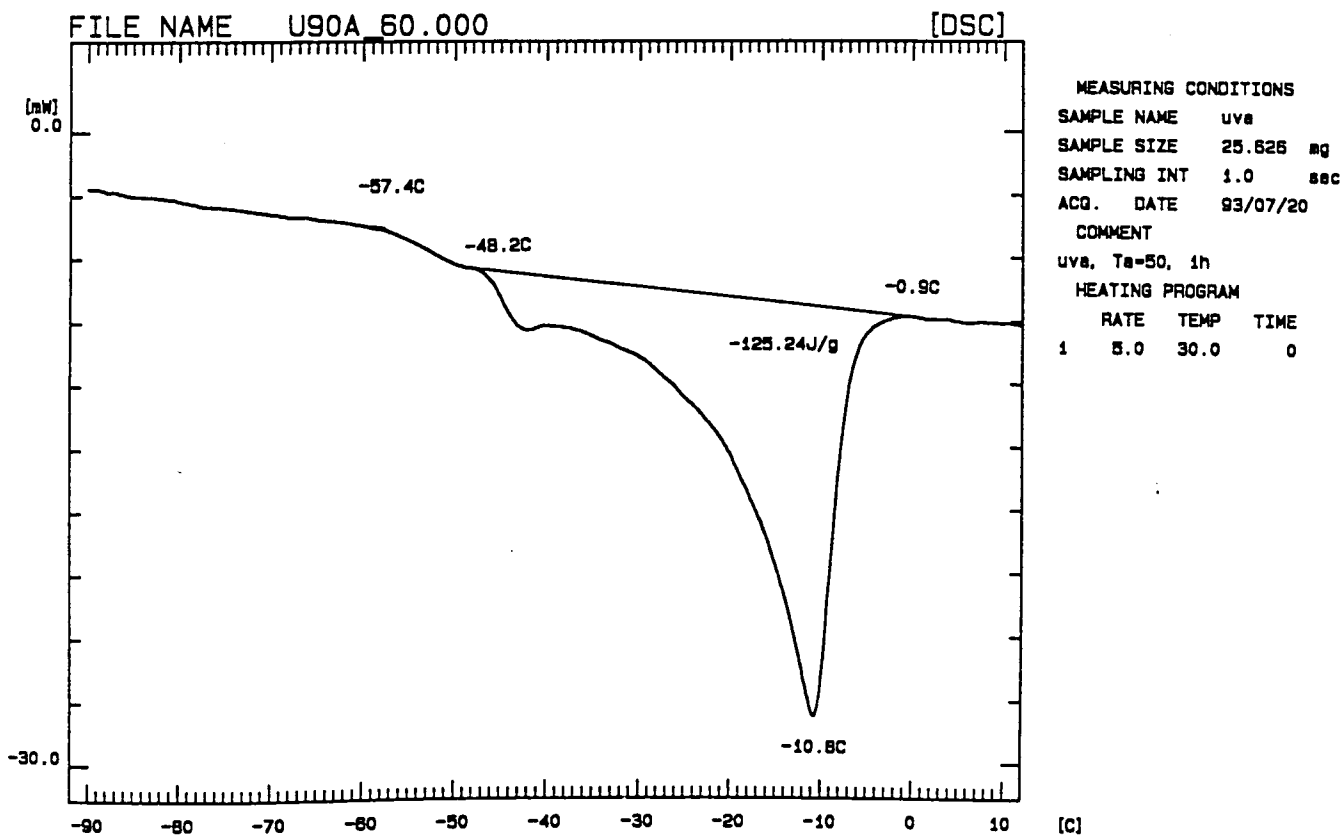


Figura B.36. Termograma de uva humidificada numa atmosfera de 90% de humidade relativa após 1 hr de annealing.

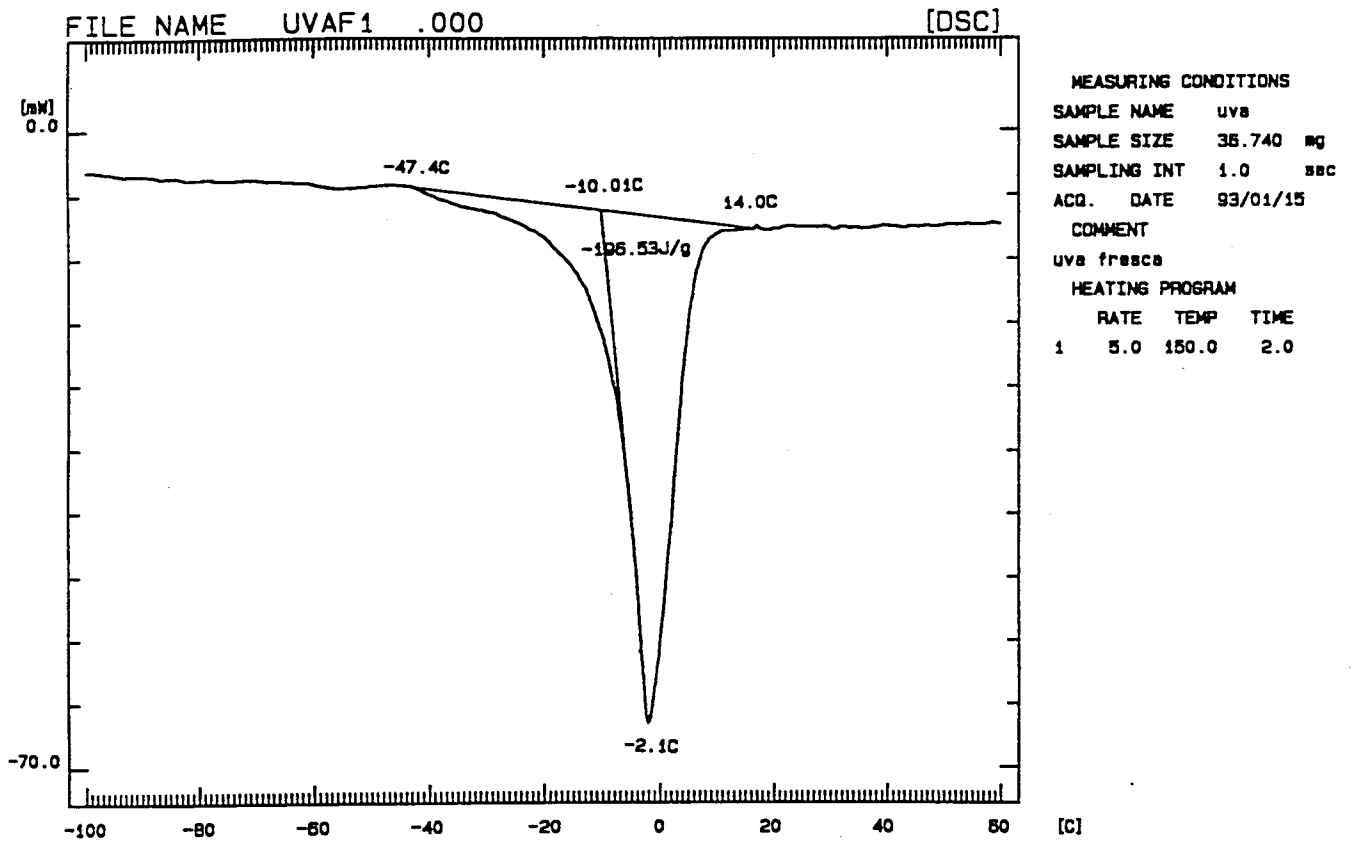


Figura B.37. Termograma de uva fresca.

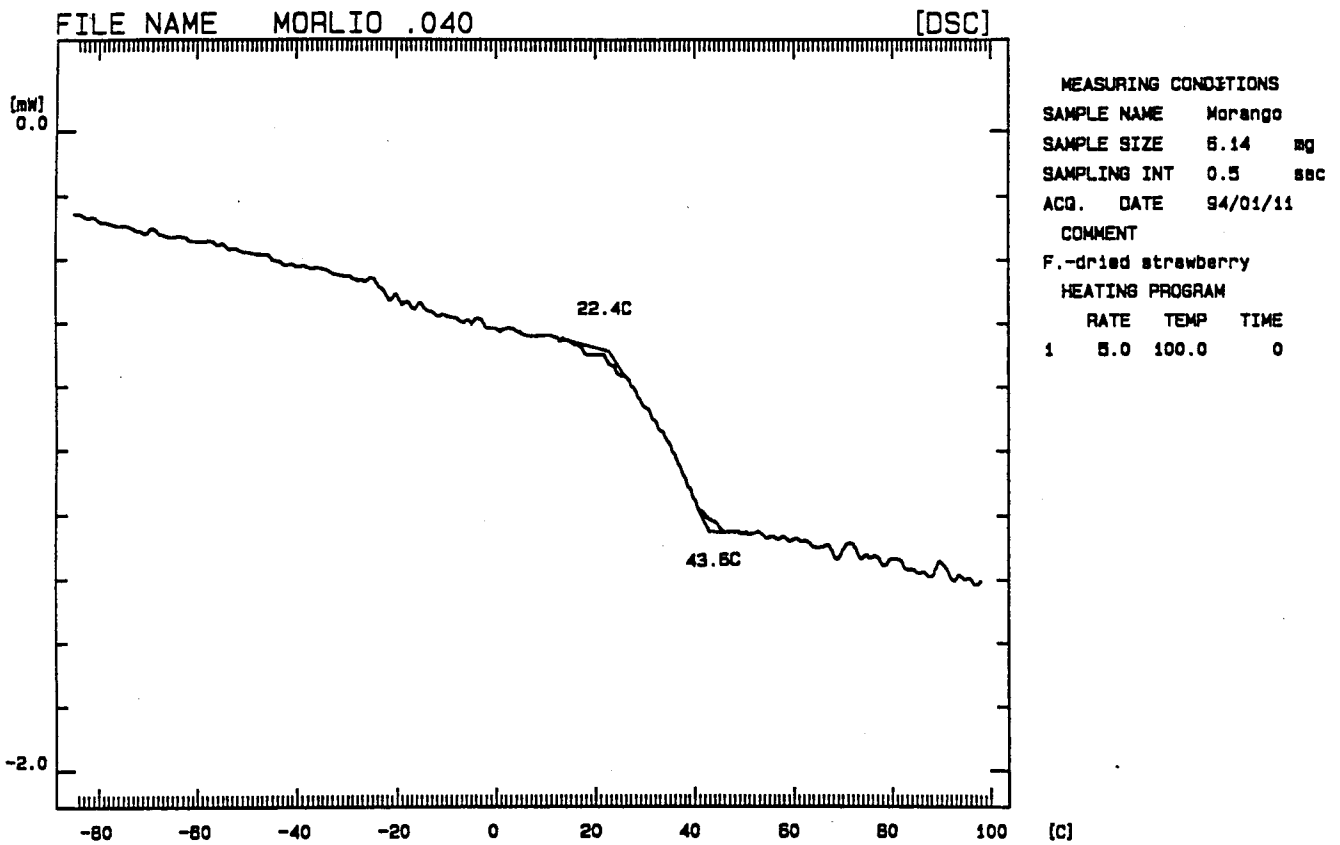


Figura B.38. Termograma de morango liofilizado em pó, em P₂O₅.

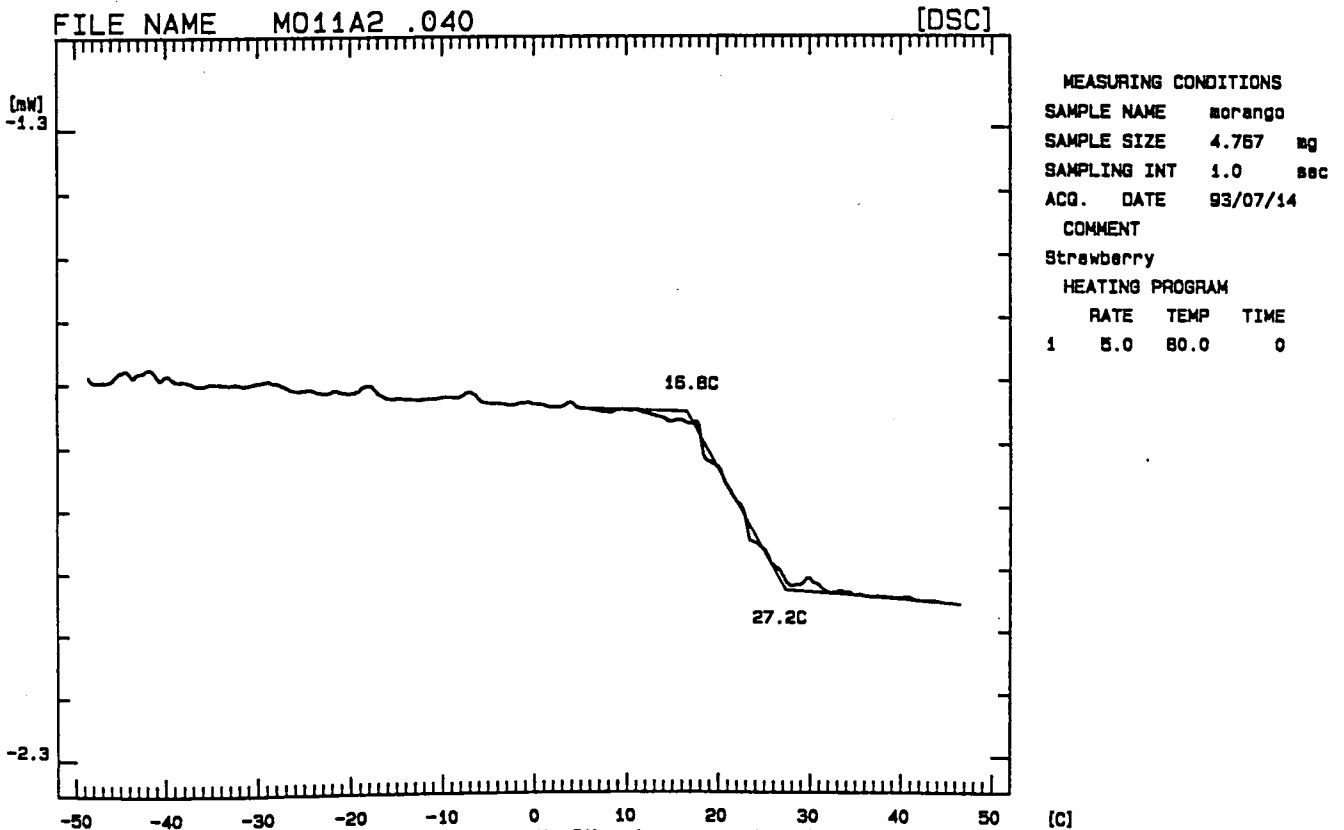


Figura B.39. Termograma de morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 12% de humidade relativa.

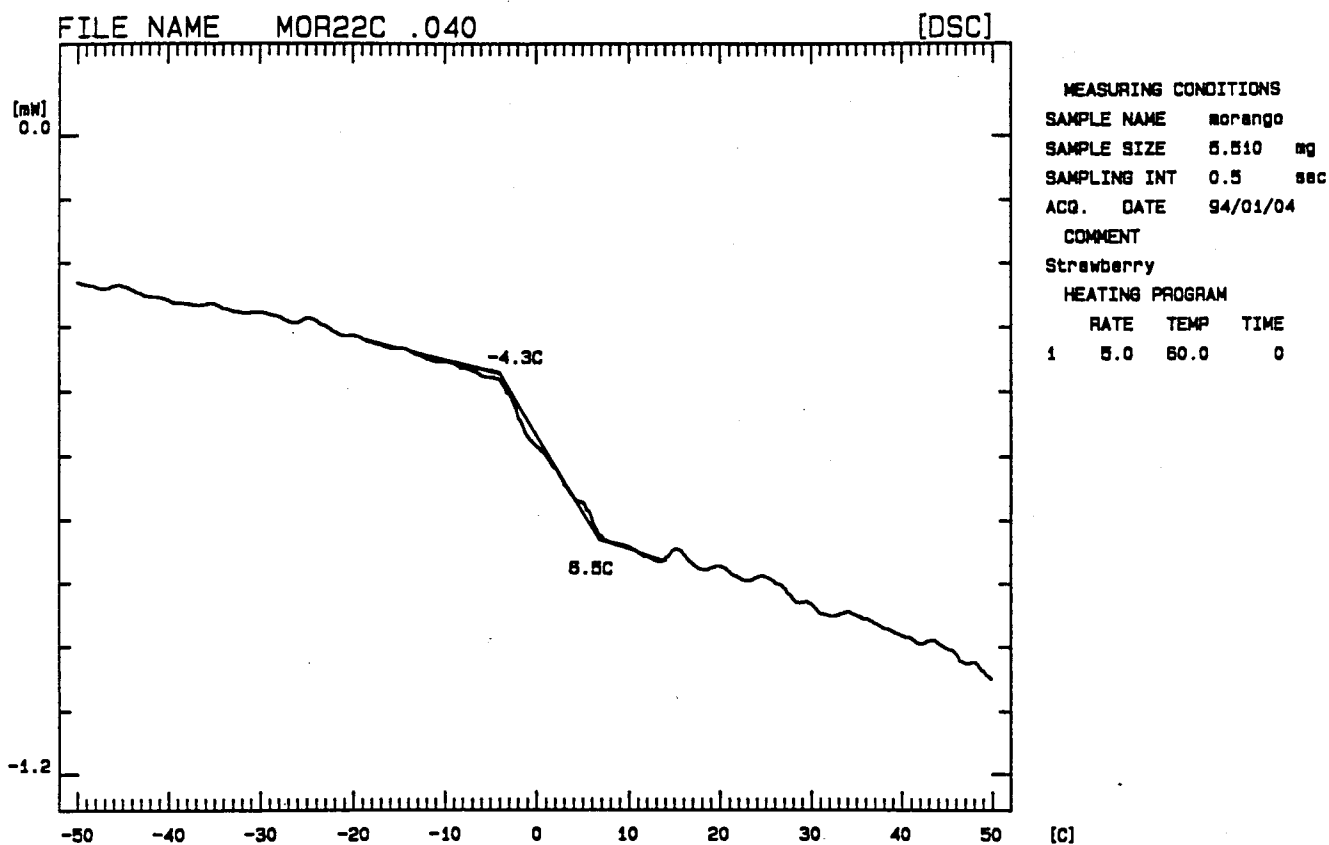


Figura B.40. Termograma de morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 22% de humidade relativa.

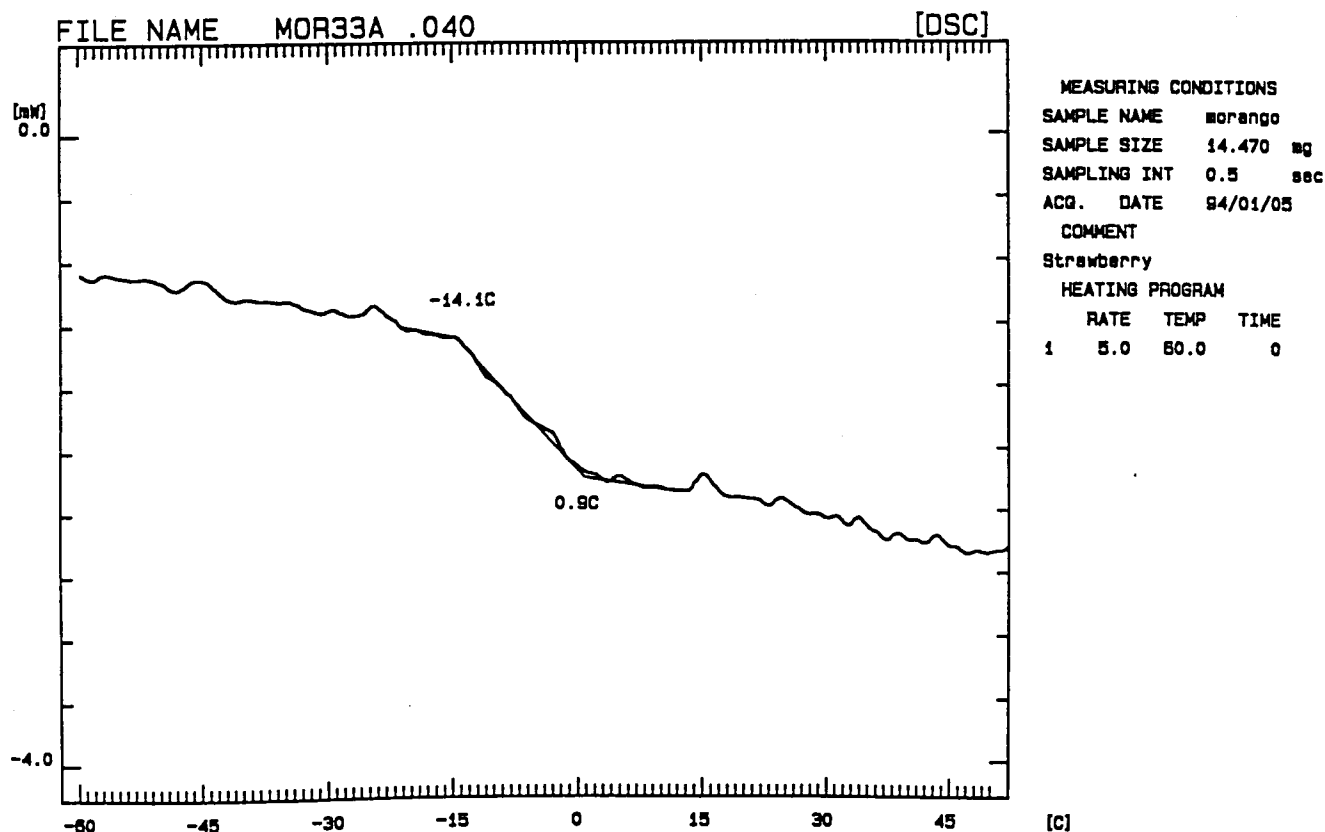


Figura B.41. Termograma de morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 33% de humidade relativa.

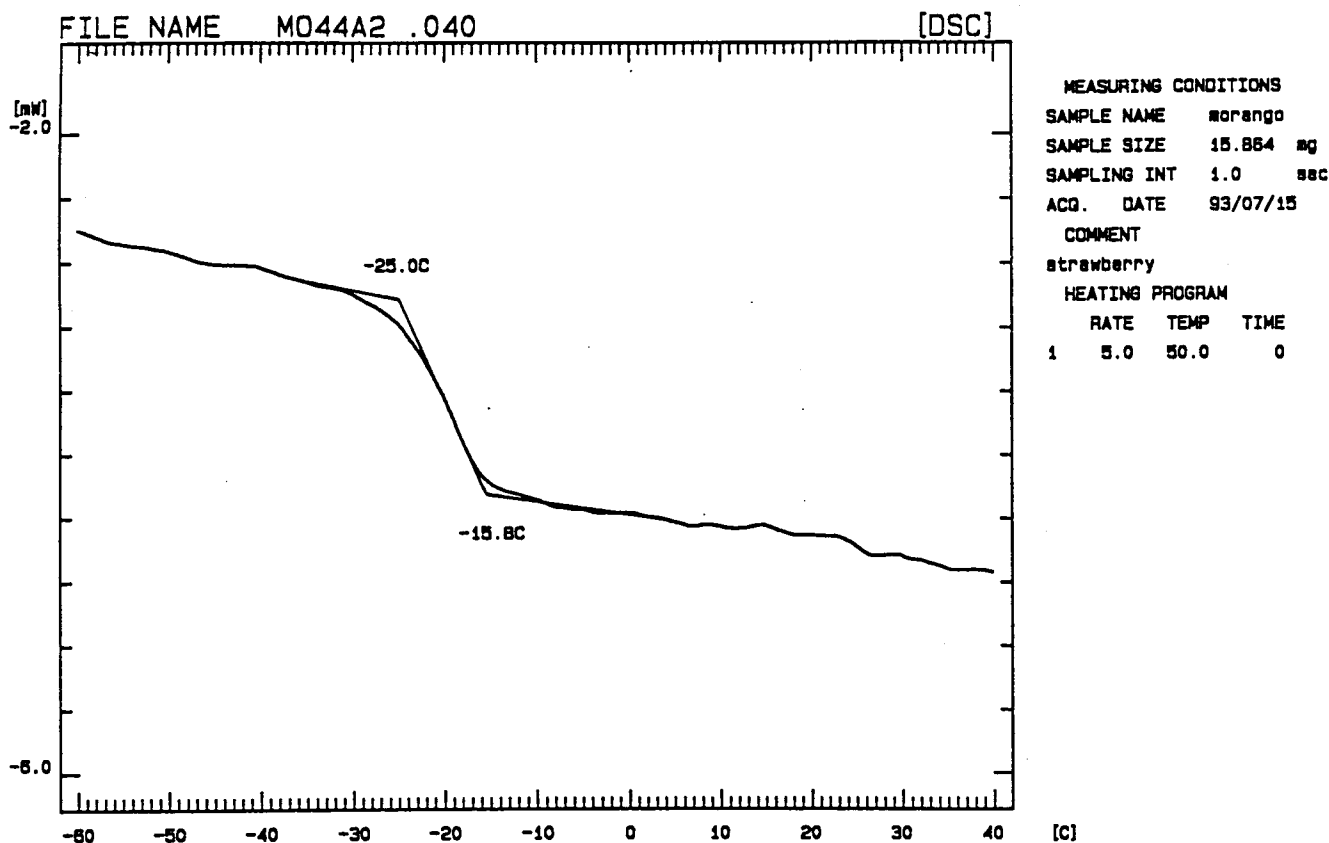


Figura B.42. Termograma de morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 44% de humidade relativa.

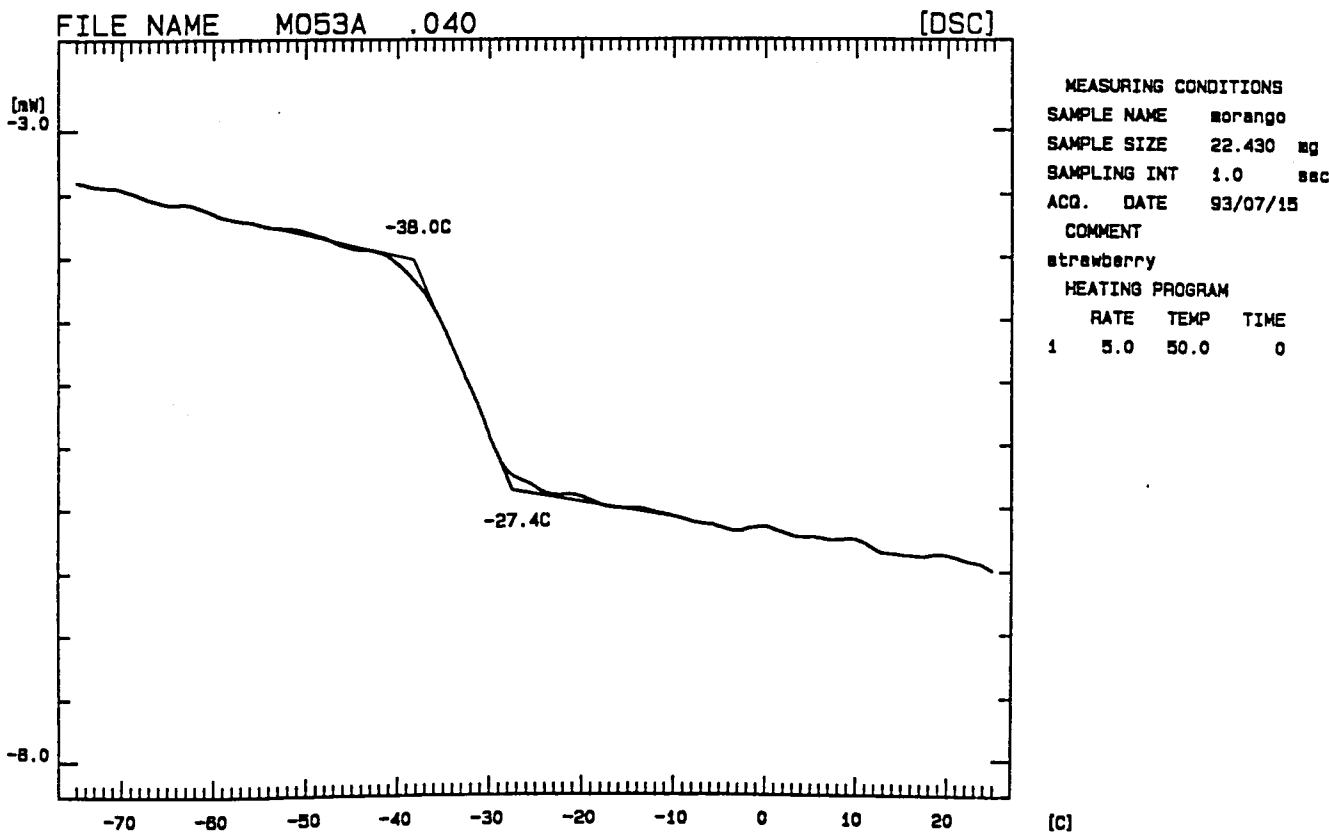


Figura B.43. Termograma de morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 53% de humidade relativa.

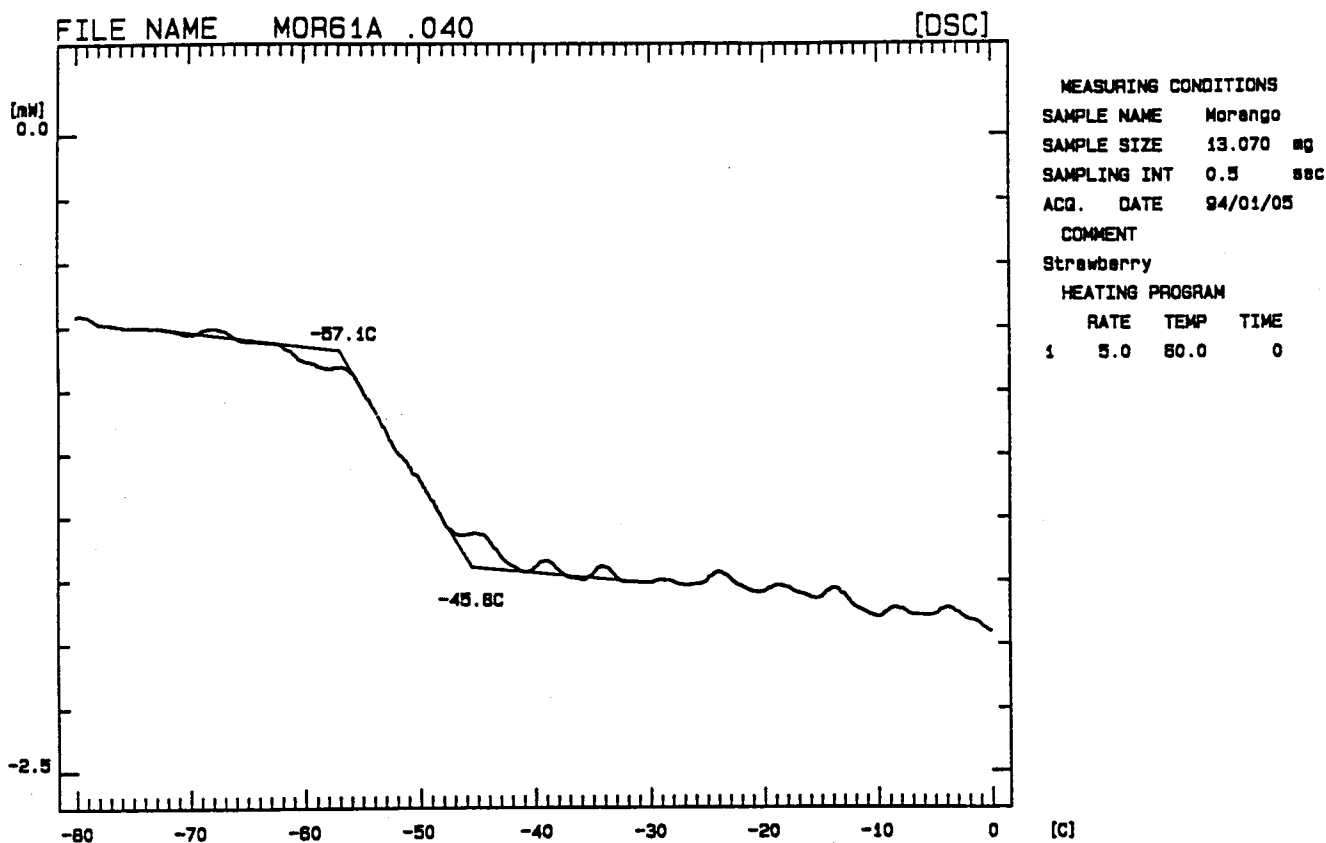


Figura B.44. Termograma de morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 61% de humidade relativa.

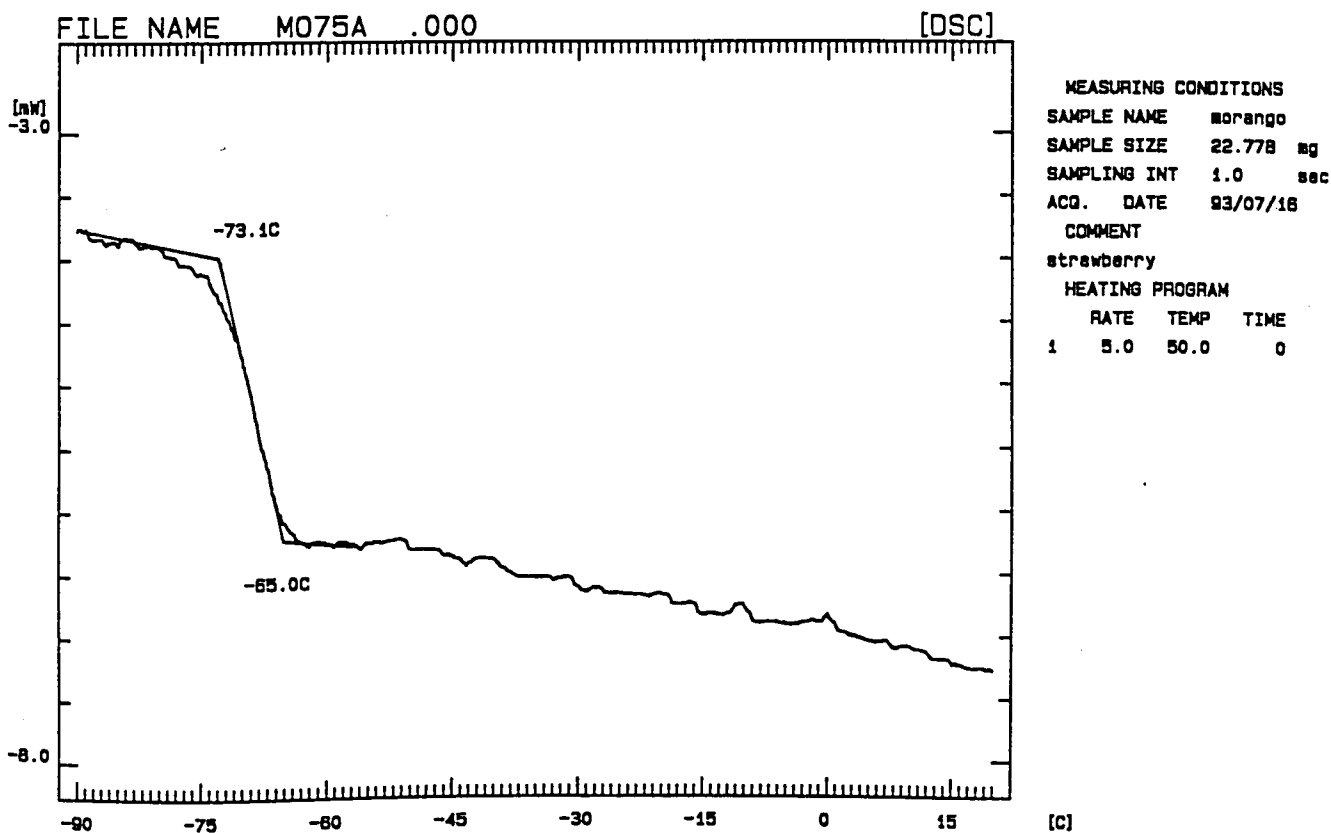


Figura B.45. Termograma de morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 76% de humidade relativa.

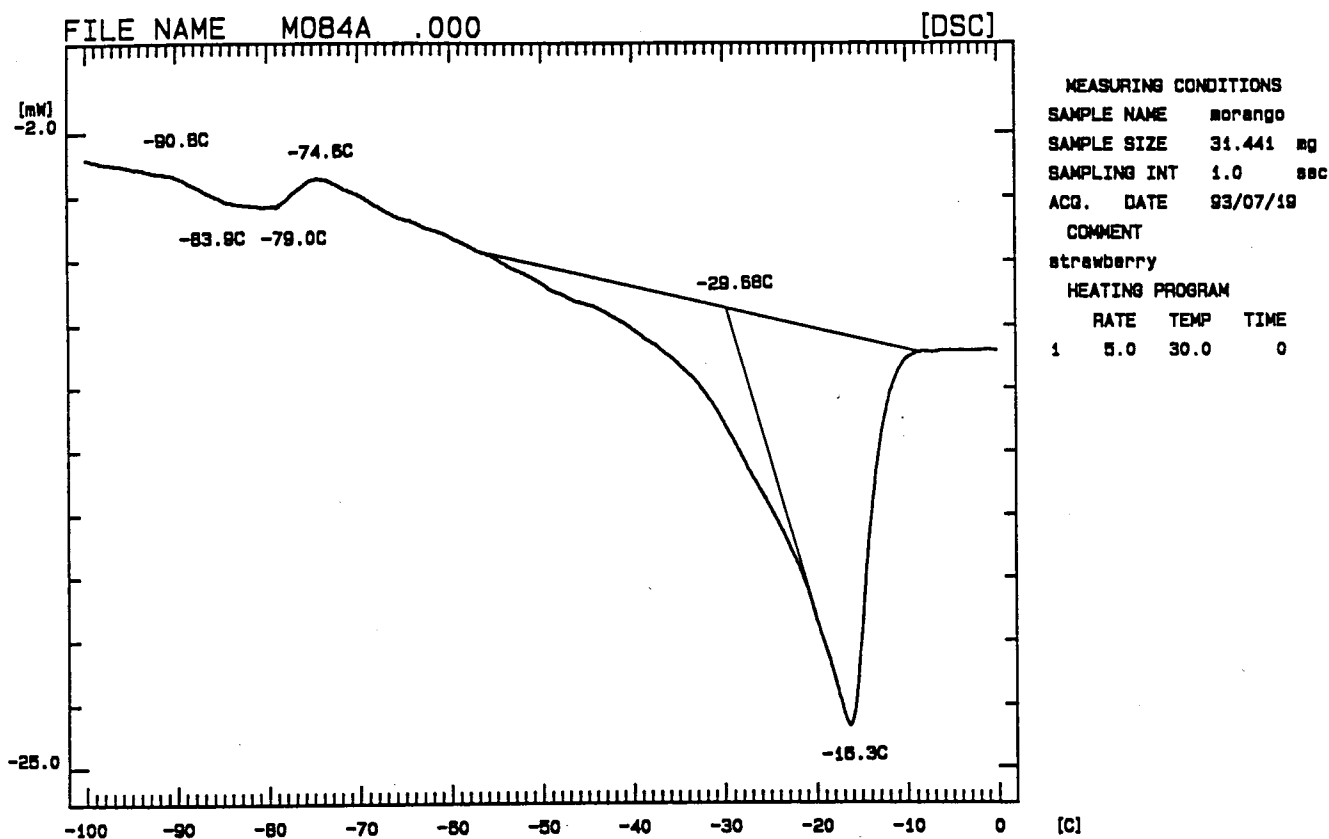


Figura B.46. Termograma de morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 85% de humidade relativa.

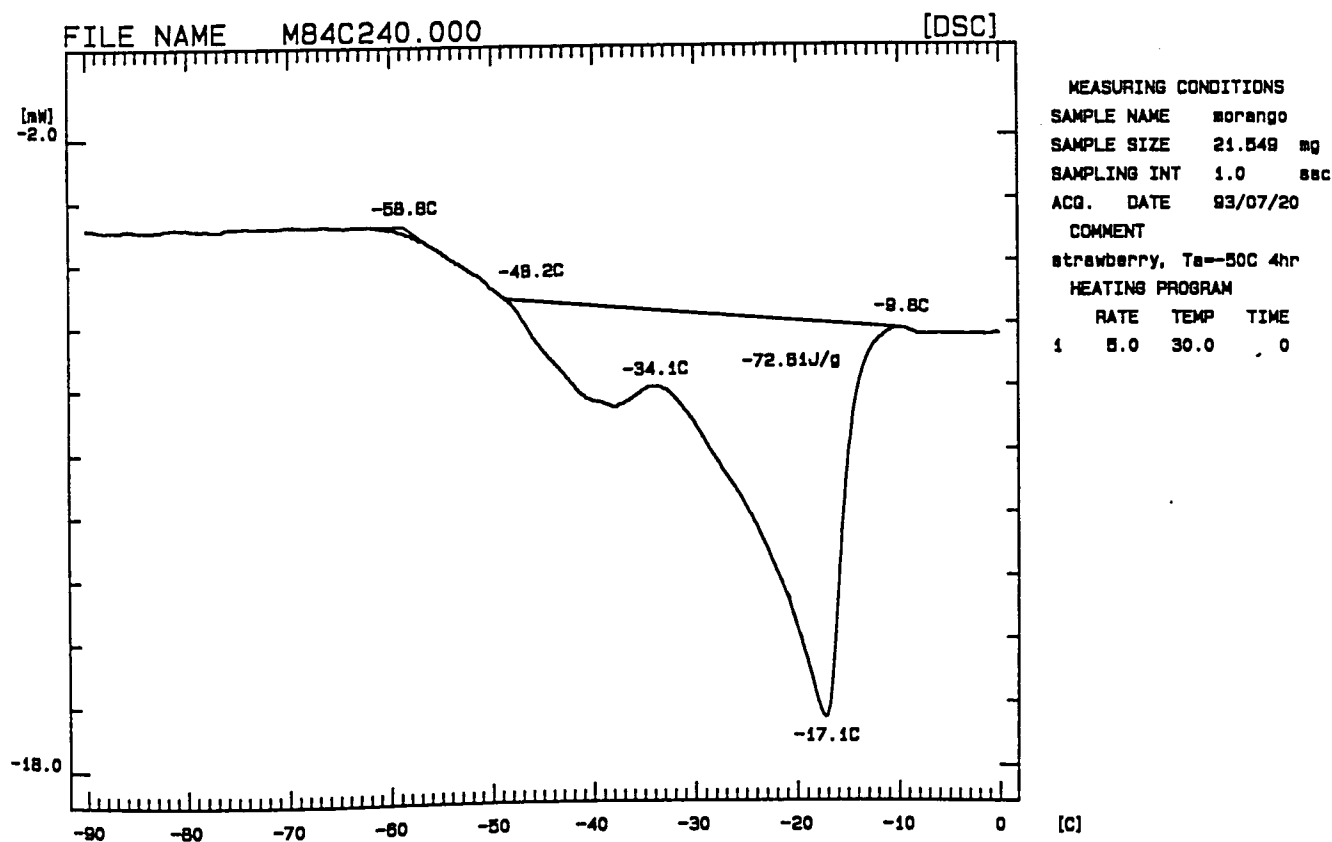


Figura B.47. Termograma de morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 85% de humidade relativa após 4 hr de annealing.

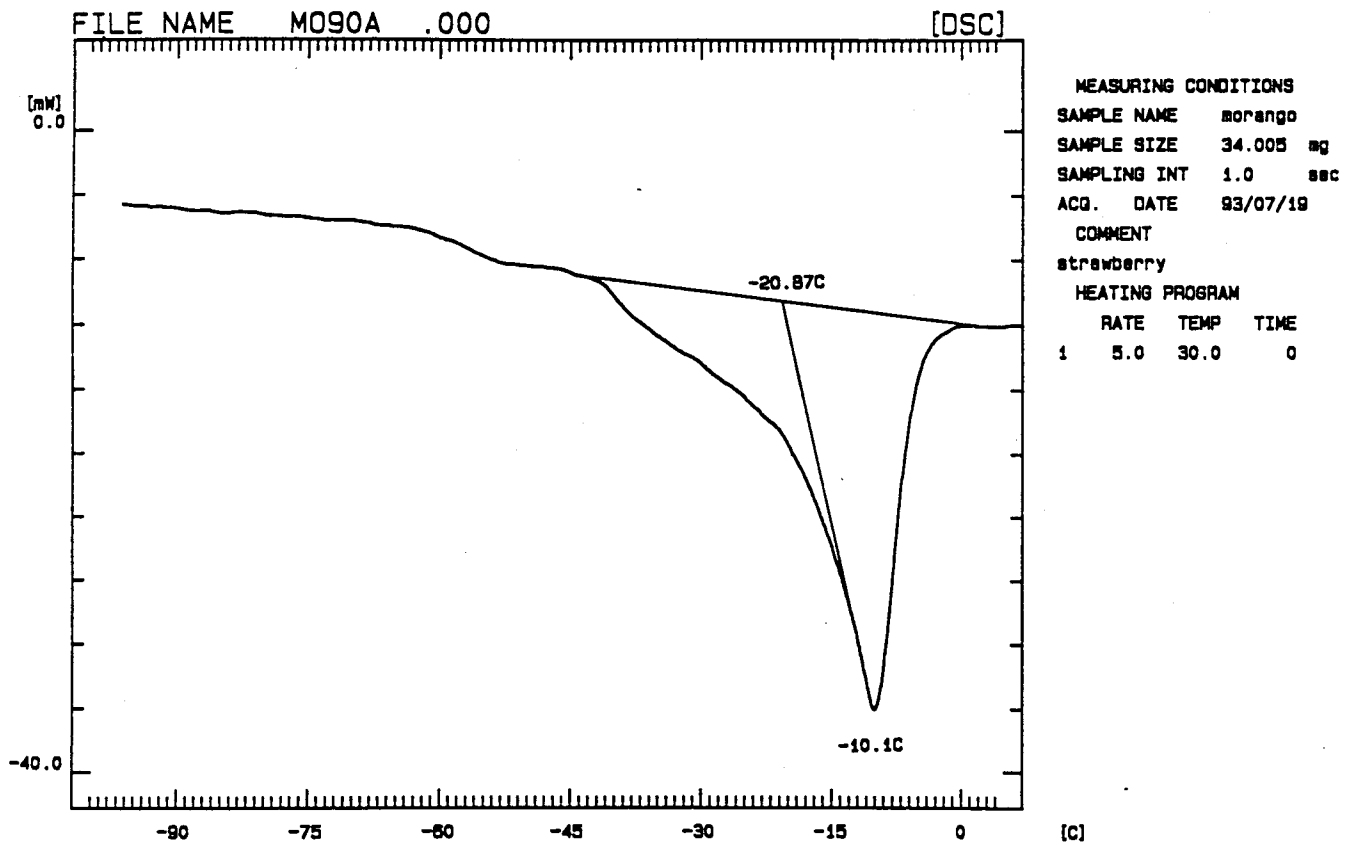


Figura B.48. Termograma de morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 90% de humidade relativa.

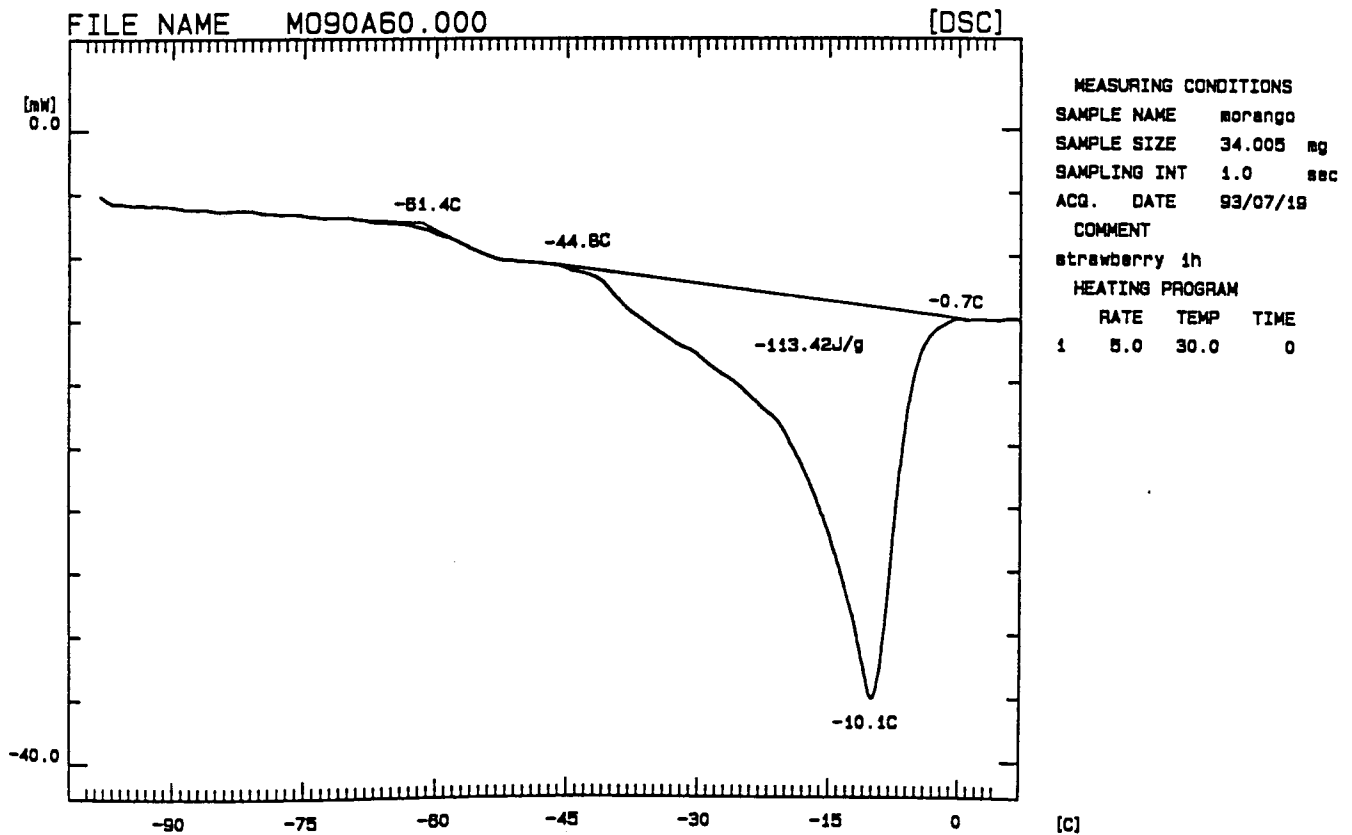


Figura B.49. Termograma de morango liofilizado em pó humidificado numa atmosfera de 90% de humidade relativa após 1 hr de annealing.

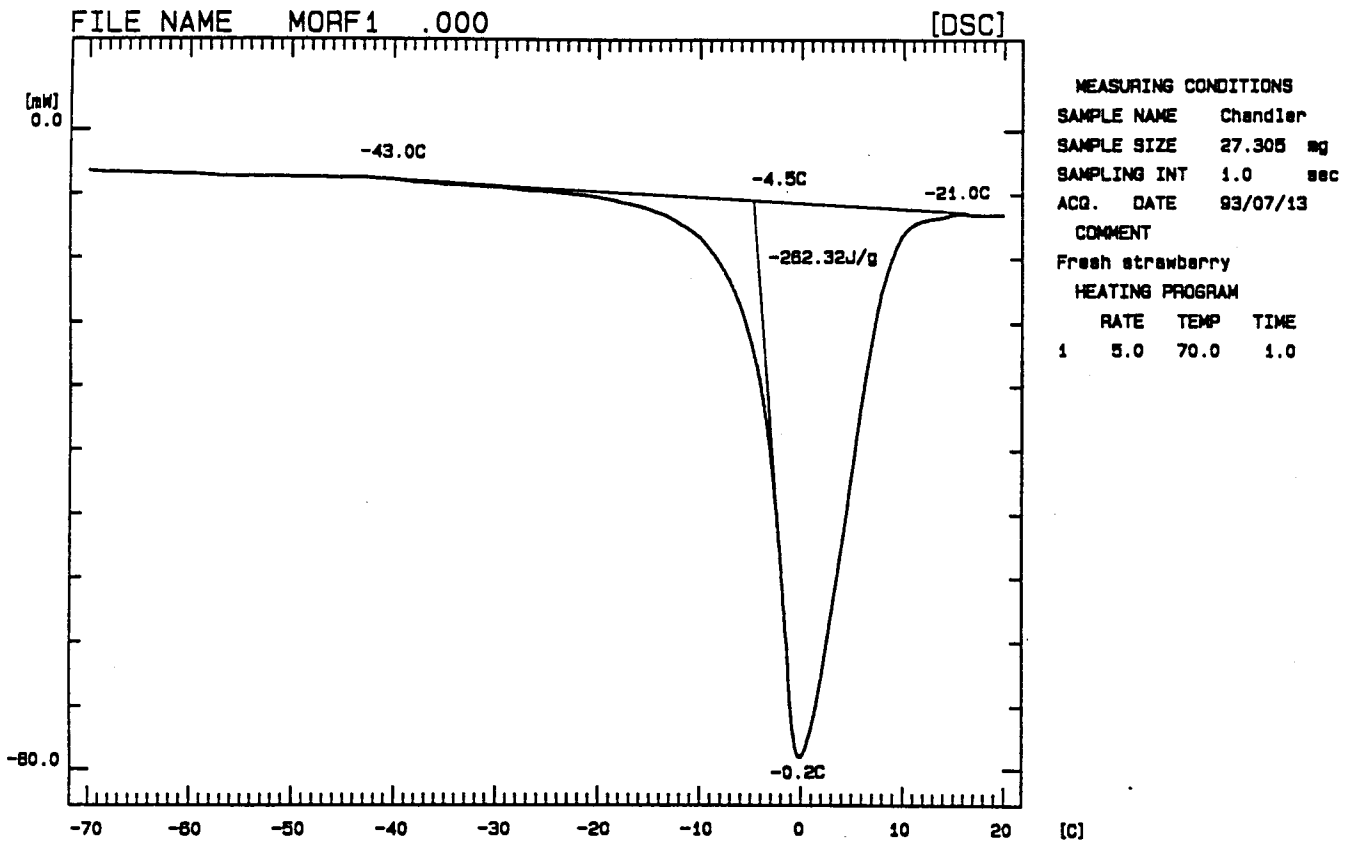


Figura B.50. Termograma de morango fresco.

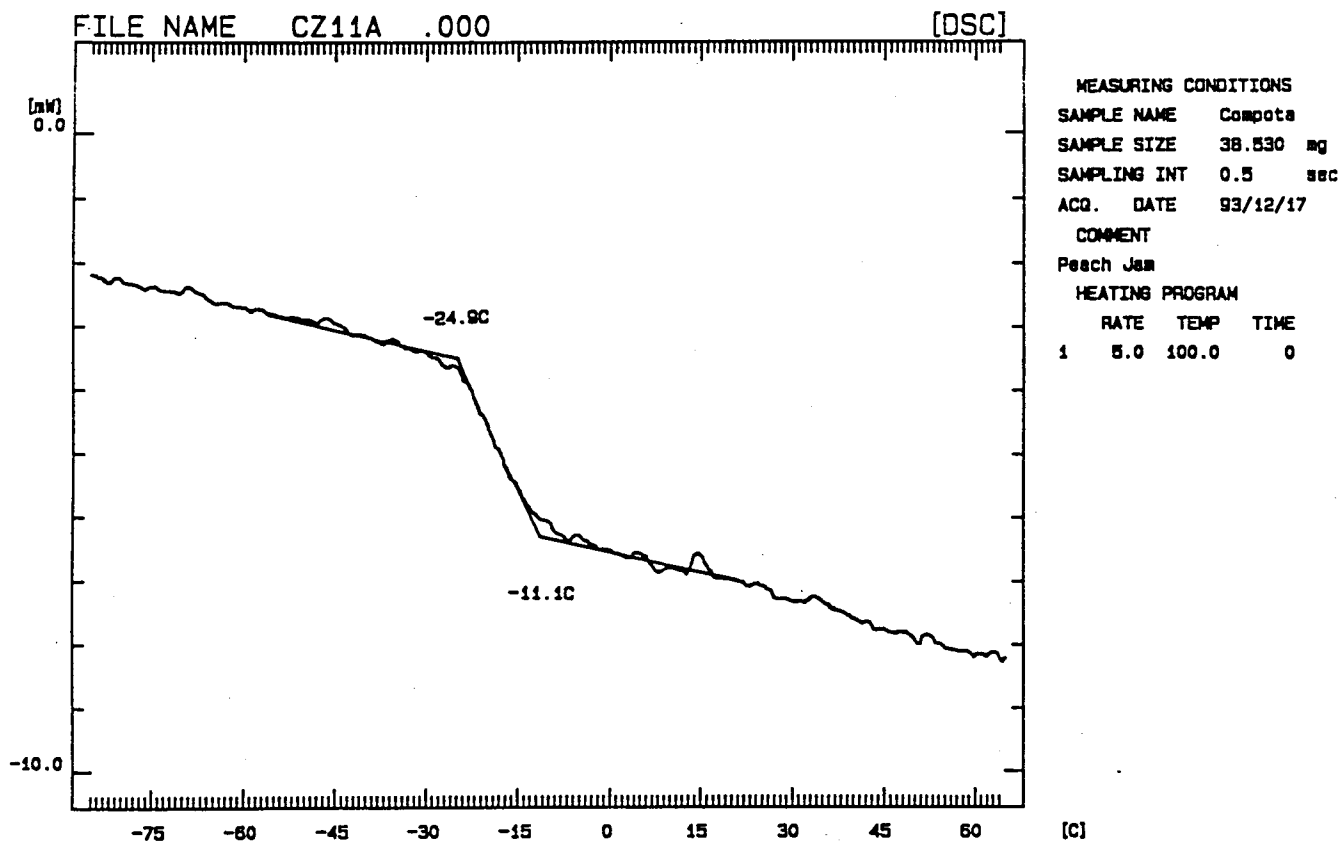


Figura B.51. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 12% de humidade relativa.

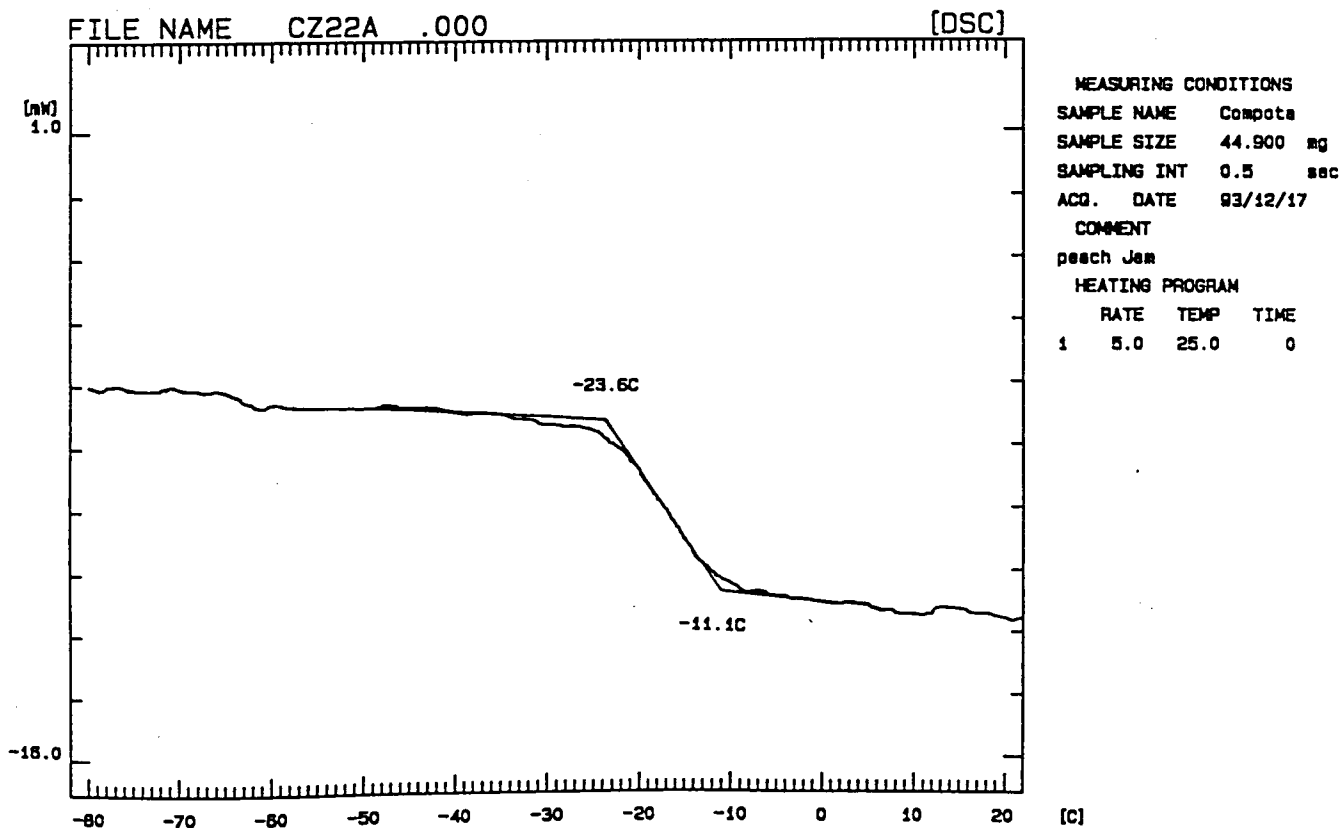


Figura B.52. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 22% de humidade relativa.

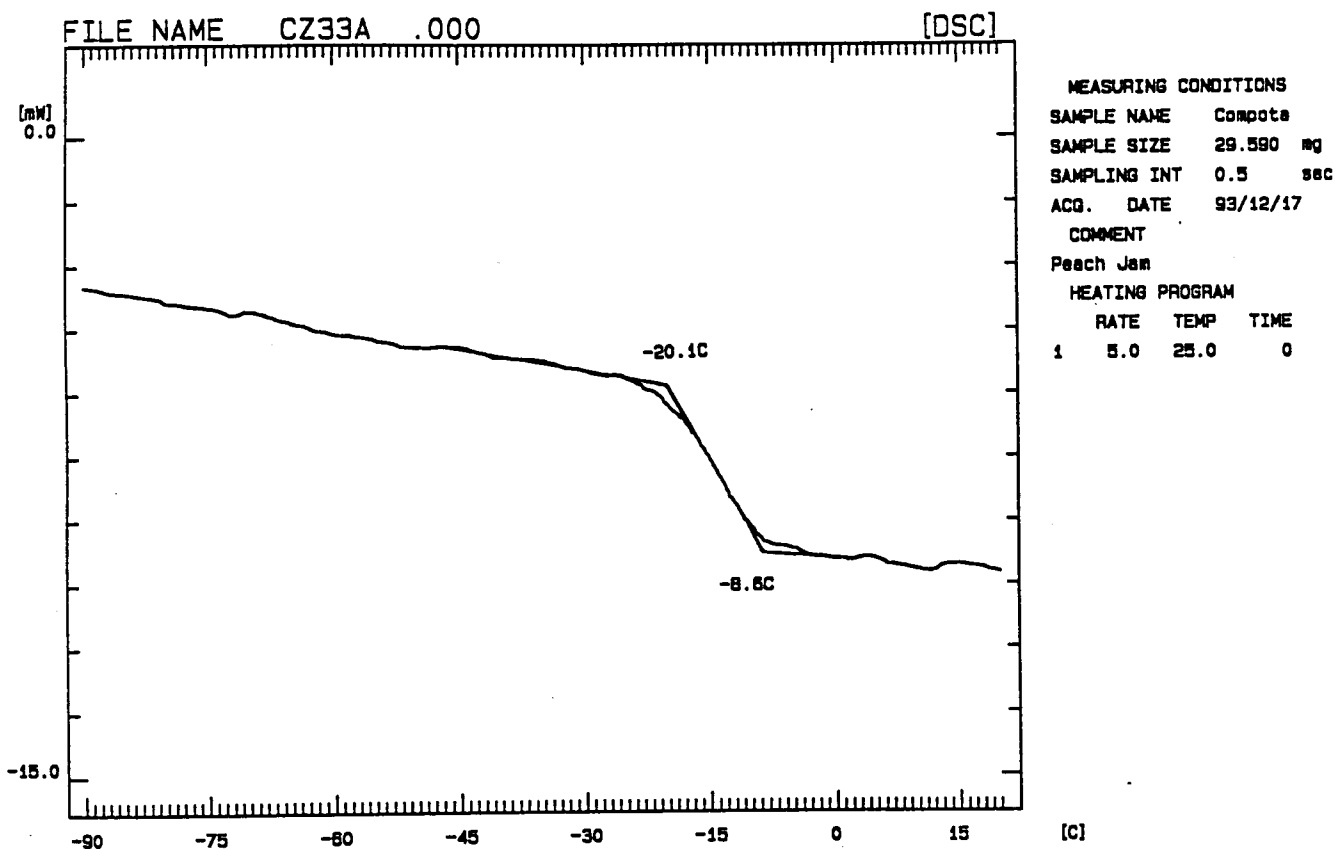


Figura B.53. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 33% de humidade relativa.

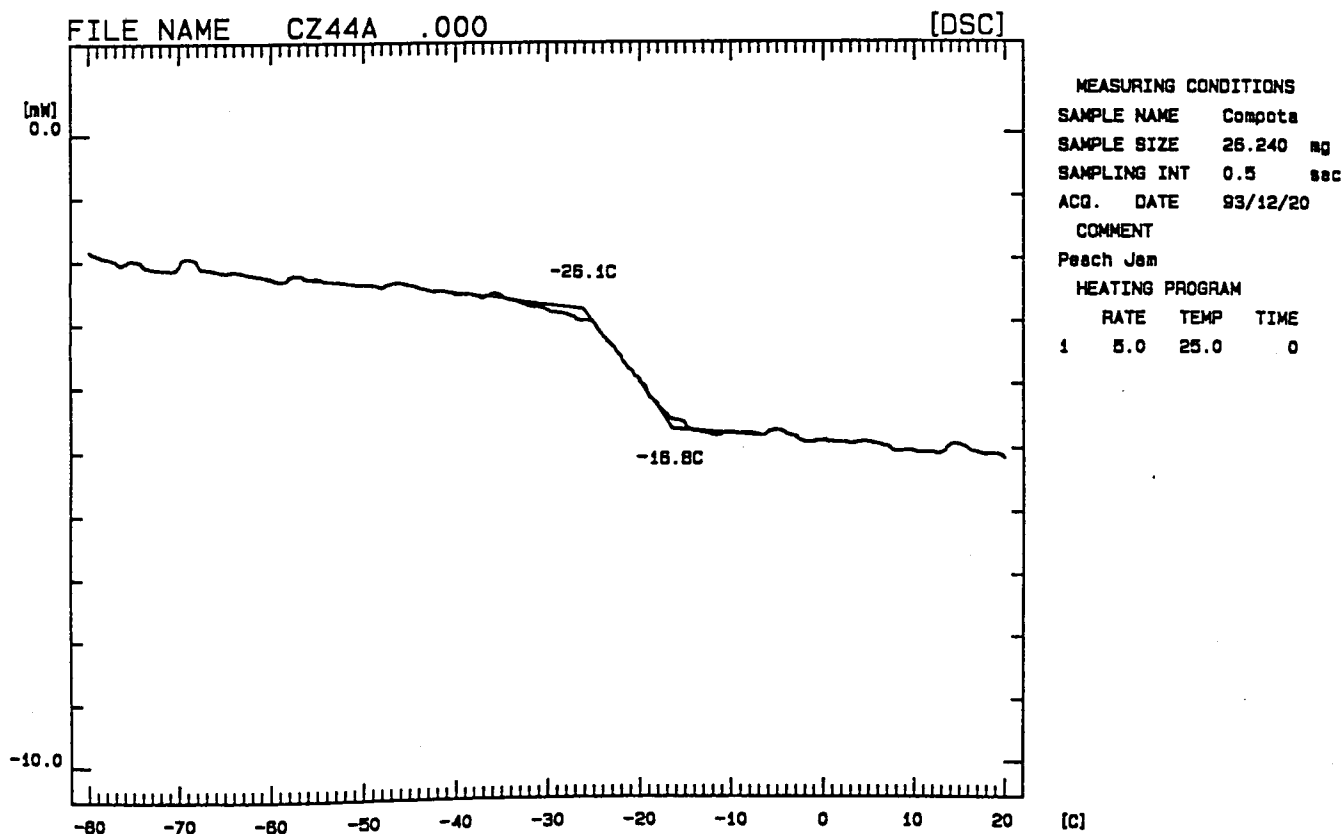


Figura B.54. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 44% de humidade relativa.

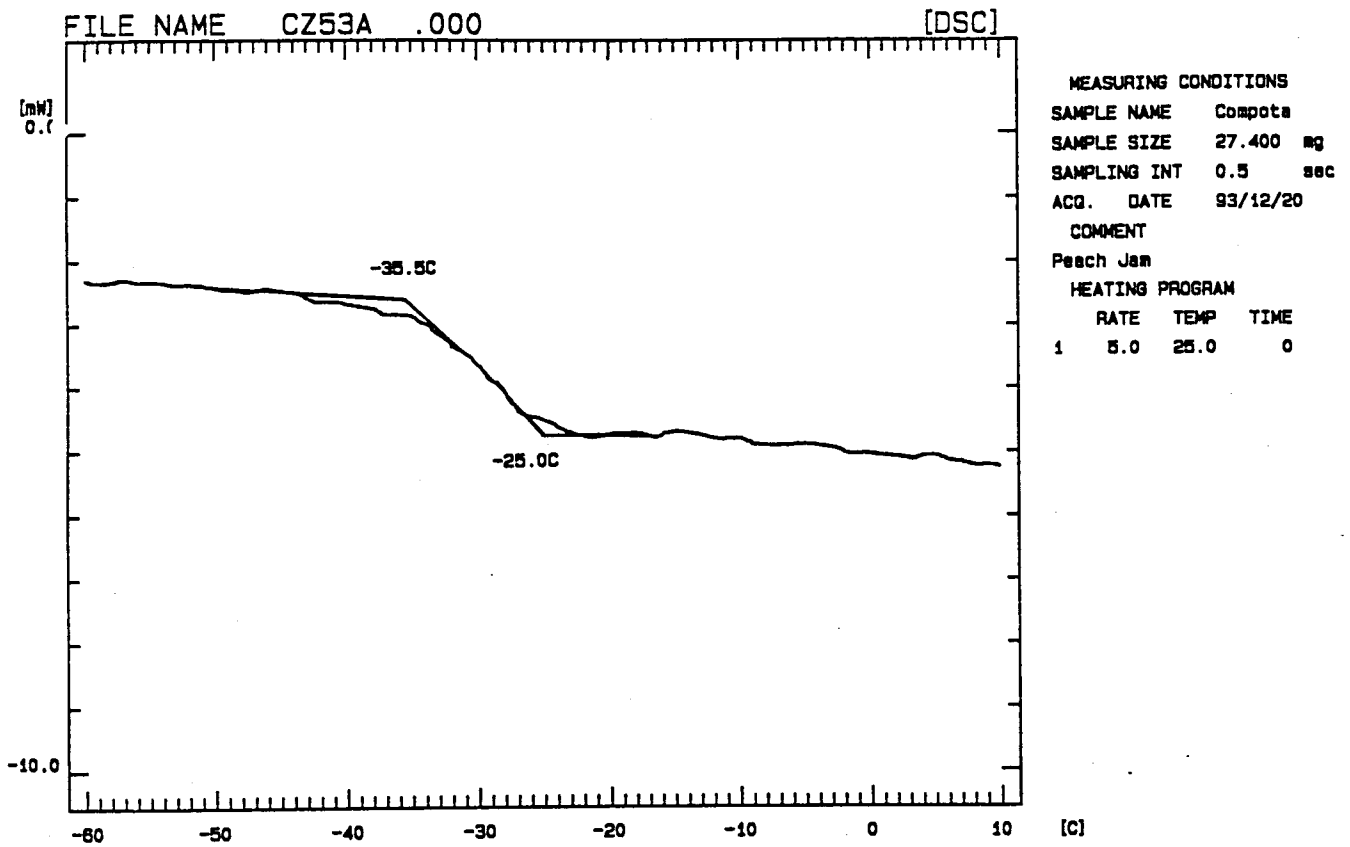


Figura B.55. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 53% de humidade relativa.

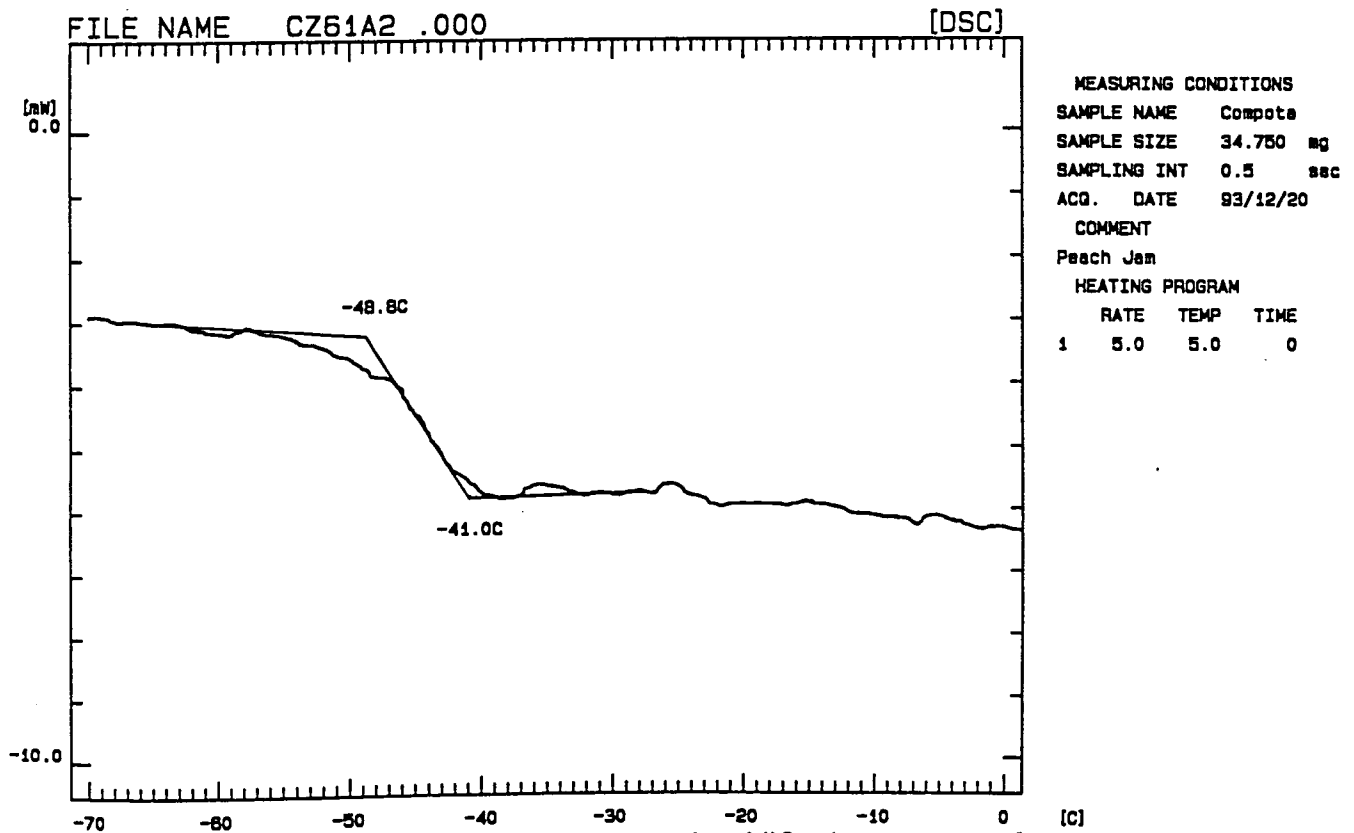


Figura B.56. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 61% de humidade relativa.

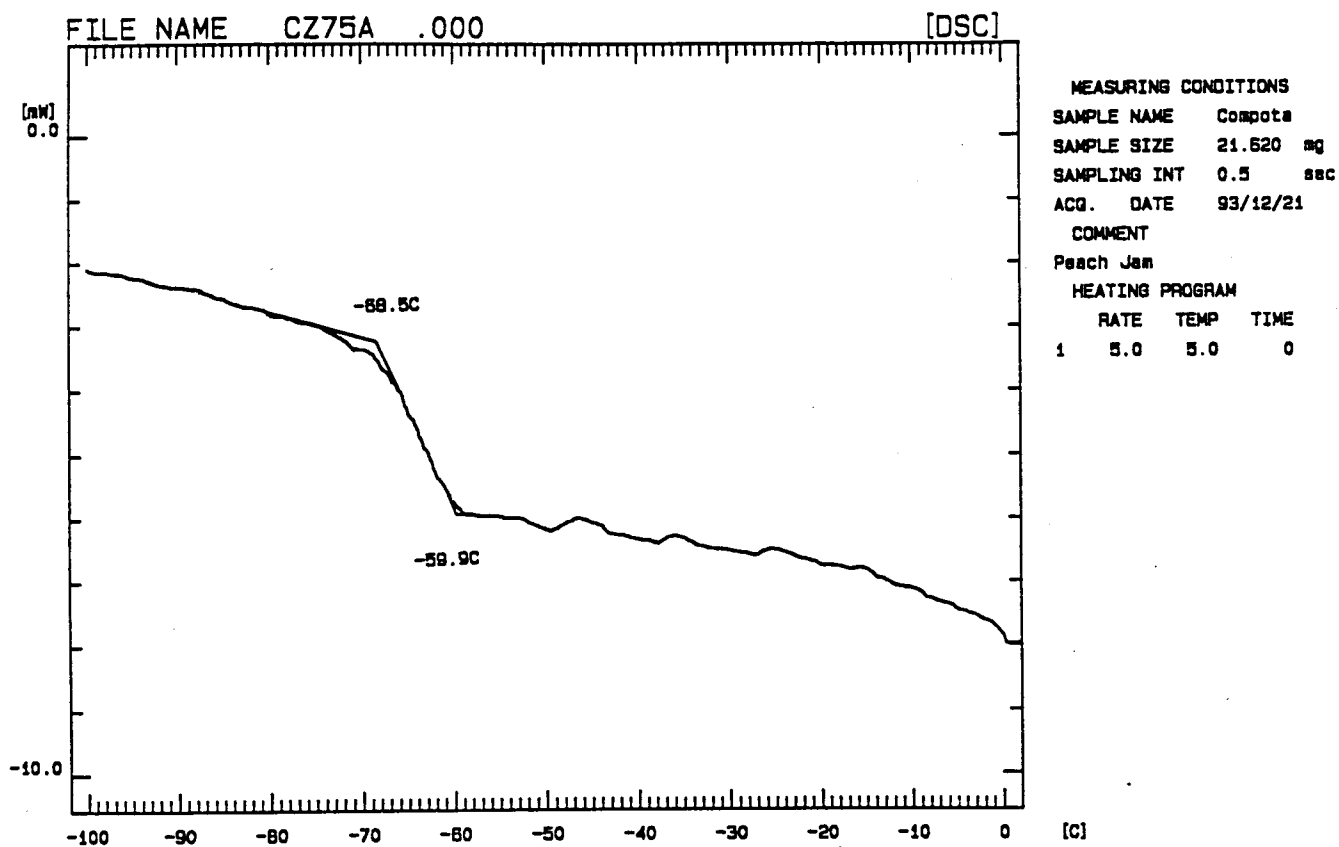


Figura B.57. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 76% de humidade relativa.

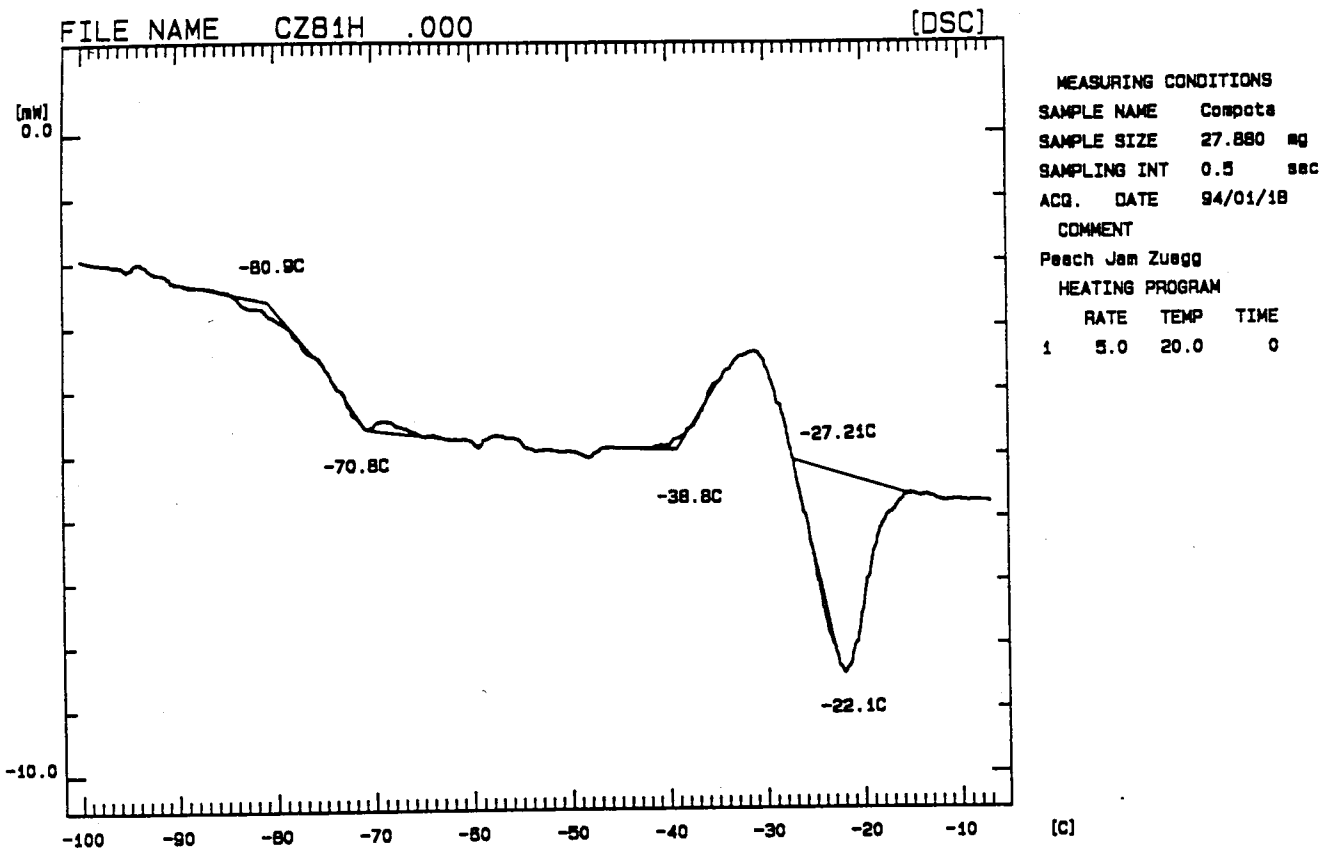


Figura B.58. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 81% de humidade relativa.

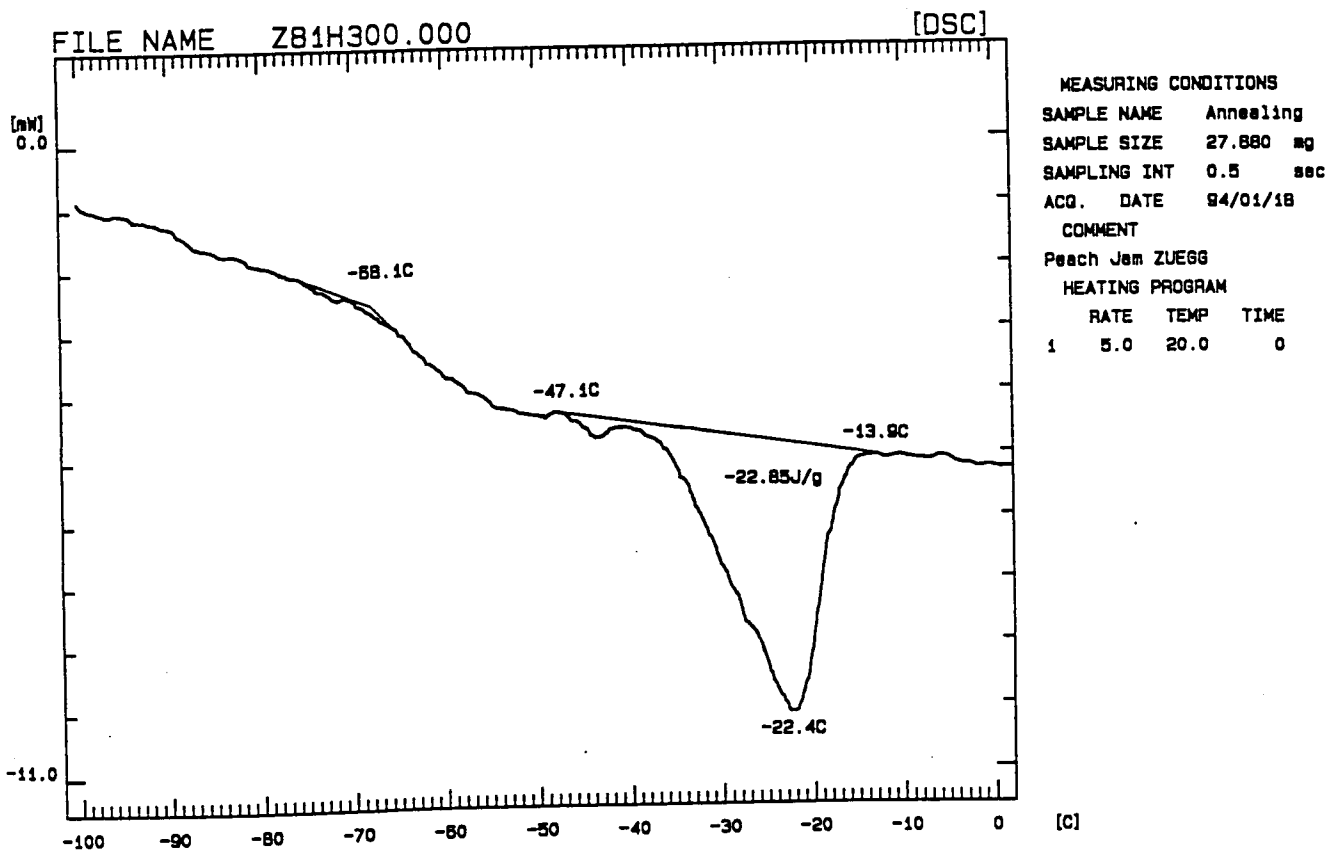


Figura B.59. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 81% de humidade relativa após 5 hr de annealing.

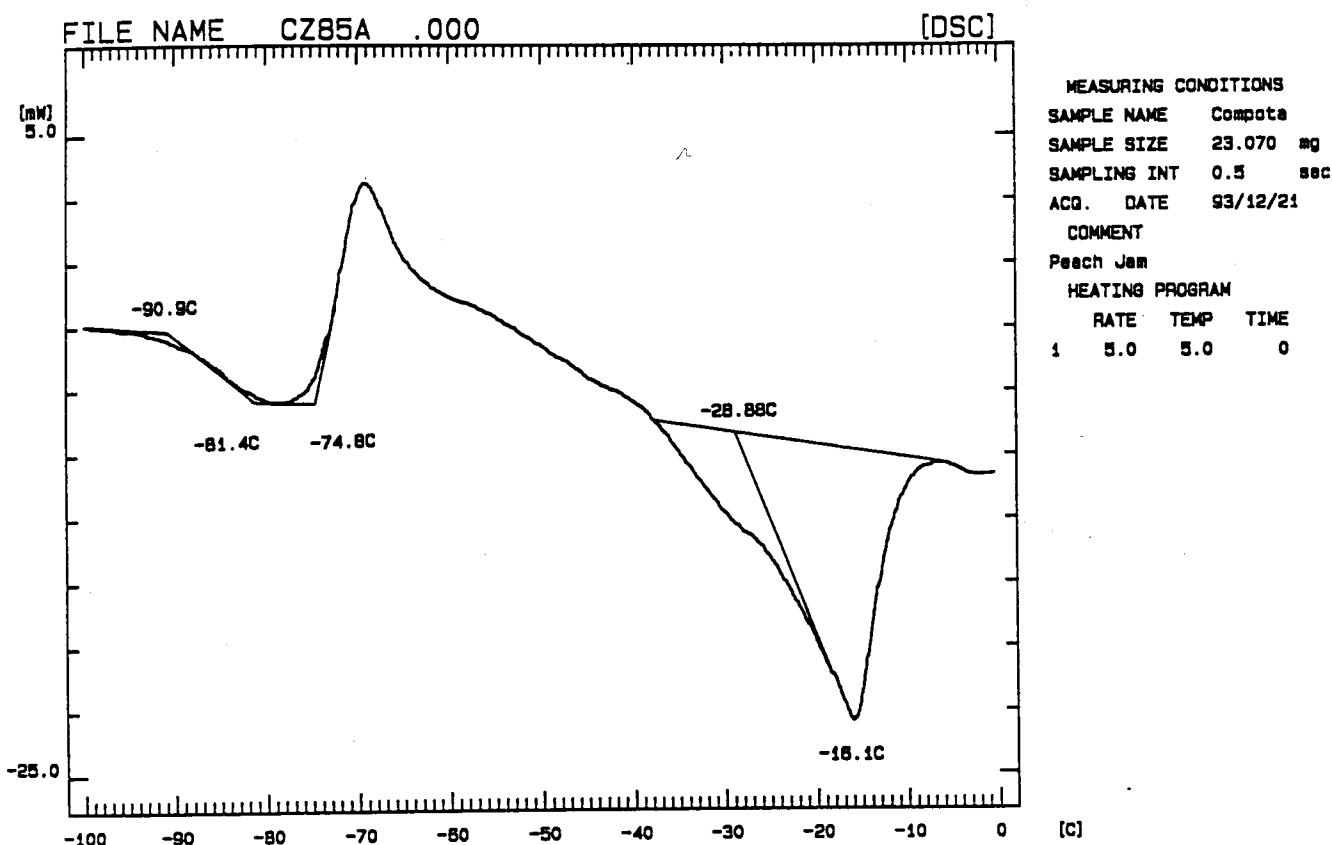


Figura B.60. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 85% de humidade relativa.

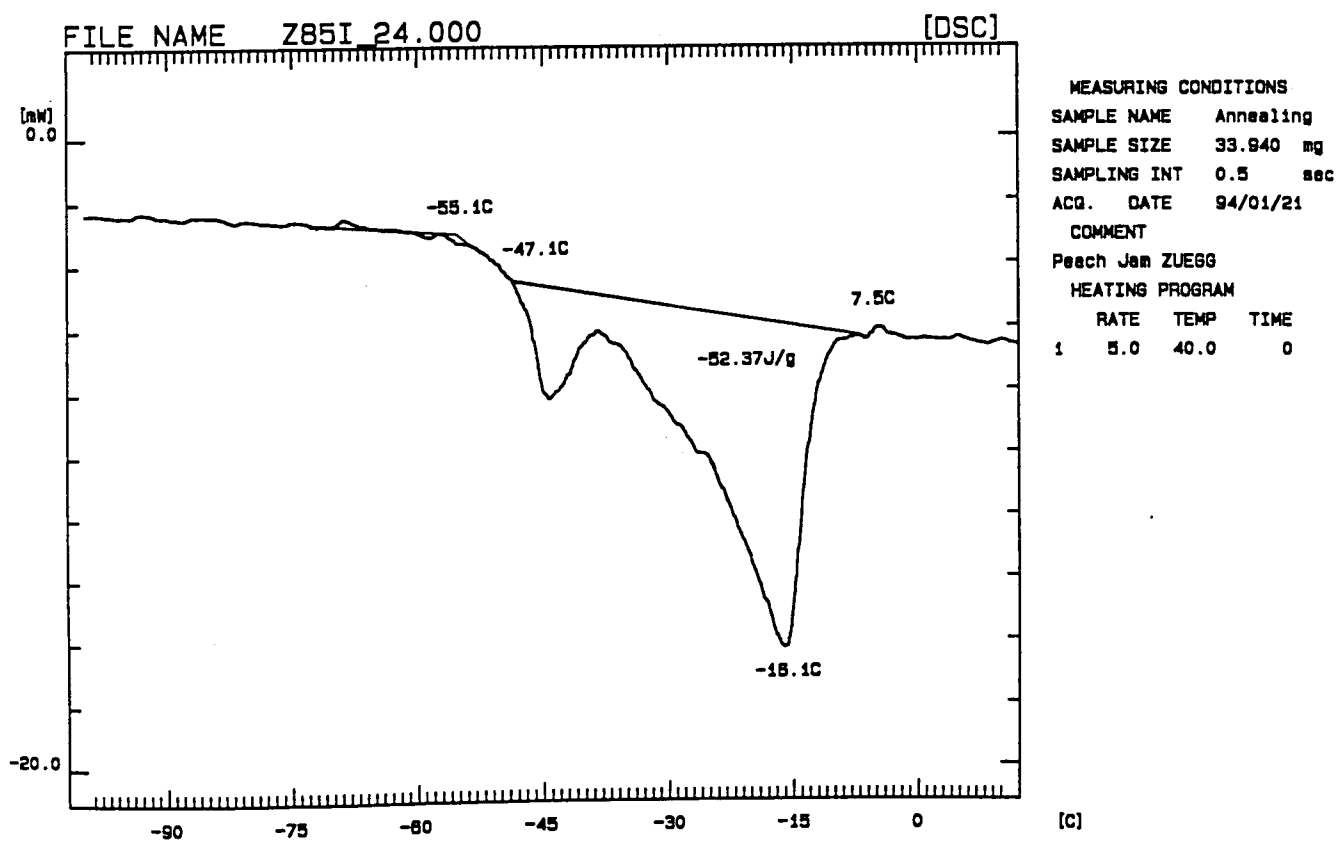


Figura B.61. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 85% de humidade relativa após 4 hr de annealing.

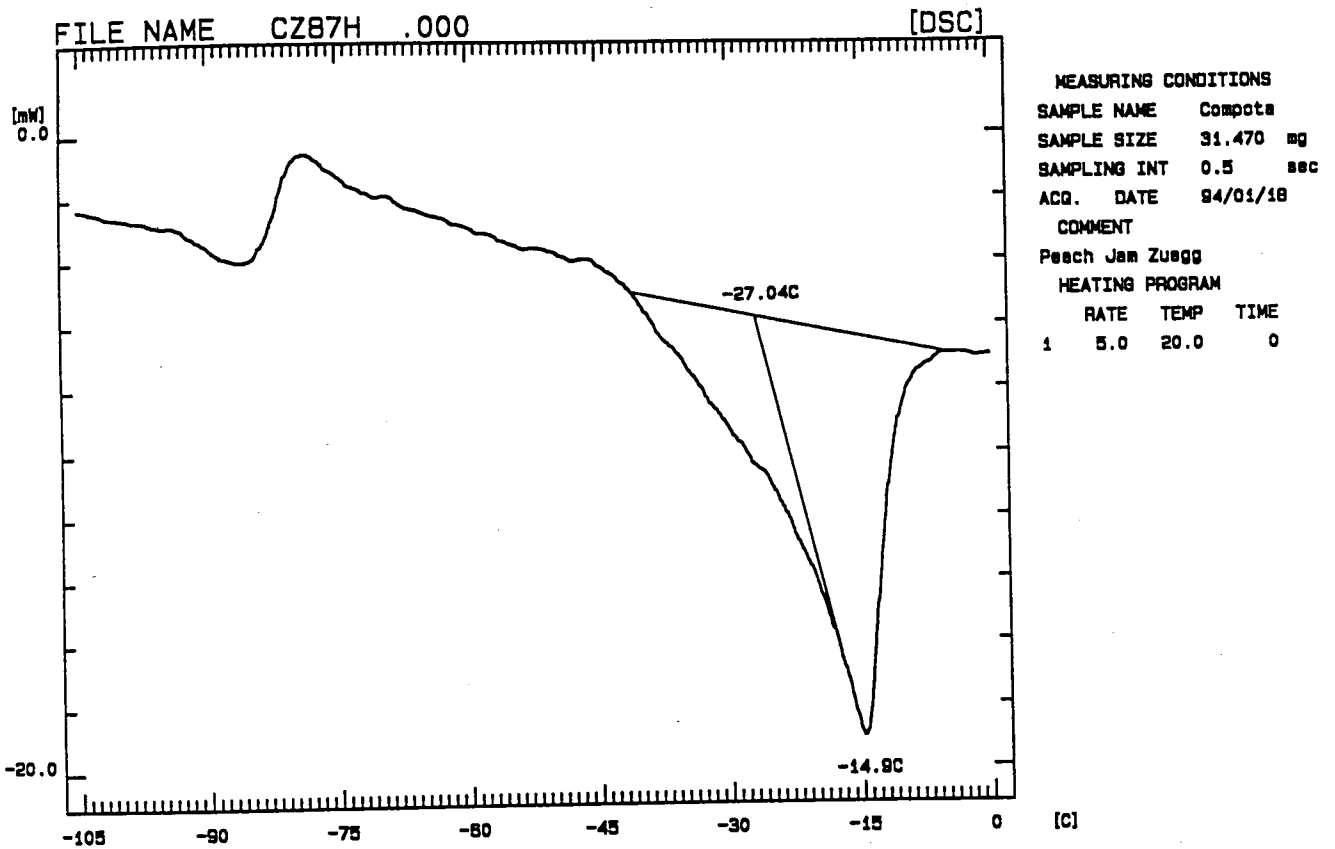


Figura B.62. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 87% de humidade relativa.

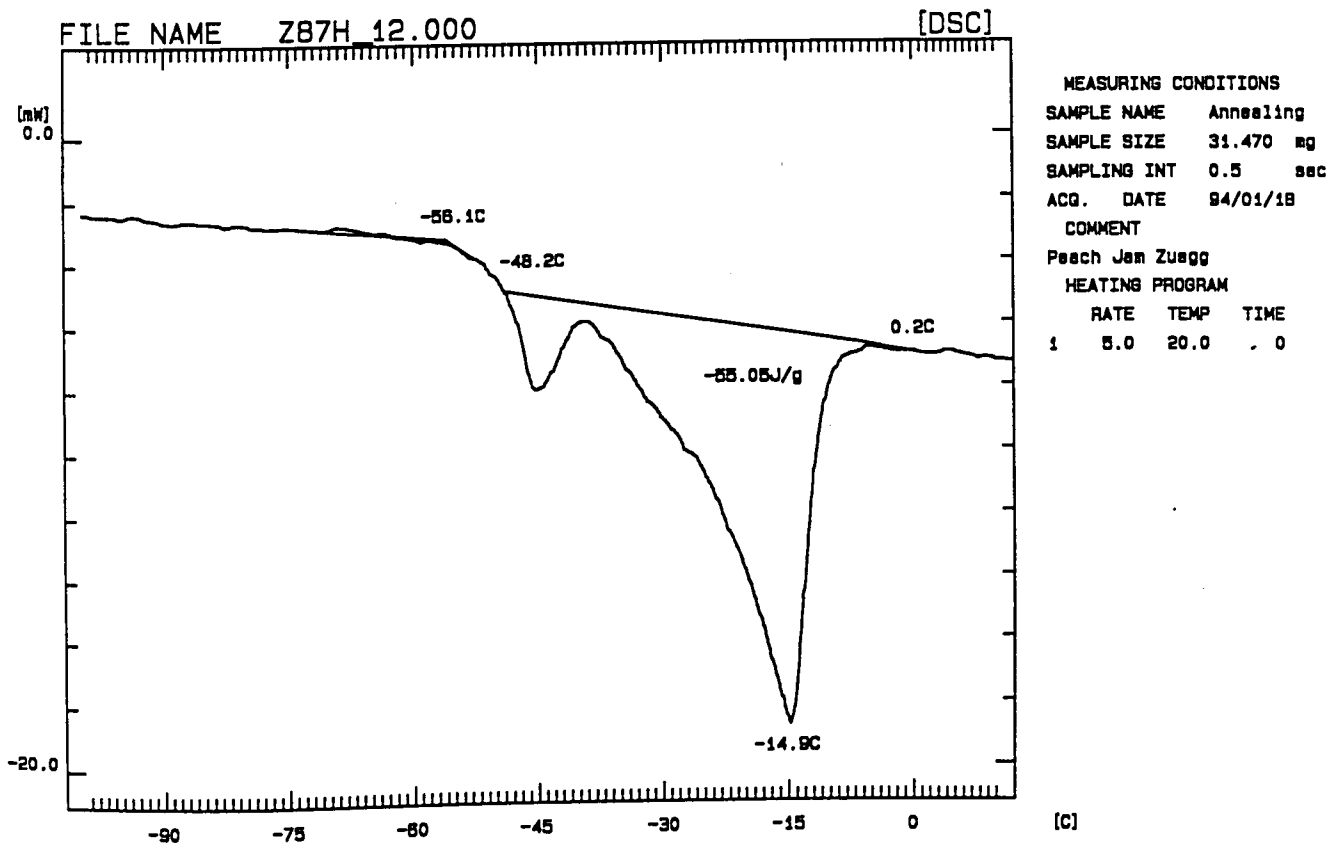


Figura B.63. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 87% de humidade relativa após 2 hr de annealing.

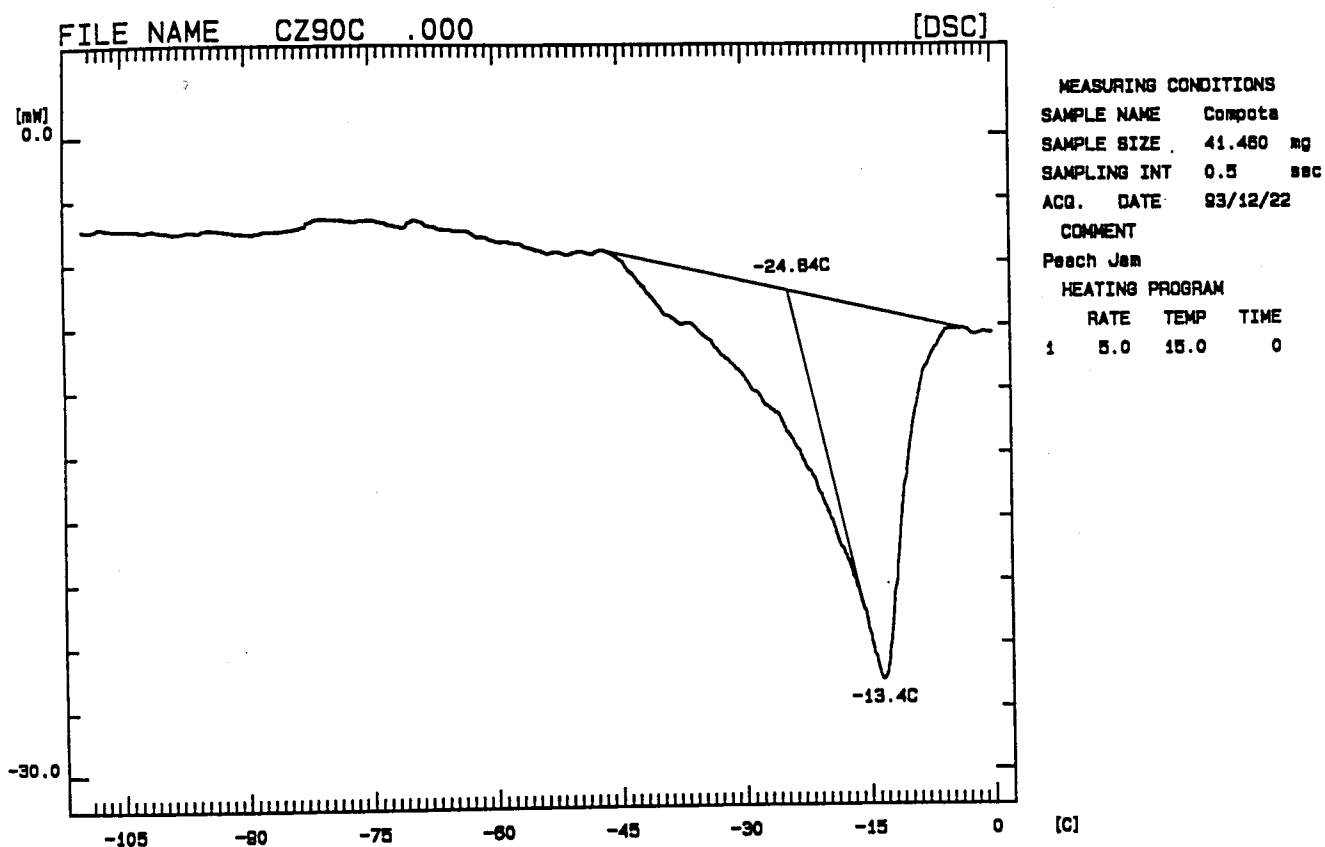


Figura B.64. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 90% de humidade relativa.

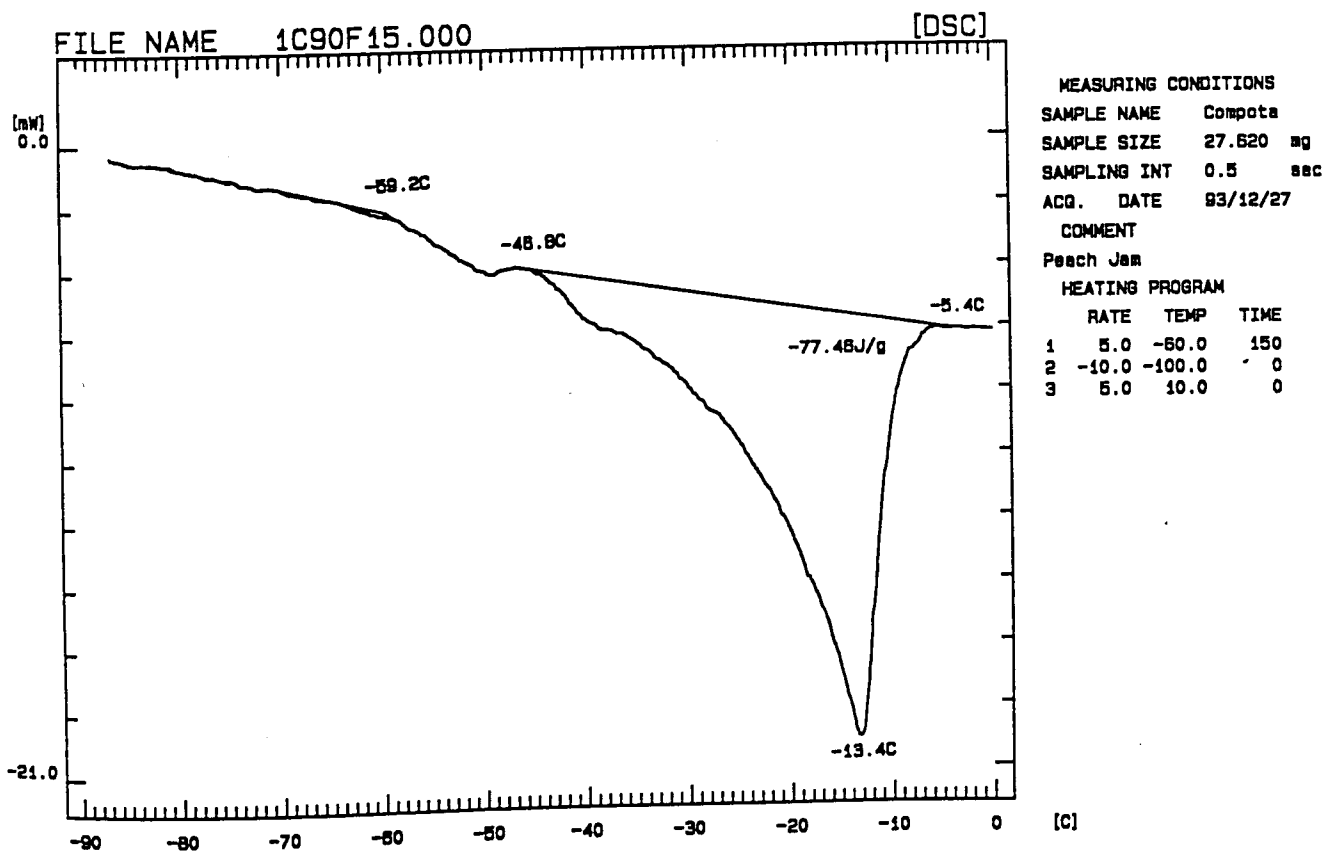


Figura B.65. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 90% de humidade relativa após 2.5 hr de annealing.

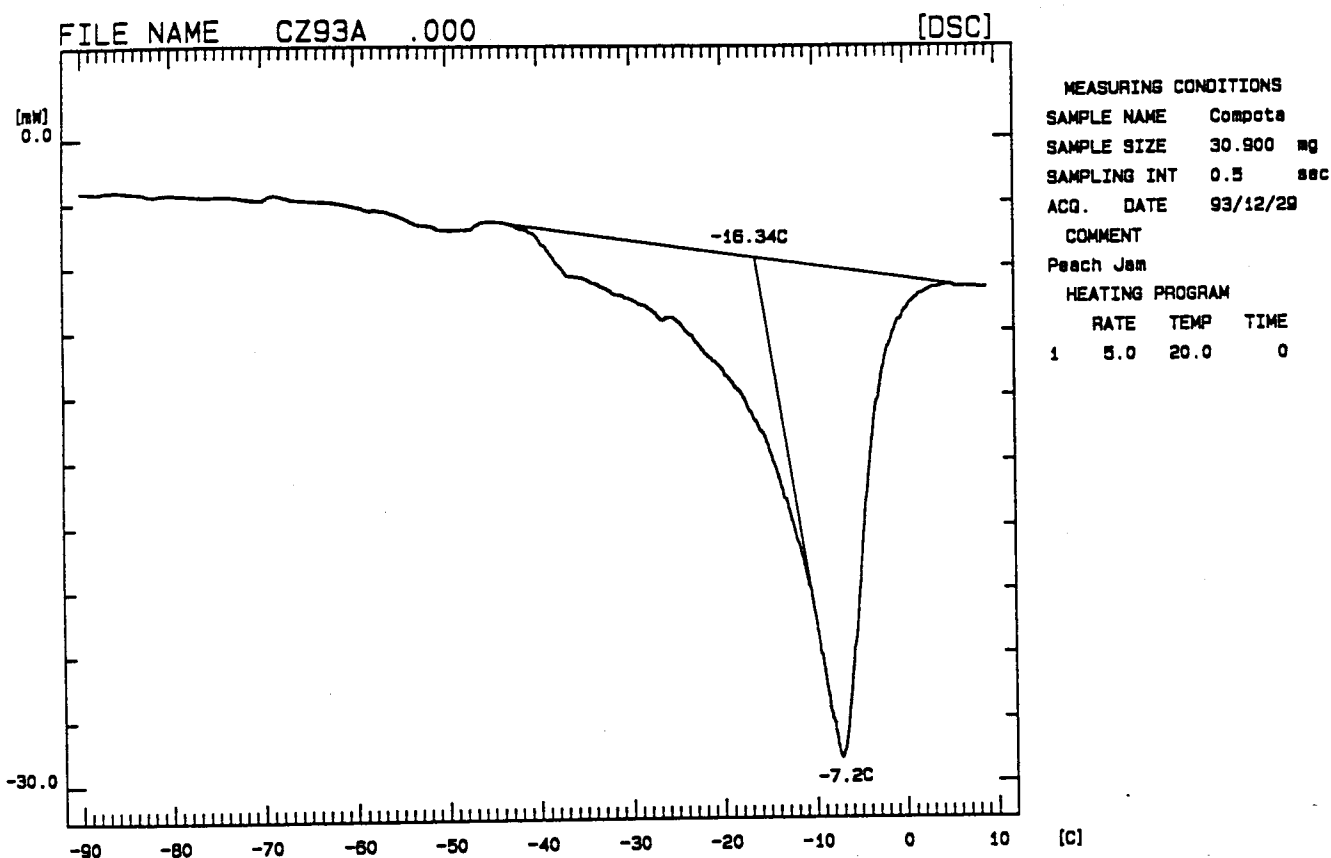


Figura B.66. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 93% de humidade relativa.

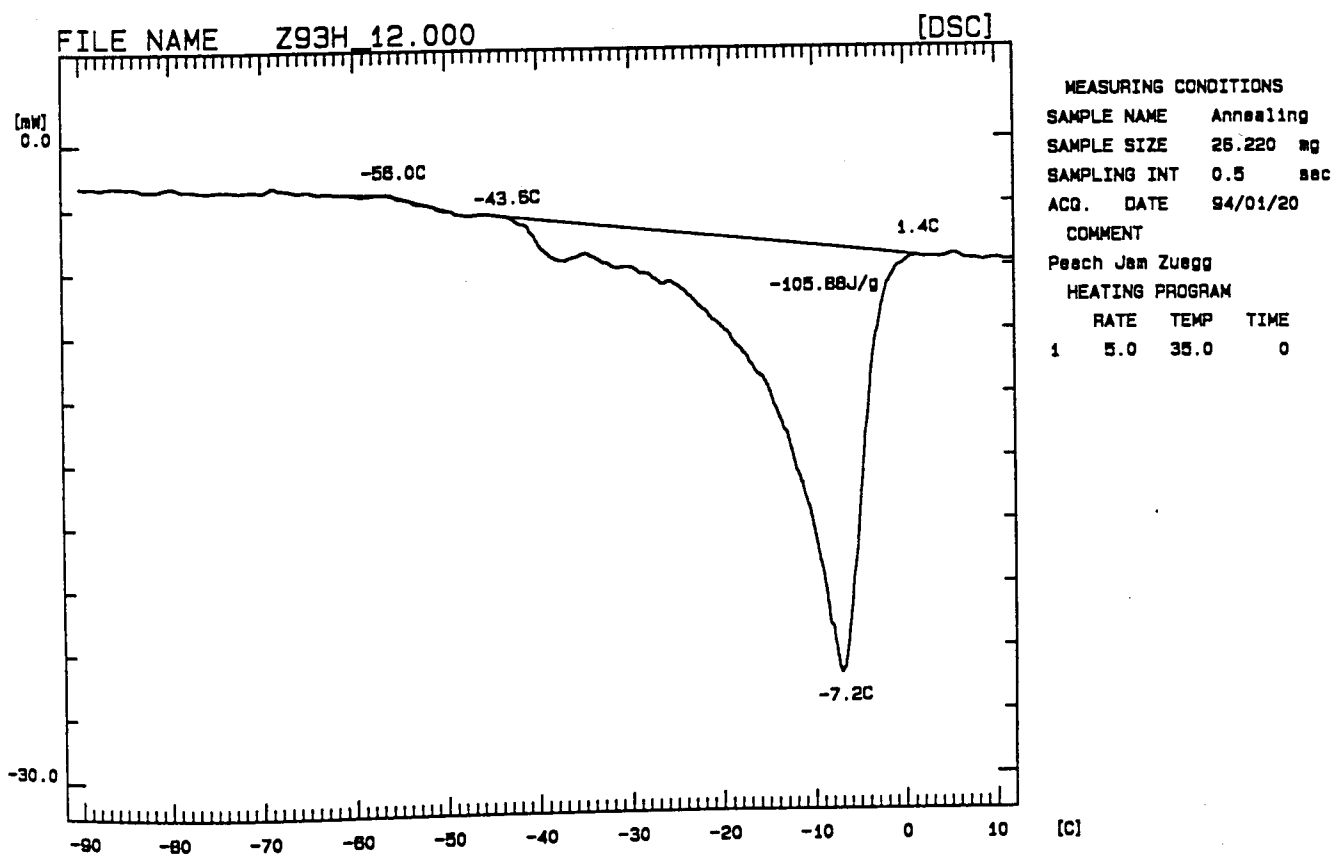


Figura B.67. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 93% de humidade relativa após 2 hr de annealing.

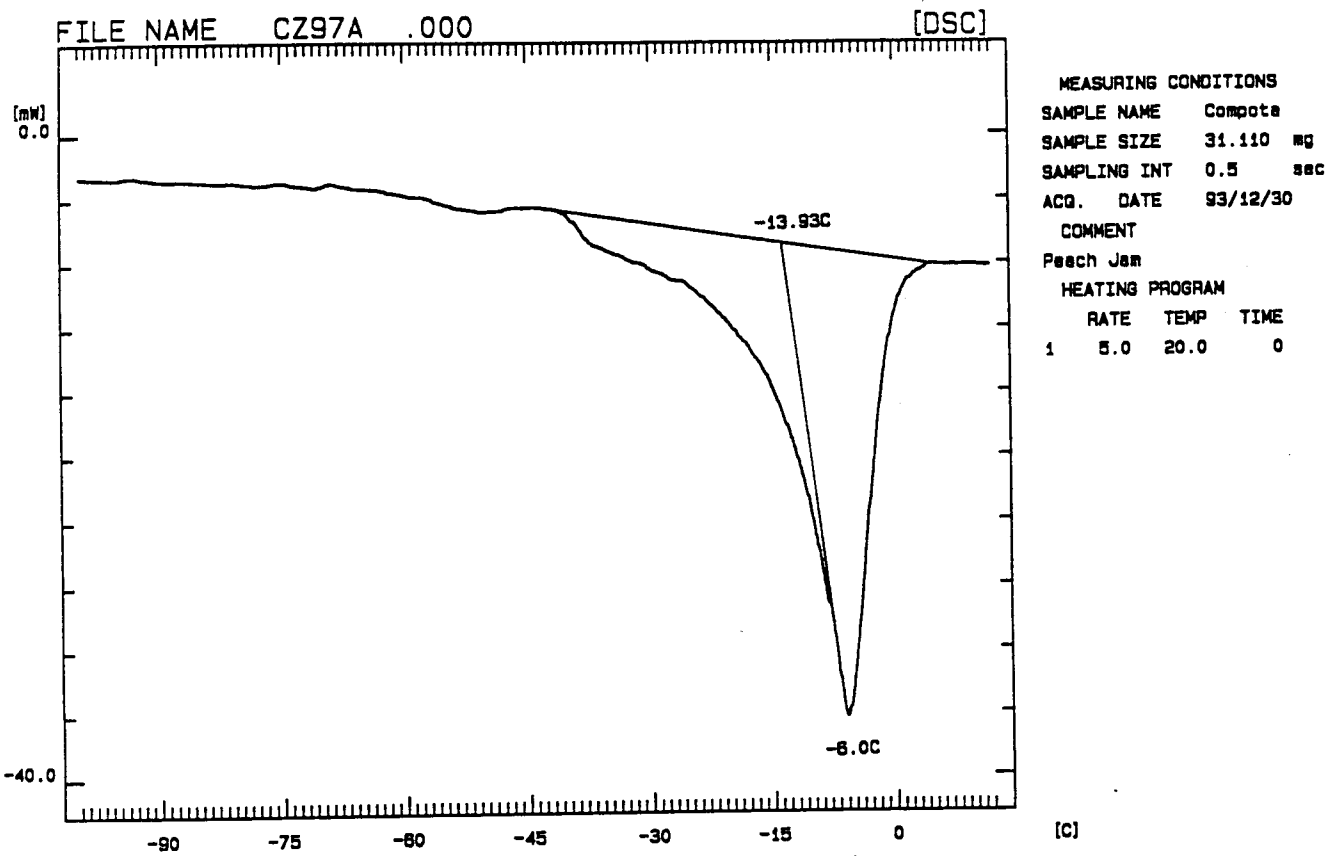


Figura B.68. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 97% de humidade relativa.

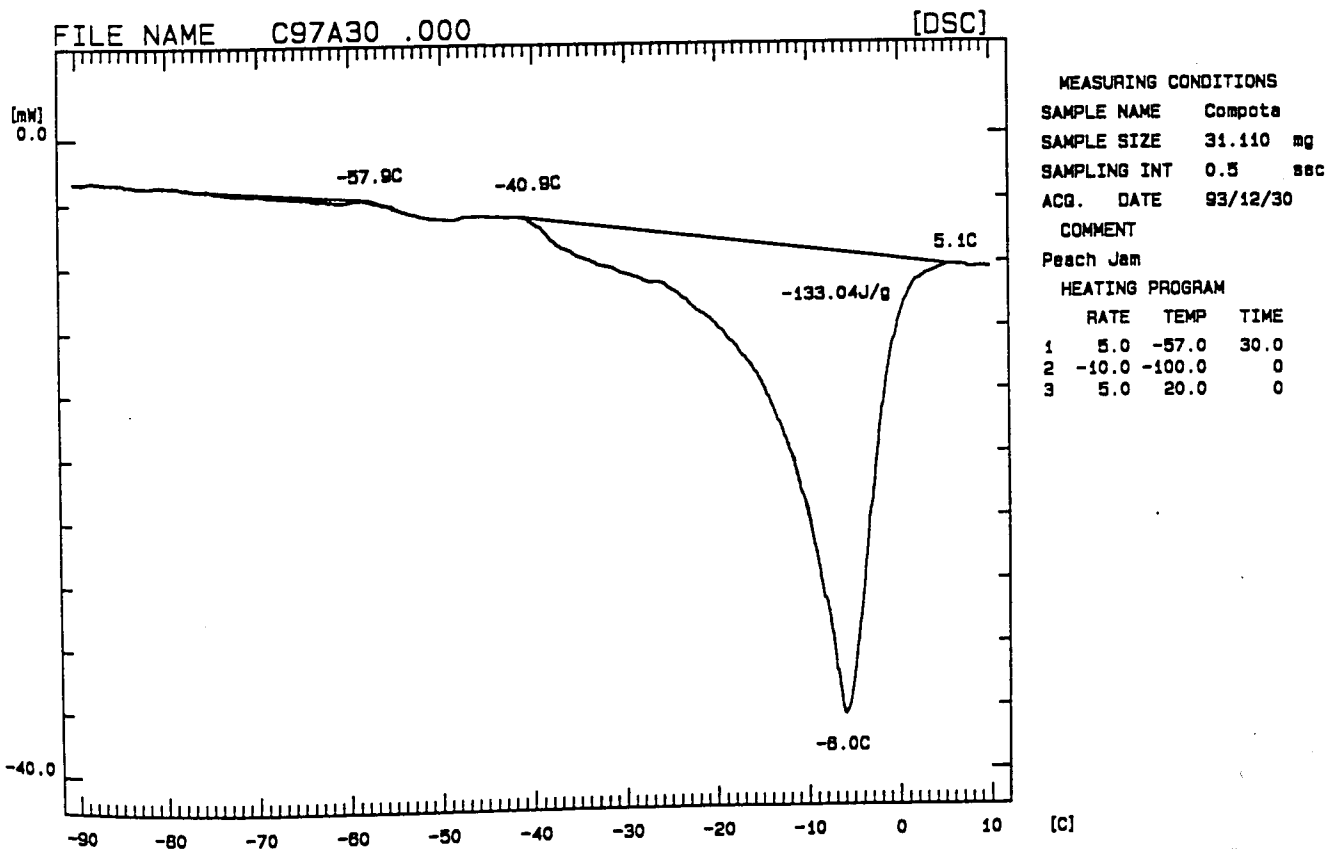


Figura B.69. Termograma de compota de pêsego humidificada numa atmosfera de 97% de humidade relativa após 0.5 hr de annealing.



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000011863