

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



*Caracterização físico-química de fibra
alimentar de laranja e maracujá*

Tese de doutorado apresentada à
Faculdade de Engenharia de Alimentos
para obtenção do título de doutor em
Engenharia de Alimentos.

Autora: **Maristela de Fátima Simplicio de Santana**

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto

Campinas – São Paulo
Junho de 2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

	Santana, Maristela de Fátima Simplicio de
Sa59c	Caracterização físico-química de fibra alimentar de laranja e maracujá / Maristela de Fátima Simplicio de Santana. – Campinas, SP: [s.n.], 2005.
	Orientador: Carlos Alberto Gasparetto
	Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos
	1. Maracujá. 2. Laranja. 3. Fibra alimentar. 4. Propriedades físico-química. 5. Microestrutura. I. Gasparetto, Carlos Alberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Título em inglês: Characterization physicochemical of fiber dietary from orange and passion fruit

Palavras-chave em inglês (Keywords): Passion fruit, Orange, Dietary fiber, Physicochemical Properties, Microstructure

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Carlos Alberto Gasparetto
Luis Antonio Viotto
Sérgio Rodrigues Fontes
George Cury Kachan
Fernanda Paula Collares
Araí Augusta Bernárdez Pécora

Tese de doutorado intitulada: **Caracterização físico-química de fibra alimentar de laranja e maracujá**, defendida por **Maristela de Fátima Simplicio de Santana** e aprovada em ____/____/2005, pela banca examinadora:

Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto
Orientador - FEA - UNICAMP

Prof. Dr. George Cury Kachan
DEQ - USP

Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes
EESC - USP

Profª Drª Araí Augusta Bernárdez Pécora
FEM - UNICAMP

Profª Drª Fernanda Paula Collares
FEA - UNICAMP

Prof. Dr. Luis Antonio Viotto
FEA - UNICAMP

Dedico

A minha mãe, Nicinha Santana,

ao meu esposo, Max César de Araújo,

e aos meus filhos, Júlia e Thiago Santana de Araújo.

Muitas vezes, os ingredientes de pães diferentes são os mesmos, apenas mudam suas quantidades relativas e a forma de preparação. Da mesma maneira, quando olhamos o mundo a nossa volta, vemos uma variedade incrível de seres vivos e objetos inanimados, de um grão de areia à galáxia, de um vírus a uma baleia. Quantos tipos de “ingredientes” diferentes são necessários para produzir esse mundo?

Autor desconhecido

Agradecimentos

Da mesma forma que a soma de vários “ingredientes” produzem o mundo, neste trabalho não poderiam faltar componentes como:

Inspiração divina concedida por DEUS.

A orientação, amizade e tranqüilidade do Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto.

A dedicação, disposição, gentileza e grande amizade da Prof^a Dr^a Kátia Tannous.

A oportunidade de aprimoramento concedida pela FEA / UNICAMP.

O apóio financeiro concedido pela CAPES.

A compreensão e valiosas contribuições da banca examinadora, Fernanda Paula Collares, Luis Antonio Viotto, Araí Auguta Bernárdez Pécora, Sérgio Rodrigues Fontes, George Cury Kachan.

A gentileza na aquisição dos dados de adsorção do doutorando Marcel Eike Katekawa.

O apóio técnico na aquisição de imagem por microscopia eletrônica de varredura pelo Laboratório Nacional de Luz Sincrotron.

A colaboração, de grande importância, dos técnicos Ana Koon e Priscila, (DTA-FEA), Ana Cláudia e Karla (DCA-FEA), Ari, Rafael e Adélia (DEA-FEA), Celso (FEQ) e Juliana (FEAGRI).

O exemplo de vida da Prof^a Dr^a Maria Luzenira de Souza.

- O incentivo incondicional recebido da minha mãe, Nicinha Santana, pelo amor e esforço para me ver chegar ao término deste trabalho e dos meus familiares, que mesmo longe, estiveram sempre presentes.
- O apoio emocional e prático de Verônica e Túlio Martins durante todo o trabalho e principalmente no final, quando se dispuseram a cuidar de meus filhos.
- O amor, paciência, dedicação e incentivo de meu esposo Max César de Araújo.
- A espontaneidade e sorriso dos meus filhos Júlia e Thiago, vocês são a minha vida.
- O exemplo de vida e amizade de Inês e Antônio Carlos Ferraz.
- A grande amizade de Sueli Marie Ohata e Ângela Maria Gozzo.
- A amizade dos pós-graduandos: Suzi, Éder, Patrícia Azoubel, Ânoar, Marivone, Lucena Jr., Ana Claudia, Severina, Graziela, Ana 'Japa', Louise, Fernanda, Márcia Simões '*The Fish*', Delia Tapia, Mirla Miranda, Maria Regina e muitos outros.
- O apoio pedagógico da Escola Catatau e de toda a "família Catatau" e principalmente a amizade da Maria Tereza, o meu muito obrigado pelo carinho e cuidado com meus filhos.

Sumário

	<i>Lista de figuras</i>	xiii
	<i>Lista de tabelas</i>	xv
	<i>Nomenclatura</i>	xvi
	<i>Resumo</i>	xix
	<i>Summary</i>	xx
	 <i>Introdução geral</i>	 1
	<i>Revisão Bibliográfica geral</i>	4
1.	Matérias primas	4
1.1.	<i>Maracujá</i>	4
1.2.	<i>Laranja</i>	5
1.3.	<i>Aproveitamento de resíduos industriais</i>	7
2.	Fibra alimentar	8
2.1.	<i>Definição de fibra alimentar</i>	8
2.2.	<i>Origem e composição da fibra alimentar</i>	8
2.3.	<i>Importância e aplicação da fibra alimentar</i>	9
3.	Processamento de fibras	11
3.1.	<i>Moagem úmida</i>	13
3.2.	<i>Lavagem</i>	13
3.3.	<i>Secagem</i>	13
3.3.1.	Secagem convencional em leito fixo	14
3.3.2.	Secagem por liofilização	15
3.4.	<i>Peneiramento</i>	16
4.	Características físico-química e tecnológica de fibra alimentar	16
4.1.	<i>Conteúdo de fibra alimentar</i>	16
4.2.	<i>pH e acidez</i>	18
4.3.	<i>Umidade</i>	18
4.4.	<i>Atividade de água</i>	18

4.5.	<i>Propriedades funcionais tecnológicas</i>	19
5.	Características microestruturais de fibra alimentar	20
5.1.	<i>Tecnologia de partícula</i>	20
5.1.1.	Granulometria	21
5.1.2.	Densidade	22
5.2.	<i>Características de textura</i>	25
5.2.1.	Isotermas de sorção	26
5.2.1.1.	A equação de Langmuir	29
5.2.1.2.	A equação de Brunauer, Emmett e Teller	31
5.2.2.	Área superficial	33
5.2.3.	Porosidade	34
5.2.3.1.	Estimativa da porosidade por isotermas de adsorção	36
5.2.3.2.	Estimativa por porosimetria de mercúrio	40
5.2.4.	Análise de imagem	46
6.	Referências bibliográficas	47
Capítulo 1	<i>Preparação e caracterização das matérias-primas de fibra alimentar</i>	56
1.1.	Introdução	56
1.2.	Material e Métodos	57
1.2.1.	<i>Obtenção do material</i>	57
1.2.2.	<i>Processamento das fibras de laranja e maracujá</i>	57
1.2.2.1.	<i>Limpeza das frutas</i>	58
1.2.2.2.	<i>Retirada das cascas</i>	58
1.2.2.3.	<i>Trituração úmida</i>	58
1.2.2.4.	<i>Lavagem do material</i>	58
1.2.2.5.	<i>Prensagem</i>	58
1.2.2.6.	<i>Secagem</i>	59
1.2.6.1.	Secagem em liofilizador	59
1.2.6.2.	Secagem convencional em leito fixo	59
1.2.2.7.	<i>Moagem seca</i>	60
1.2.2.8.	<i>Peneiramento</i>	60

1.2.2.9.	<i>Armazenamento</i>	61
1.2.3	Identificação das amostras	62
1.2.4.	Caracterização de fibra alimentar	63
1.2.4.1.	Rendimento	63
1.2.4.2.	Determinações analíticas	63
1.2.4.2.1.	Umidade	63
1.2.4.2.2.	Fibra total, solúvel e insolúvel	63
1.2.4.2.3.	Proteína	64
1.2.4.2.4.	Cinzas	64
1.2.4.3.	Cinética da secagem convencional em leito fixo	64
1.2.4.4.	Granulometria das fibras	64
1.3.	Resultados e Discussão	65
1.3.1.	Rendimento	65
1.3.2.	Determinações analíticas	66
1.3.2.1.	Umidade	66
1.3.2.2.	Determinação do conteúdo de fibra	67
1.3.2.3.	Composição centesimal	68
1.3.3.	Avaliação da cinética de secagem em leito fixo	69
1.3.4.	Avaliação da granulometria	70
1.3.5.	Avaliação do processo de preparação da fibra	73
1.4.	Conclusões	74
1.5.	Referências Bibliográficas	75
Capítulo 2	<i>Propriedades tecnológicas da fibra alimentar</i>	77
2.1.	Introdução	77
2.2	Material e métodos	78
2.2.1.	<i>Umidade</i>	78
2.2.2.	<i>pH</i>	78
2.2.3.	<i>Acidez</i>	79
2.2.4.	<i>Atividade de água</i>	79
2.2.5.	<i>Propriedades higroscópicas</i>	79
2.2.5.1.	Índice de absorção de água (IAA)	79

2.2.5.2.	Índice de solubilidade em água (ISA)	80
2.2.5.3.	Índice de absorção de óleo (IAO)	80
2.2.5.4	Volume de intumescimento (VI)	80
2.2.6.	<i>Análise estatística</i>	81
2.3.	Resultados e Discussão	81
2.3.1.	<i>Conteúdo de umidade</i>	81
2.3.2.	<i>pH</i>	82
2.3.3.	<i>Acidez</i>	83
2.3.4.	<i>Atividade de água</i>	84
2.3.5.	<i>Propriedades higroscópicas</i>	86
2.3.5.1.	Índice de absorção de água (IAA)	87
2.3.5.2.	Índice de absorção de óleo (IAO)	90
2.3.5.3	Índice de solubilidade em água (ISA)	91
2.3.5.4	Volume de intumescimento (VI)	92
2.4.	Conclusões	
2.5.	Referências bibliográficas	94
		95
Capítulo 3	<i>Caracterização da microestrutura da fibra alimentar</i>	98
3.1.	Introdução	98
3.2.	Material e Métodos	99
3.2.1.	<i>Amostragem</i>	99
3.2.2.	<i>Densidade real por picnometria a gás hélio</i>	99
3.2.3.	<i>Densidade bulk e real por porosimetria de mercúrio</i>	100
3.2.4.	<i>Obtenção da isoterma de adsorção de nitrogênio</i>	102
3.2.5.	<i>Área superficial específica</i>	102
3.2.6.	<i>Volume e diâmetro de poro por isotermas de adsorção</i>	104
3.2.7.	<i>Distribuição de tamanho de poro por isotermas de adsorção</i>	104
3.2.8.	<i>Distribuição de tamanho de poro por porosimetria de mercúrio</i>	106
3.2.9.	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	107
3.3.	Resultados e Discussão	107
3.3.1.	<i>Densidade real e bulk</i>	107

3.3.2.	<i>Porosidade</i>	115
3.3.3.	<i>Isotermas de adsorção de Nitrogênio</i>	117
3.3.4.	<i>Área superficial específica</i>	120
3.3.5.	<i>Distribuição de tamanho de poro por adsorção de nitrogênio</i>	123
3.3.6.	<i>Distribuição de tamanho de poro por porosimetria de mercúrio</i>	130
3.4.	Conclusões	146
3.5.	Referências Bibliográficas	147
	 <i>Conclusões gerais e sugestões</i>	149
1.	Conclusões gerais	149
2.	Sugestões	150
	 <i>Apêndices</i>	
A	Dados de secagem	151
B	Análise estatística	153
C	Densidade corrigida	168

Lista de Figuras

Figura 1.	Representação de um maracujá em corte equatorial	4
Figura 2.	Representação de uma laranja em corte equatorial	5
Figura 3.	Fluxograma do processamento de laranja	6
Figura 4.	Processamento da casca, albedo, membrana carpelar e vesícula de suco da laranja e albedo do maracujá, para obtenção de fibra alimentar	12
Figura 5.	Desenho esquemático do picnômetro automático a gás Hélio	24
Figura 6.	Tipos de isoterma de adsorção	27
Figura 7.	Secção transversal de um sólido	35
Figura 8.	Representação de um poro cilíndrico e da curvatura do menisco	37
Figura 9.	Representação da intrusão de mercúrio nos espaços porosos com o aumento de pressão	43
Figura 10.	Representação gráfica da distribuição de tamanho de poros	44
Figura 1.1.	Representação do secador de leito fixo utilizado	60
Figura 1.2.	Representação do peneiramento para obtenção de fibra em diferentes granulometrias	61
Figura 1.3.	Umidade em base seca em função do tempo na secagem de fibra alimentar de albedo de laranja e maracujá, membrana carpelar e vesícula de suco.	70
Figura 2.1.	Porcentagem de umidade de fibra alimentar	81
Figura 2.2.	Atividade de água de fibra alimentar	85
Figura 2.3.	Índice de absorção de água (IAA) de fibra de laranja e maracujá	88
Figura 2.4.	Índice de absorção de óleo (IAO) de fibra de laranja e maracujá	90
Figura 2.5.	Índice de solubilidade em água (ISA) de fibra de laranja e maracujá	92
Figura 2.6.	Volume de intumescimento (VI) de fibra de laranja e maracujá	93
Figura 3.1.	Representação característica do modelo de BET	103
Figura 3.2.	Microfotografias de fibra alimentar de albedo de laranja	111
Figura 3.3.	Microfotografias de fibra alimentar de membrana carpelar de laranja	112
Figura 3.4.	Microfotografias de fibra alimentar de vesícula de suco de laranja	113

Figura 3.5.	Microfotografias de fibra alimentar de albedo de maracujá	114
Figura 3.6.	Isoterma de adsorção de nitrogênio para fibra alimentar	118
Figura 3.7.	Distribuição de tamanho de poro ($\Delta V_p/\Delta d_p$ versus d_p) para fibra alimentar de albedo de laranja liofilizado obtida pelo método BJH com base na adsorção de nitrogênio	125
Figura 3.8.	Distribuição de tamanho de poro ($\Delta V_p/\Delta d_p$ versus d_p) para fibra alimentar de membrana carpelar de laranja obtida pelo método BJH com base na adsorção de nitrogênio	126
Figura 3.9.	Distribuição de tamanho de poro ($\Delta V_p/\Delta d_p$ versus d_p) para fibra alimentar de vesícula de suco de laranja obtida pelo método BJH com base na adsorção de nitrogênio	127
Figura 3.10	Distribuição de tamanho de poro ($\Delta V_p/\Delta d_p$ versus d_p) para fibra alimentar de albedo de maracujá obtida pelo método BJH com base na adsorção de nitrogênio.	128
Figura 3.11.	Distribuição de tamanho de poro por adsorção de nitrogênio para fibra alimentar	129
Figura 3.12.	Curvas de intrusão e extrusão obtidas através da porosimetria de mercúrio para fibra alimentar de albedo da laranja liofilizado e seco em leito fixo	133
Figura 3.13.	Curvas de intrusão e extrusão de obtidas através da porosimetria de mercúrio para fibra alimentar de membrana carpelar da laranja	135
Figura 3.14.	Curva de intrusão e extrusão de obtidas através da porosimetria de mercúrio para fibra alimentar de vesícula de suco da laranja	136
Figura 3.15.	Curva de intrusão e extrusão de obtidas através da porosimetria de mercúrio para fibra alimentar de albedo de maracujá	137
Figura 3.16.	Distribuição de tamanho de poro de fibra alimentar de albedo de laranja liofilizado e seco em leito fixo, por porosimetria de mercúrio	139
Figura 3.17.	Distribuição de tamanho de poro de fibra alimentar de membrana carpelar de laranja liofilizado e seco em leito fixo, por porosimetria de mercúrio	142
Figura 3.18.	Distribuição de tamanho de poro de fibra alimentar de vesícula de suco de laranja liofilizado e seco em leito fixo, por porosimetria de mercúrio	143
Figura 3.19.	Distribuição de tamanho de poro de fibra alimentar de albedo de maracujá liofilizado e seco em leito fixo, por porosimetria de mercúrio	145

Lista de tabelas

Tabela 1.	Conteúdo de fibra alimentar para variedades de laranja e maracujá	17
Tabela 2.	Valores de absorção de água (IAA) e óleo (IAO) para fibras de diferentes variedades de laranja e maracujá	20
Tabela 1.1.	Identificação das amostras de fibra alimentar de laranja e maracujá	62
Tabela 1.2.	Rendimento para laranja e maracujá	66
Tabela 1.3.	Umidade das matérias-primas de fibra	67
Tabela 1.4.	Composição de fibra alimentar	68
Tabela 1.5.	Composição centesimal química de fibra alimentar	68
Tabela 1.6.	Valores de umidade relativa do ar (UR) de secagem para as fibras alimentares	69
Tabela 1.7.	Distribuição percentual do tamanho de partícula das fibras	71
Tabela 2.1.	Medidas de pH para fibra alimentar de laranja e maracujá	82
Tabela 2.2.	Resultados de acidez de fibra alimentar	83
Tabela 2.3.	Atividade de água de fibra alimentar de laranja e maracujá	86
Tabela 3.1.	Resultados de densidade real e <i>bulk</i> de fibra alimentar	109
Tabela 3.2.	Comparação das porosidades obtidas pela equação 3.4 e no porosímetro	116
Tabela 3.3.	Resultados da área superficial específica, calculada a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio	121
Tabela 3.4.	Caracterização dos poros das fibras pelo método BET - BJH	124
Tabela 3.5.	Resultados das análises no porosímetro de mercúrio para as fibras alimentares	131

Nomenclatura

α_w	atividade de água
a	quantidade total de substância adsorvida
a_m	quantidade total de substância adsorvida na monocamada
A	área efetiva da molécula
B_i	termo de correção
C_m	curvatura do menisco.
C	constante de BET
d_p	diâmetro de poros
e	espessura da camada adsorvida
f	fração da superfície recoberta
g	aceleração da gravidade
i	inclinação
K_a	coeficiente de adsorção
K_d	coeficiente de dessorção
m	massa de adsorbato
M	massa da amostra
M_P	Massa do penetrometro
M_T	massa total da amostra
M_{40}	massa da fração retida na peneira n° 40
M_{50}	massa da fração retida na peneira n° 50
M_{70}	massa da fração retida na peneira n° 70
M_{100}	massa da fração retida na peneira n° 100
M_n	massa da fração da fração mássica retida na peneira n° 'n'
M_{Hg}	massa de mercúrio
M_{total}	massa total
M_s	massa do sólido

n	número de moléculas de gás
n^a	número de moléculas de gás adsorvida
n_m^a	número de moléculas de gás adsorvida na monocamada
N	constante de Avogrado
P	pressão
P_c	pressão capilar
P_{eq}	Pressão de equilíbrio
P_o	Pressão de saturação do vapor
P^*	pressão crítica de condensação
P/P_o	pressão relativa
P^*/P	pressão relativa na qual a condensação ocorre
PR_n	porcentagem em peso de material retido
r	raio do capilar
r_m	raios de curvatura do menisco
r_p	poro cilíndrico com de raio interno
r_k	poro cilíndrico com um menisco semi-esférico
R	constante dos gases
R_i	coeficiente adimensional
s	intersecção
S	área superficial
S_{BET}	área superficial específica de BET
$S_{Langmuir}$	área superficial de Langmuir
S^x	área superficial do poro esvaziado de adsorbato
t	tempo
T	temperatura
UR	umidade relativa
U	umidade
v_a	velocidade de adsorção
v_d	velocidade de dessorção
V_{bulk}	volume bulk

V	volume aparente
V_a	volume de gás adsorvido
V_{eq}	volume esqueleto
V_i	volume do líquido adsorvido
V_m	volume de moléculas de adsorbato na monocamada
V_p	volume de poro
V_o	volume molar do gás a STP
V_{pn}	volume do penetrômetro vazio
V_{Hg}	volume de Mercúrio
V^*	volume de mesoporos vazios

Letras gregas

ε	porosidade
ε_{Tp}	porosidade total da partícula
ρ	densidade
ρ	densidade real
ρ_s	densidade real ou da matriz sólida
ρ_p	densidade aparente
ρ_{bulk}	densidade <i>bulk</i>
ρ_{Hg}	densidade do mercúrio
γ	tensão superficial do líquido
θ	ângulo de contato
ϕ	metade do ângulo do cone do estrangulamento do capilar

Maristela de Fátima Simplicio de SANTANA; Carlos Alberto GASPARETTO. **Caracterização físico-química de fibra alimentar de laranja e maracujá.** 2005. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

O Brasil é o principal produtor mundial de laranja e maracujá, frutas que após extração de seu suco geram resíduo com alto teor de fibra alimentar. Hoje se tem, nas sociedades ocidentais, grande carência deste nutriente nas dietas e grandes problemas ambientais com este resíduo ou bagaço, que representa cerca de 50% em peso dos frutos. Por outro lado, registra-se o aumento no interesse das indústrias pelo enriquecimento de alimentos com fibra alimentar e a falta de informações científicas quanto às características físicas das partículas e propriedades tecnológicas para processamento desse tipo de material. O objetivo deste estudo foi caracterizar as fibras utilizando técnicas clássicas do sistema de tecnologias de partícula, estudar as propriedades tecnológicas e composição química, avaliando os métodos de secagem convencional em leito fixo e liofilização. Os resultados da avaliação das frações de laranja (albedo, membrana carpelar e vesícula de suco) e maracujá (albedo) mostraram altos índices de fibra total e uma composição química (proteína, lipídios, cinzas, pH, umidade, acidez e atividade de água) adequada para enriquecer alimentos. A secagem convencional promoveu uma grande redução na microestrutura, mas não afetou as propriedades tecnológicas. Foi possível estabelecer tendência de comportamento do tamanho de partícula com a área superficial, a porosidade e a densidade. Portanto, o método de secagem convencional em leito fixo pode ser considerado viável como processo de preparação.

Palavras-chave: Maracujá, Laranja, Fibra alimentar, Propriedades físico-química, Microestrutura.

Maristela de Fátima Simplicio de SANTANA; Carlos Alberto GASPARETTO. **Characterization physical-chemistry of dietary fibre from orange and passion fruit.** 2005. These (Food Engineering Graduate) Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

Brazil is the main producer of orange and passion fruit which produce a large amount of fiber rich residue after juice extraction. Considering today's demand for dietary fiber supplementation and environmental pollution, it is a promising opportunity to research on the practical use of those residues which amounts to 50% of the fruit weight. This research work was aimed to evaluate physicochemical properties of those fibers which are of utmost importance in the technology of its processing and use. Fibers were tray and freeze dried in order to compare results from two different drying methods. Analysis showed high fiber content and protein, lipid, ash, moisture, water activity, pH and acidity compatible to utilization as ingredients in processed food. Surface area, porosity and density were strongly related to particle size. The conventional tray drying promoted a dramatic shrinking on the microstructure although not affecting properties of technological importance thus indicating this as a feasible process.

Keywords: Orange, Passion-fruit, Dietary fiber, Microstructure, Physico-chemical properties.

Introdução geral

A produção de frutas vem se destacando como uma das principais atividades agroindustriais no Brasil. Existem inúmeras indústrias neste ramo que geram, de resíduo, aproximadamente 50% do peso de frutas que processa. Este subproduto é constituído basicamente de matéria orgânica, bastante rica em açúcares e fibras, tendo um alto valor nutricional.

O efeito das fibras na alimentação humana recebeu atenção dos nutricionistas e cientistas de alimentos nas últimas décadas, quando a classe médica encontrou a relação entre o baixo consumo deste constituinte e doenças degenerativas e crônicas. Mas mudanças de hábitos alimentares, com o intuito de incluir mais fibra alimentar na dieta através do consumo de cereais integrais, frutas e vegetais é difícil, por requerer uma mudança no estilo de vida das pessoas. Uma alternativa para melhorar a ingestão de fibra é enriquecer os alimentos, que já fazem parte da alimentação diária da população.

O aproveitamento de resíduos vegetais para repor fibra alimentar através de produtos alimentícios tradicionais é perfeitamente viável, quer do ponto de vista do benefício à saúde, denominadas de propriedades funcionais fisiológicas, como das tecnológicas, que visa melhorar as características dos alimentos. A utilização destes ingredientes tornou-se a força motriz para o desenvolvimento de novos produtos na área de alimentos.

As cascas, albedos, membranas carpelares, sementes, aparas e vesículas de suco, são alguns dos resíduos de frutas e hortaliças que possuem grande potencial como fonte

de fibra alimentar. É um material abundante, de baixo custo e com boas propriedades para adição em outros alimentos.

Fibras alimentares podem apresentar características físico-químicas diferentes que dependem da fonte e do processamento a que foram submetidas e que vão influenciar sobre os diferentes efeitos fisiológicos e tecnológicos, podendo representar substancial melhora na rentabilidade das indústrias, através de usos mais diversificados, o que vem justificar novos investimentos em equipamentos.

Para se compreender estes efeitos, deve-se ter como base uma caracterização física, química e tecnológicas dos materiais que são ricos em fibra alimentar. No Brasil, poucas pesquisas tecnológicas foram realizadas com o intuito de explorar o potencial de resíduos de frutas, dentre elas laranja e maracujá, apesar do país ser o maior produtor mundial e deste material gerar mais de 50% de subprodutos, constituindo um rico potencial como fibra alimentar.

Para o aproveitamento destes resíduos, deve-se considerar a relação existente entre processamento, a estrutura do material e as propriedades desejadas para o produto. Segundo LARRAURI (1999), a fibra alimentar ideal deve ter como requisitos: componentes nutricionais, composição balanceada (fração solúvel e insolúvel), conjunto adequado de componentes bioativos, expectativa de efeitos fisiológicos e preço razoável, sendo suave em sabor, cor, textura e odor. É necessário também, possuir características compatíveis com o processamento de alimentos tradicionais.

Com interesse em utilizar os rejeitos do processamento dessas duas frutas, laranja e maracujá, como material rico em fibras para adicioná-la a alimentos, faz-se necessário um estudo de viabilidade técnica do aproveitamento desse material. No entanto, a análise desta viabilidade só é possível quando se dispõe de uma boa caracterização do material, que neste caso, constitui-se principalmente de sólidos insolúveis e que se pretende transformar num material particulado, não aglomerado e com baixa umidade. Com base neste contexto, pretende-se estudar algumas propriedades importantes no processamento das fibras utilizando-se metodologias clássicas do sistema de tecnologia de particulados e compará-las com propriedades tecnológicas.

Este trabalho apresenta, inicialmente, uma introdução geral, enfocando a problemática e a relevância do estudo, e uma revisão geral de bibliografia, pertinente aos materiais, o conceito e importância das fibras, e as teorias utilizadas para as determinações que foram realizadas. Segue, então na forma de capítulos. No primeiro capítulo, descreve-se a metodologia geral para preparação de fibras e uma avaliação dos processos das etapas de preparação das fibras dos quatro materiais. No segundo capítulo, discorre-se sobre as propriedades físico-químicas e tecnológicas das amostras submetidas a dois métodos de secagem e distribuído em diferentes intervalos granulométricos. No último capítulo, faz-se considerações sobre a microestrutura avaliada por técnicas clássicas do sistema de tecnologia de partículas. E, por fim, apresenta-se as conclusões gerais e sugestões.

1. Matérias Primas

1.1. Maracujá

O Brasil destaca-se como maior produtor mundial de maracujá, contabilizando cerca de 33,5 mil toneladas (Embrapa- CNPMF, 2005). A fruta é utilizada principalmente para o consumo *in natura* e fabricação de sucos (CARDOSO et al., 1999). Outros produtos elaborados com maracujá são néctar, geléia e licor.

O maracujá é da família *Passifloracea*, cujo fruto é uma baga globóide com 5 a 7 cm de diâmetro, de cor amarelada ou roxa, dependendo da variedade, apresentando peso que varia entre 60 e 70 gramas em média, sendo constituída por cerca de 67% de porção não comestível (pericarpo, mesocarpo e semente) e 33% de suco (GOMES, 1980; RUGGIERO et al., 1996). Observa-se na Figura 1 uma representação da sua anatomia.

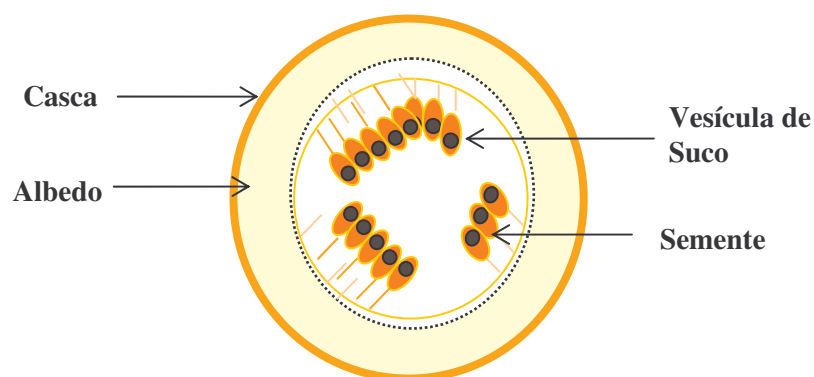


Figura 1. Representação de um maracujá em corte equatorial.

1.2. Laranja

A laranja, pertence ao grupo denominado genericamente como *citrus*, juntamente com o limão, a lima, a cidra, o “grapefruit” e outros. Quase todas as variedades de laranja têm forma arredondada, casca fibrosa e polpa succulenta (ABECITRUS, 2005).

Morfologicamente, as frutas cítricas são ovários superiores compostos de 6 a 20 carpelos unidos, que formam os lóculos. O pericarpo exterior aos lóculos é dividido em exocarpo (flavedo ou casca exterior), mesocarpo (albedo ou pele interior) e endocarpo (lôculo ou membrana carpelares). As vesículas de suco, que são partes comestíveis nascem da superfície epidérmica do endocarpo e crescem para preencher a cavidade do lóculo ou segmento. O flavedo ou exocarpo é a parte colorida da pele, contém pigmentos em cloroplastos ou cromoplastos e glândulas de óleo. O albedo ou mesocarpo é a parte branca da casca e consiste de células despigmentadas, bem como o núcleo. Juntos o flavedo e o albedo formam o que se denomina a casca do fruto, a qual contém mais pectina do que as outras partes (ALBRIGO; CARTER, 1977). A Figura 2 ilustra a anatomia de uma laranja em corte equatorial.

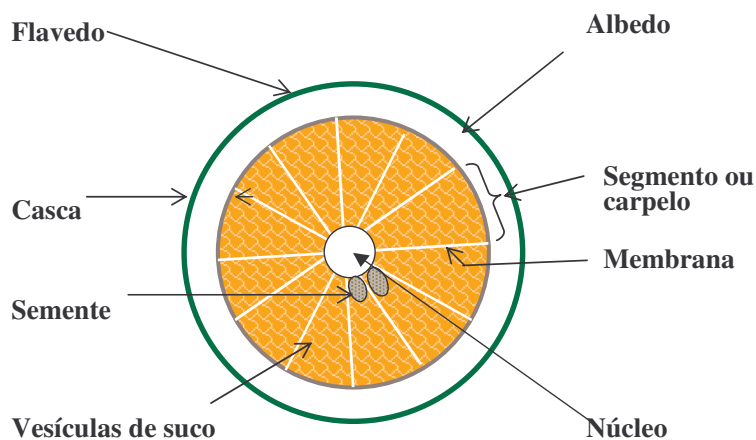


Figura 2. Representação de uma laranja em corte equatorial.

Na década de 80, o Brasil tornou-se o maior produtor mundial de laranja. No ano de 2004, contabilizou 17.222.100 toneladas (Embrapa – CNPMF, 2005). No ano agrícola de 2004 - 2005, espera-se um aumento de 7,5% na produção. A maior parte da produção brasileira de laranjas destina-se à indústria de suco, concentrada no estado de São Paulo, sendo responsável por 70% das laranjas e 98% do suco que o Brasil produz (ABECITRUS, 2005).

Em geral, nas indústrias de processamento de laranja, a fruta é aproveitada de maneira integral. Paralelamente ao processo de produção de suco, são obtidos diversos subprodutos, tais como: óleo essencial, óleo destilado, d’Limonene, essências aromáticas, polpa congelada, polpa seca, “pellets” e álcool cítrico. Na Figura 3, encontra-se o fluxograma de extração de suco e de subprodutos da laranja.

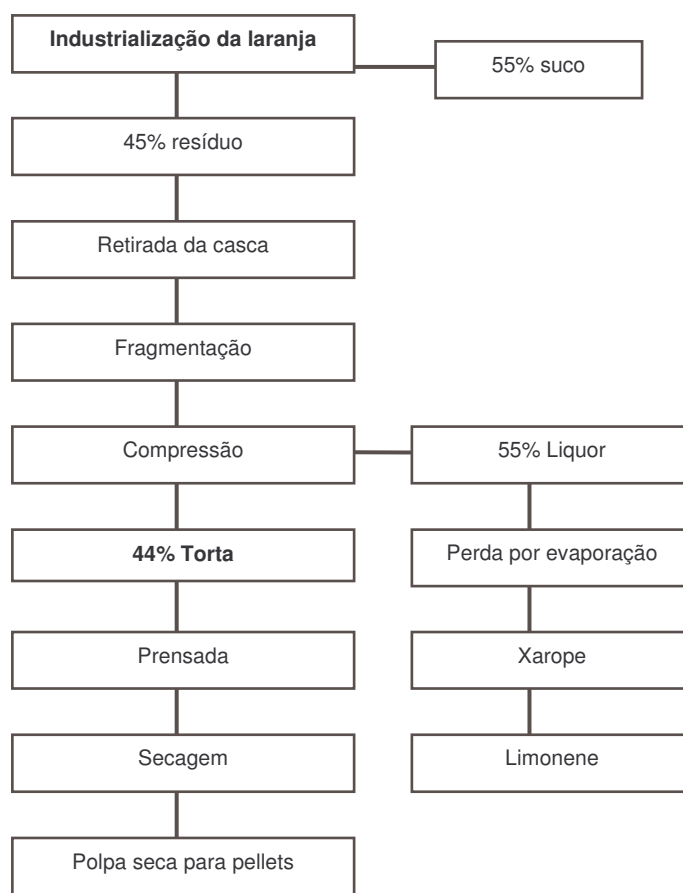


Figura 3. Fluxograma do processamento de laranja.

Fonte: BRADDOCK, 1995

O rendimento médio dos subprodutos da laranja é de 44,81% de suco concentrado, 2,67% de células congeladas, 1,79% óleos essenciais, 0,92% d'limonene, 0,57% líquidos aromáticos e 49,24% de farelo (ABECITRUS, 2005).

1.3. *Aproveitamento de resíduos industriais*

As cascas, bagaços, membranas, vesículas, sementes e aparas são alguns dos resíduos do processamento agroindustrial de frutas e hortaliças, gerados em grande quantidade, que são subutilizados na alimentação animal ou como fertilizantes na agricultura e, muitas vezes, tornam-se poluente ao meio ambiente (THASSITOU; ARVANITOYANNIS, 2001).

A indústria de processamento de alimentos tem, atualmente, grande interesse no uso potencial destes resíduos. Vários pesquisadores têm caracterizado química e fisicamente estes materiais com relação a açúcares, pectina, hemicelulose, lignina e proteína (FERNÁNDEZ-GINÉS et al., 2003; GAONKAR; KULMANI, 1989; GRIGELMO-MIGUEL; IBARZ-RIBAS; MARTIN-BELLOSO, 1999; GRIGELMO-MIGUEL; MARTIN-BELLOSO, 1999c; MATSUURA, 2005; MAY, 1990; SOUZA, 2003; THEBAUBIN et al., 1997).

A utilização de subprodutos obtidos na indústria de alimentos tem, nos dias de hoje, um crescente interesse devido à possibilidade de aproveitamento econômico e importância ecológica na remoção de resíduos. Exemplos de uso comercial destes produtos incluem: casca seca para ração animal, albedo seco para alimentos peletizados, pectinas para vários alimentos, polpa usada para bebidas e vesícula de suco para sucos e iogurtes.

As frutas e hortaliças possuem diversos componentes, tais como: fibra, vitaminas, minerais, substâncias fenólicas e flavonóides, que possuem efeito benéfico à saúde e previnem doenças (ARUOMA, 1994; LUXIMON-RAMMA; BAHORUN; CROZIER, 2003). Alguns trabalhos têm sido desenvolvidos com a finalidade de aproveitamento destes resíduos agroindustriais como ingrediente alimentício.

Pérez e Sanches (2001) fazem algumas considerações sobre a utilização de resíduos industriais para a produção de fibra dietética. Entre estes aspectos estão o tipo de resíduo (fruta, vegetais, legumes e cereais), a época de colheita, a quantidade de fibra bruta e da relação fibra solúvel e insolúvel, a qualidade microbiológica, as características organolépticas, a tecnologia empregada no processamento e a facilidade de aproveitamento (quantidade produzida). Acrescenta-se a estes aspectos, a disponibilidade de tecnologia para adicioná-la em produtos tradicionais, além dos parâmetros de engenharia para projetos de equipamentos e de plantas de produção. Alguns critérios de aceitabilidade de alimentos enriquecidos com fibra são descritos por Thebaudin e colaboradores (1997) como bom comportamento no processamento, boa estabilidade e aparência, sabor, cor e textura satisfatórias.

2. *Fibra alimentar*

2.1. *Definição de fibra alimentar*

Uma grande dificuldade quando se trabalha com fibra alimentar é que este termo se refere a várias substâncias, incluindo carboidratos purificados e semi-purificados, amidos resistentes ou parede celular de plantas. Recentemente, a *American Association of Cereal Chemistry* (AACC) definiu fibra alimentar como sendo: parte comestível de plantas ou carboidratos análogos, que são resistentes à digestão e absorção no intestino delgado, com fermentação completa ou parcial no intestino grosso. Incluiu também polissacarídeos, oligossacarídeos, lignina e substâncias associadas a vegetais (AACC, 2000, 2001). Estas substâncias estão situadas em uma matriz nas células dos vegetais, associados a outros tipos de substâncias (WILLIAM, 1985).

2.2. *Origem e composição da fibra alimentar*

A origem das fibras está nas células vegetais que têm sua maturação caracterizada pelo desenvolvimento de substâncias indigeríveis, principalmente celulose e lignina. Os

vegetais de tecido vascular possuem quantidades significativas de lignina no talo, tronco e folhas. Já, nos vegetais de rápido crescimento, os tecidos jovens são ricos em hemicelulose e pectina. O mesmo autor descreve que “fibras são constituídas por associações de polímeros de alta massa molecular, que são macromoléculas compreendendo dois grupos químicos: aqueles com estrutura de polissacarídeos vegetais, celulose, hemicelulose, pectina e outros grupos sem a referida estrutura: a lignina, assim como gomas e mucilagens”. Dentre estas, podemos citar: celulose; hemicelulose (xilanas, arabinoxilanas, mananas, glucomananas, xiloglucanas, glucoromananas, arabinogalactanasii, β -1,3 glucanas, β -1,3 e β -1,4 glucana); substâncias pécticas (ramnogalacturonana, arabinana, galactana, arabinogalactana i, D-galacturonana) e lignina (FRANCO, 1997; BUCKERIDGE; TINÉ, 2001)

As fibras podem exibir diferentes propriedades de acordo com sua fonte, índice de maturação, processamento, entre outros (GUILLON; CHAMP, 2000).

2.3. *Importância e aplicação da fibra alimentar*

O efeito das fibras na alimentação humana recebeu atenção dos nutricionistas e cientistas de alimentos, a partir dos últimos 30 anos, quando estudos epidemiológicos indicaram a relação entre a falta deste constituinte na dieta e muitas doenças comuns como: câncer de cólon, diabetes, hipercolesterolemia, arteriosclerose, diverticulite, constipação intestinal, obesidade, cálculos biliares, incidência de câncer e doença cardiovascular. Dentre os efeitos benéficos, pode-se citar: prolongamento do tempo de esvaziamento gástrico; diminuição do nível de glicose sérica; diminuição na absorção de nutrientes (diabetes, baixa os níveis de glicose sanguínea); diminuição de hipoglicemia; aumento da taxa de excreção de ácidos biliares; aumento do peso fecal e da sua capacidade de ligação à água e liberação de flatos (BURKITT; TROWELL; HEATON, 1985; KINGLER, 2002; OHR, 2004).

Em alimentos, as fibras alimentares possuem funções tecnológicas, tais como: a formação de géis, retenção de água ou lipídios, aumento da viscosidade, influenciando na textura, formação e estabilização de emulsões e de espumas (DIEPENMAAT-WOLTERS, 1993).

Segundo Larrauri (1999), a fibra alimentar considerada 'ideal' deve ter alguns requisitos, tais como: ter componentes nutricionais; ter na sua concentração, o máximo de efeitos fisiológicos; ser suave em sabor, cor, textura e odor; ter composição balanceada (fração solúvel e insolúvel) e um conjunto adequado de componentes bioativos; ter boa vida de prateleira e não ter efeito adverso, quando adicionado a outro alimento; ser compatível com o processamento de alimentos; ter imagem positiva aos olhos do consumidor com relação à fonte e benefícios; ter a expectativa de efeitos fisiológicos e preço razoável.

Thebaudin e colaboradores (1997) comentam que para adicionar fibra em formulações faz-se necessário à mudança de níveis de outros ingredientes. A sensação granular produzida pela adição de fibras pode levar a limites organolépticos. Produção de fibras com tamanho de partícula reduzido pode eliminar este problema, mas também pode afetar as propriedades funcionais. Também relata que podem ser produzidas fibras com características neutras e não neutras, que irão influenciar nas propriedades sensoriais. Reporta que ingredientes ricos em fibras podem ser usados por seu efeito de textura e estabilização em alimentos. Alguns trabalhos na literatura avaliaram a adição de diferentes fibras em vários alimentos tradicionais e mostraram que este ingrediente pode controlar a transferência de água e óleo. Outros estudiosos concentraram-se em aumentar o conteúdo de fibra em pães, biscoitos e barras de cereais, substituindo parte da farinha ou gordura, tendo como principal finalidade os efeitos benéficos à saúde com a redução de calorias.

A maneira como a fibra é adicionada ao alimento pode determinar a efetividade de sua incorporação. Guillon e Champ (2000) descrevem que é necessário a identificação de fatores químicos e físicos, que incluem: teor de umidade, pH, temperatura de processamento, viscosidade, cor, características texturais e sensoriais.

Poucos estudos oferecem a compreensão do comportamento das fibras no sistema alimentar e, em geral, estão associados apenas às propriedades físicas e químicas do material (FEMENIA; ROBERTSON; SELVENDRA, 1998). O melhor entendimento do comportamento funcional e estrutural da fibra no alimento tradicional requer um anterior conhecimento do mecanismo envolvido na incorporação.

Estes mecanismos variam de acordo com o produto a que será incorporado e das interações que promoverá com a fonte da fibra. Vários autores determinaram propriedades físicas e químicas de várias fontes de fibra e outros estudaram a adição destas em produtos tradicionais.

Grigelmo-Miguel, Abadias-Serós e Martin-Belloso (1999c) avaliaram diferentes concentrações de fibra de pêssegos em salsichas. Grigelmo-Miguel e Martin-Belloso (1999) determinaram a influência de fibra alimentar de frutas nas propriedades físicas e sensoriais de geléia de morango. Arogba (1999) analisou tamanho de partícula, densidade, composição química e sensorial de biscoitos enriquecidos com fibra de caroço de manga. Concluiu que o preço do biscoito tradicional quando adicionado com fibra teria um aumento de 50%.

Fernández-Ginés e colaboradores (2003) adicionaram fibra de *citrus* em Bologna sausage e avaliaram as condições de armazenamento. Aleson-Carbonell e colaboradores (2003) analisaram o mesmo produto adicionado com fibra de albedo de limão.

Masoodi, Sharma e Chauhan (2002) avaliaram diferentes tamanhos de partículas e concentrações de fibra de maçã em bolo e verificaram aumento de peso, volume e uniformidade com aumento de concentração.

Lima e colaboradores (2002) estudaram o aproveitamento de resíduos de frutas tropicais para enriquecer biscoitos artesanais. Céspedes (1999) adicionou fibra de polpa de laranja em biscoitos e Matsuura (2005) incorporou fibra de albedo de maracujá em barras de cereais.

3. Processamento de fibras

Os mais diversos procedimentos têm sido empregados para a obtenção de produtos com alto conteúdo de fibra alimentar. O fluxograma básico para processamento de frutas foi apresentado por Larrauri (1999a) e está descrito na Figura 4.

Diversos pesquisadores têm incrementado o estudo do aproveitamento de vários resíduos da indústria de alimentos (ALESÓN-CARBONELL et al., 2003; AROGBA, 1999; FERNÁNDEZ-GINÉS et al., 2003; GAONKAR; KULMANI, 1989; GRIGELMO-MIGUEL;

IBARZ-RIBAS; MARTIN-BELLOSO, 1999; GRIGELMO-MIGUEL; MARTIN-BELLOSO, 1999c; MASOODI; SHARMA; CHAUHAN, 2002; MATSUURA, 2005; MAY, 1990; PRAKONGPAN; NITITHAMYONG; LUANGPITUKSA, 2002; SOUZA, 2003; THEBAUBIN et al., 1997). O tipo de processamento é sempre ressaltado como um dos principais fatores na qualidade da fibra, mas até o momento não foram encontrados informações na literatura sobre os parâmetros de engenharia, para aplicação deste ingrediente em produtos tradicionais ou para desenvolvimento de novos produtos.

Algumas etapas do processamento são de grande importância para a qualidade da fibra e merece atenção devido ao seu efeito tecnológico e fisiológico. A seguir, são apresentadas algumas considerações sobre algumas etapas do fluxograma da Figura 4.

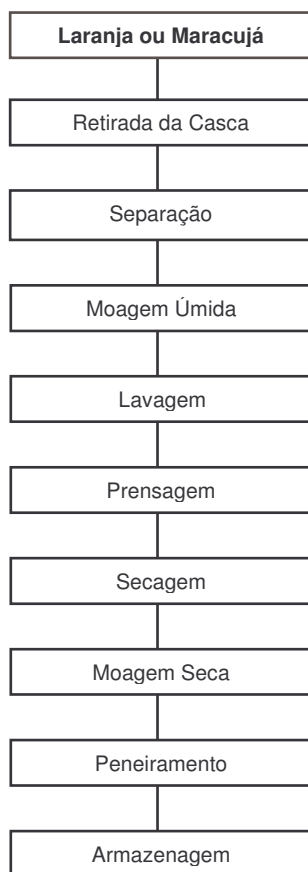


Figura 4. Processamento da casca, albedo, membrana carpelar e vesícula de suco da laranja e albedo do maracujá, para obtenção de fibra alimentar.

Fonte: LARRAURI, 1999; HOLANDA, 1991.

3.1. *Moagem úmida*

Nesta etapa deve-se observar o nível de modificações estruturais que podem ocorrer com a fibra. É importante um método que deixe o material com partículas de tamanho tal que não acumule muita água, dificultando a próxima etapa, a secagem, ou partículas muito grandes, que dificulte a remoção de componentes indesejáveis. A aquisição de fibras, com tamanhos de partículas entre 0,6 e 2,0 cm, têm sido adotada como um bom resultado na moagem úmida (LARRAURI, 1999a).

3.2. *Lavagem*

Uma etapa importante do processamento é a lavagem do material. Nesta, deve-se observar o tamanho de partícula que permita a retirada de material indesejável, como por exemplo, os açúcares, mas que preserve o máximo do conteúdo de fibra solúvel. Larrauri (1999) comenta sobre vários processos de lavagem de fibra realizado por pesquisadores e ressalta que a remoção de açúcares, nesta etapa, contribui para o processo de secagem e evita o escurecimento no produto seco, além de reduzir o valor calórico e aumentar a capacidade de retenção de água. Muitos destes estudiosos apresentam procedimentos para purificação da fibra, mediante extração de substâncias indesejáveis com o uso de soluções diluídas de ácidos minerais, álcalis, sais de ácido e peróxido. Segundo Dudkin e colaboradores (1988 *apud* PÉREZ; SÁNCHEZ, 2001) estas substâncias químicas destroem a estrutura da parede celular lignificada e praticamente todos aqueles componentes que os acompanham, empobrecendo o material rico em fibra.

3.3. *Secagem*

A secagem consiste na remoção de um líquido do material sólido, na forma de vapor, através de um mecanismo de vaporização térmica, numa temperatura inferior à de ebulição (OKADA et al., 2001). Para produtos sólidos, a secagem com ar quente é uma operação unitária muito utilizada nas indústrias de alimentos (PARK; BROD; SILVA, 1996) e consiste em um processo simultâneo de transferência de calor e massa. A transferência

de calor ocorre durante a evaporação da água removida da amostra sólida desidratada, enquanto a transferência de massa acontece durante a remoção da água da superfície desta amostra por meio de um fluido secante externo, que geralmente é o ar (DINCER; DOST, 1995).

A secagem de materiais biológicos é caracterizada por apresentar um importante período decrescente (redução brusca de peso), que pode ser dividido em duas fases distintas: uma na qual o coeficiente de difusão é constante e outra com um coeficiente de difusão consideravelmente reduzido (HOLDSWORTH, 1971). Os principais mecanismos de transporte durante a primeira fase são: difusão líquida, escoamento capilar e difusão de vapor. Estes mecanismos podem ocorrer simultaneamente (CHIRIFE, 1983). Na segunda fase do período decrescente, onde a umidade de equilíbrio está abaixo da umidade de saturação, a difusão da fase vapor é o mecanismo predominante de transporte de umidade (KING, 1968). No caso de produto com elevado teor inicial de umidade, os modelos de secagem baseados na equação de difusividade líquida, apresentam, em geral, bons resultados.

De acordo com Larrauri (1999), na preparação de fibra alimentar, a remoção de água do material lavado é uma etapa necessária e é realizada por meio de peneiramento, prensagem e outros processos. Métodos contínuos, como prensa helicoidal e máquinas despolpadeiras, são preferidos com relação à presa hidráulica.

Vários são os métodos de secagem estudados para obter fibra alimentar. Larrauri (1999) cita secador de tonel, cilindro rotativo e secador de bandeja. Entretanto, é necessário observar o conteúdo de umidade e o teor de açúcar do material e, além destes, o custo de operação, uma vez que esta é a etapa mais dispendiosa. Pérez e Sánchez (2001) acrescentam a estas considerações as características do material, facilidade de manutenção e eficiência.

3.3.1. Secagem convencional em leito fixo

Aguirre e Travagline (1987) avaliaram diferentes métodos de secagem, como: bandeja, cilindro rotativo e secador pneumático. Obtiveram melhores resultados nas características hidrofílicas com o secador pneumático. Larrauri (1999) cita que os testes

realizados com este método resultaram em uma qualidade questionável do produto, devido à aglomeração e escurecimento do material.

Alguns critérios para escolha do método de secagem são: as propriedades físicas e químicas do material; gastos de energia; otimização de espaço; retorno aceitável do investimento e atendimento das características de aplicação. Em geral, tratamentos térmicos severos provocam quebra da membrana celular e liberação de conteúdo da célula, afetando assim, a estabilidade de polissacarídeos como a pectina (PÉREZ; SÁNCHEZ, 2001).

Outro problema levantado por diversos autores é o efeito da secagem nos componentes bioativos em produtos vegetais, podendo reduzir suas propriedades funcionais fisiológicas (GUILLON; CHAMP, 2000; LARIO et al., 2004; LARRAURI, 1999).

3.3.2. Secagem por liofilização

Este método baseia-se na sublimação da água congelada do material colocado em uma câmara de secagem onde a pressão é mantida abaixo do ponto triplice da água. A energia requerida é geralmente suprida por radiação ou condução de bandejas aquecidas a uma taxa na qual a temperatura do material não ultrapasse o valor de 0°C. A umidade sublimada se condensa em placas refrigeradas localizadas em uma câmara do secador longe do material ou em um condensador separado. Como uma regra, a secagem liofilizada é a que menos agride o material, produzindo um produto de melhor qualidade dentre todos os outros métodos. O sólido resultante, perfeitamente seco, conserva a forma original e a redução de volume é mínima. Entretanto, este método é muito caro, pois as taxas de secagem são baixas (LIAPIS, 1987).

Em resumo, quanto à aplicação, a substância a ser liofilizada é envasada em recipientes apropriados e, após congelamento rápido, é submetida a um vácuo intenso que promove a sublimação do gelo formado; ao final do processo, resta uma pequena quantidade de água residual. Constituindo a liofilização, um processo que preserva a integridade física e a composição química das substâncias a ele submetidas. Mantendo, outrossim, a sua estrutura molecular, conferindo-lhe a garantia de pronta solubilidade e

condições de trabalho absolutamente estéreis, além de permitir a sua estocagem por tempo indeterminado, mesmo à temperatura ambiente (UFSCAR, 2004).

A liofilização tem sido usada comercialmente em medicamentos e substâncias afins, embora exista aplicação no processamento de camarões, lagostas, bananas, sucos de frutas e extratos de bebidas estimulantes, especialmente no café. Este processo possui alto custo operacional, portanto, sendo necessário avaliar o custo benefício.

3.4. Peneiramento

Esta etapa do processamento tem como finalidade selecionar o tamanho de partículas do material em pó, cujas dimensões depende do tipo de fibra e campo de aplicação (PÉREZ; SÁNCHEZ, 2001). Diferentes tamanhos podem afetar as características de hidratação das fibras como a textura, o aspecto e a qualidade do alimento enriquecido, dependendo da estrutura física e do processamento dos alimentos.

4. Caracterização físico-química e tecnológica de fibra alimentar

De acordo com Magnoni (2001), uma definição pormenorizada do “conceito de fibra” esbarra nas características físico-químicas e tecnológicas dessas substâncias. As fibras possuem diferenciação em relação à solubilidade, viscosidade, gelificação (potencial de retenção de água) e capacidade de incorporar substâncias moleculares ou minerais. A estrutura tridimensional da fibra e sua estrutura molecular básica podem ser modificadas na manipulação industrial. A solubilidade da fibra caracteriza-se pela estrutura molecular, tamanho da cadeia e composição da partícula, e relaciona-se de forma indireta com a viscosidade. De forma análoga, a retenção de água, propriedade incrementada nas pequenas partículas, possui relação indireta com a incorporação de minerais e substâncias.

4.1. Conteúdo de fibra alimentar

Um parâmetro de grande importância é o conteúdo de fibra total do material, que segundo Larrauri (1999) deve estar acima de 50% para produto comercial. Na Tabela 1

observa-se algumas referências de valores para conteúdo de fibra solúvel, insolúvel e total de variedades de laranja e maracujá. A variação entre os valores se deve ao método de determinação, variedade, processamento e maturação da fruta.

Grigelmo-Miguel e Martín-Belloso (1999b) compararam o conteúdo de fibra total, solúvel e insolúvel e a capacidade de retenção de água de várias fontes de frutas e cereais e concluíram que fibras originadas de frutas e hortaliças possuem melhor relação conteúdo de fibra insolúvel: solúvel do que em cereais e ressaltam que este balanço é importante para as propriedades funcionais fisiológicas, isto é, efeitos de benefício à saúde.

Tabela 1. Conteúdo de fibra alimentar, g de fibra/g de matéria seca, para variedades de laranja e maracujá.

<i>Produto</i>	<i>Fibra total</i>	<i>Fibra solúvel</i>	<i>Fibra insolúvel</i>	Fonte
Laranja	65,6	-	-	BORROTO; LARRAURI; CRIBEIRO, 1995
Laranja	57,0	9,4	47,6	CHAU; HUANG, 2003
Lar. cv. Marsh blanca	65,6	-	-	FERNÁNDEZ et al., 1993
Lar. cv. Navel	35,4	12,6	22,8	GRIGELMO-MIGUEL; MARTIN-BELLOSO, 1999a
Lar. cv. Salustiana	35,9	13,0	22,9	GRIGELMO-MIGUEL; MARTIN-BELLOSO, 1999a
Lar. cv. Valencia Late	36,9	11,3	25,5	GRIGELMO-MIGUEL; MARTIN-BELLOSO, 1999a
Casca de laranja	70,0	19,0	51,0	LARRAURI; BORROTO; CRESPO, 1997
Fibra laranja	37,8	13,6	24,2	GRIGELMO-MIGUEL; MARTIN-BELLOSO, 1999b
Polpa de laranja	74,9	20,06	54,8	CÉSPEDES, 1999
Vesículas de suco	76,0	22,0	54,0	McKEE; LATNER, 2000
Albedo e polpa	57,36	14,07	43,29	BOEKEL, 2002
Sementes de maracujá	64,8	64,1	0,73	CHAU; HUANG, 2004
Albedo maracujá	67,5	31,7	35,8	MATSUURA, 2005

Braddock e Gaumlich (1981) compararam a composição de fibra alimentar das frações de laranja (casca, membranas, vesícula de suco e sementes) de diferentes variedades. Chau e Huang (2004) e Matsuura (2005) determinaram a composição centesimal e as propriedades físico-químicas de sementes e albedo de maracujá,

respectivamente, para avaliar o potencial como fibra alimentar e concluíram que estes materiais possuem características químicas de boa qualidade para serem utilizadas como fibra alimentar.

4.2. *pH e acidez*

A medida de pH é importante para algumas determinações como a deterioração do alimento com crescimento de microorganismos, atividade enzimática, textura de geléias e gelatinas, retenção do sabor-odor de produtos de frutas, estabilidade de corantes artificiais em produtos de frutas, verificação do estudo de maturação de frutas e escolha da embalagem (CECCHI, 2003).

A acidez total (fixa e volátil) em alimentos é resultante dos ácidos orgânicos do próprio alimento, das adições intencionais durante o processamento e daqueles resultantes de alterações químicas do produto. Portanto, a determinação da acidez total pode fornecer dados valiosos no estudo do processamento e do estado de conservação do alimento (CARVALHO et al., 1990).

4.3. *Umidade*

Segundo Cecchi (2003), a determinação de umidade é uma das medidas mais importantes utilizadas na análise de alimentos e está relacionada com sua estabilidade, qualidade e composição, podendo afetar a estocagem, embalagem e processamento.

Larrauri (1999) descreve que uma das principais características de fibra como produto comercializável é ter conteúdo de umidade abaixo de 9%.

4.4. *Atividade de água*

A água é o constituinte em maior quantidade presente em alimentos. Sua influência na palatabilidade, digestibilidade, estrutura e manuseio do material é considerável. Praticamente todos os processos deteriorativos que ocorrem nos alimentos são influenciados pela sua concentração e mobilidade. A intensidade e a taxa de

deterioração dos alimentos podem ser caracterizadas pela atividade de água (a_w), que é expressa como a relação entre a pressão de vapor da água no alimento (p_f) e a pressão de vapor (p_o) da água pura na mesma temperatura (WOLF; SPIESS; JUNG, 1985).

O efeito da variação da a_w no alimento não está relacionada apenas com o crescimento microbiano ou com a deterioração química, mas também com a deterioração de sua consistência, o que pode tornar os alimentos impróprios para o consumo ou diminuir sua aceitabilidade. Além disso, o aumento da a_w acima de limites críticos pode ter como consequência um rápido crescimento de microrganismos, que por sua vez, obriga o uso de conservantes químicos para evitar a deterioração do material (BOBBIO; BOBBIO, 1992).

Lario e colaboradores (2004) determinaram a atividade de água da fibra de limão lavada e não lavada, encontraram valores de 0,13 e 0,21, respectivamente.

4.5. *Propriedades funcionais tecnológicas*

Robertson e colaboradores (2000) ressaltam que o PROFIBRE (*European Symposium on Functional Properties of Non-Digestible Carbohydrates*) esclareceu alguns conceitos e metodologias para as fibras, entre elas, as propriedades de hidratação que foram separadas em volume de intumescimento (VI), definido como o volume ocupado por um peso conhecido de fibra; a capacidade de retenção de água, como a quantidade de água retida em uma quantidade de fibra conhecida. Niba e colaboradores (2001) apresentam a definição de índice de absorção de água (IAA) como sendo o peso da amostra hidratada por peso da amostra seca.

Informações sobre as características químicas, físicas, microbiológicas, organolépticas e tecnológicas de fibra alimentar de *citrus*, na forma de partícula, em diferentes índices de maturação, variedades, teores de umidade, e outras foram estudadas por Amado (1994); Aleson-Carbonell e colaboradores (2003); Borroto, Larrauri e Cribeiro. (1995); Fernández e colaboradores (1993); Fernández-Ginés e colaboradores (2003); Grigelmo-Miguel e Martín-Belloso (1999 a, b); Lario e colaboradores (2004); Larrauri,

Borroto e Crespo (1997). Alguns valores para as propriedades tecnológicas de fibra determinadas por diversos pesquisadores são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de absorção de água (IAA) e óleo (IAO) para fibras de diferentes variedades de laranja e maracujá.

	<i>IAA</i> (g H ₂ O/g fibra)	<i>IAO</i> (g óleo/g fibra)	<i>Fonte</i>
Laranja	>12	-	GRIGELMO-MIGUEL; MARTÍN-BELLOSO, 1999b
Lar. cv. Salustiana	10,32	1,22	GRIGELMO-MIGUEL; MARTÍN-BELLOSO, 1999a
Lar. cv. Novel	10,02	0,86	GRIGELMO-MIGUEL; MARTÍN-BELLOSO, 1999a
Lar. cv.Valencia	7,30	1,27	GRIGELMO-MIGUEL; MARTÍN-BELLOSO, 1999a
Lar. extrusada	16,5-23,0	2,75-31,1	CÈSPEDES, 1999
Lar. sem extrusar	16,0	37,9	CÈSPEDES, 1999
Fibra laranja	12,4	-	GRIGELMO-MIGUEL; MARTÍN-BELLOSO, 1999a
Grapefruit	7,77		FERNÁNDEZ et al., 1993
Citrus	10,66		ROBERTSON et al., 2000
Citrus husk	3,60	-	LARRAURI et al., 1994
Albedo de maracujá	16,2	2,5	MATSUURA, 2005

Os polissacarídeos da parede celular possuem capacidade limitada de absorver água. Valores típicos de absorção estão em torno de 10 a 15%. A expressão destas propriedades em alimentos depende do tamanho da partícula e velocidade de hidratação da parede celular e, conseqüentemente, define a capacidade de formar géis e soluções viscosas (BURKITT; TROWELL; HEATON, 1985).

5. Características microestruturais de partículas

5.1. Tecnologia de partícula

A caracterização de materiais que se apresentam na forma de particulado sólido é de extrema importância no processamento industrial. Muitos são os ramos industriais que

manipulam materiais particulados, como o farmacêutico, cosmético, tintas e corantes, alimentos, metalúrgica, petroquímica, construção civil e outros. O comportamento mecânico dos materiais particulados é governado principalmente pelas características físicas das partículas. Portanto, para uma boa compreensão destes sistemas de partículas faz-se necessário o conhecimento das propriedades físicas e morfológicas. A caracterização de componentes é o primeiro passo na formulação e desenvolvimento de alimentos. Neste caso, é importante lembrar que os modelos de sólido contínuo não se aplicam, sendo necessário estabelecer algumas propriedades (consagradas pelo uso comum) que, na verdade, são mais parâmetros efetivos e que, em geral, são definidas pela estrutura teórica da Termodinâmica.

As propriedades físicas mais significativas são: tamanho e sua distribuição, porosidade da partícula e do sistema, área superficial específica, densidade real e *bulk* e umidade, que são úteis para adequar o manuseio, estocagem e secagem, como também, para determinar o projeto total do sistema de processamento. Obviamente todos os atributos relacionados a estas propriedades não podem ser atingidos sem a aplicação de métodos e equipamentos de análise. Atualmente, existem diversos equipamentos analíticos que realizam medidas quantitativas e com precisão adequada destas características (LOWELL; SHIELDS, 1991).

5.1.1. Granulometria

A granulometria expressa uma distribuição relativa de tamanho de partículas de materiais que se apresentam na forma de pó ou grânulos. Descrições aproximadas de tamanho de partícula em matérias-primas é essencial para suprir formulações e manufaturas devido ao efeito das condições de processo e eficiência nutricional. Vários métodos são utilizados, no entanto, o mais comum para determinar a distribuição de tamanho de partícula é o método de peneiramento (LARRAURI, 1999).

O tamanho dos fragmentos celulares das fibras alimentares depende primeiramente da origem e do processamento que sofreu e determina a área superficial da parede celular diretamente acessível as reações nos processamentos ou no trato digestivo.

Em partículas muito finas a estrutura celular pode ser completamente rompida (BURKITT; TROWELL; HEATON, 1985).

Segundo Larrauri (1999), a distribuição de tamanho de partícula entre 0,43 e 0,15 mm é ideal para o comércio de fibra alimentar na forma de particulado.

5.1.2. Densidade

A densidade das partículas e pós é uma propriedade física de similar importância na distribuição de tamanho da amostra. Apesar da densidade ser definida como o quociente entre massa e volume do material, para partículas esta propriedade não corresponde, necessariamente, a de um sólido particulado. Isto ocorre devido às partículas incluírem, ocasionalmente, poros internos abertos e fechados. Outro fator a se considerar em uma massa de sólidos é o espaço interpartículas. Esta propriedade pode ser definida como densidade real ou da matriz sólida (ρ_s), densidade aparente (ρ_p) densidade *bulk* (ρ_b) e outras (KOUSAKA; ENDO, 1997; KEEY, 1992; WEBB; ORR, 1997; WEBB, 2001 a).

A determinação da densidade das partículas consiste na medida da massa e volume destas. A massa pode ser facilmente determinada em uma balança analítica. Por outro lado, a determinação do volume das partículas é uma medida difícil e trabalhosa de se obter. A dificuldade de se determinar o volume de um material está relacionada com a forma das partículas, que apresentam formas regulares não apresentam maiores problemas quanto à medida volumétrica. A dificuldade aumenta quando o material apresenta formas irregulares e se intensificada com a presença de poros, rachaduras, fendas e depressões na superfície das partículas (WEBB; ORR, 1997).

Os tipos de densidade citados na literatura estão baseados no volume considerado para uma amostra em questão. Portanto, para simplificar a compreensão destas diversas definições é importante conhecer os diversos tipos de volumes apresentados pela literatura técnica padrão. Neste trabalho seguiremos as definições apresentadas por Webb (2001a).

A maioria das partículas de produtos alimentícios apresenta uma faixa de valor de 1,4 a 1,5 g.cm⁻³ para a densidade real (PELEG, 1983). Este fato se deve aos principais

ingredientes dos alimentos apresentarem um valor aproximado para a densidade do sólido.

A densidade aparente é utilizada na especificação de embalagens, transporte e armazenamento. Esta depende de uma série de fatores como: densidade de seus componentes, geometria, tamanho de superfície e o método de análise (LEWIS, 1993). Esta propriedade depende das características estruturais típicas do material, do tamanho da partícula e de sua distribuição granulométrica.

As densidades real e efetiva da partícula são frequentemente determinadas através dos métodos de deslocamento de um fluido, tais como os de picnometria líquida ou gasosa, cuja escolha está relacionada com o tipo de material. Para sólidos não porosos, a picnometria líquida pode ser utilizada para se determinar a sua densidade real. Para os porosos, se utiliza a picnometria gasosa para determinação da sua densidade real, pois o líquido não consegue ocupar o volume dos pequenos capilares. No caso da partícula apresentar os poros fechados, a densidade determinada será aparente já que o fluido não consegue penetrar nestes (LOWELL; SHIELDS, 1991).

A utilização de gás ou de líquido vai depender da capacidade de penetração do fluido nos pequenos poros do material de estudo. Assim, o tamanho da molécula do fluido é um dos principais fatores na sua escolha, bem como, não apresentar qualquer interação com a amostra. Isto é, ser inerte e não tóxico. Sob o ponto de vista macroscópico, os gases são os mais empregados para determinação da densidade real das partículas e os líquidos para a determinação da densidade aparente e *bulk* dos sólidos. O método para se determinar a densidade dos sólidos por picnometria gasosa, geralmente, emprega gás Hélio devido ao seu comportamento ideal.

A preparação da amostra é uma etapa inicial importante. Esta deve estar completamente seca, livre de qualquer teor de umidade, vapores atmosféricos ou impurezas. Na amostra, podem surgir problemas devido a sua natureza físico-química como a absorção de umidade durante a manipulação (materiais microporosos), compressibilidade do material, sensibilidade térmica, permeação das pequenas moléculas do gás na cadeia estrutural de compostos com longas cadeias poliméricas, presença de compostos voláteis na constituição do material, pequena quantidade de material e outros.

Estes problemas podem ser superados através de adequações na manipulação do equipamento (controle da taxa de equilíbrio, número de purgas, utilização de outro gás e outros) como também, na seqüência de repetições das análises até se obter resultados constantes para os parâmetros arbitrados (WEBB; ORR, 1997; WEBB, 2001).

O equipamento apresenta duas câmaras: uma para a amostra e outra de expansão do gás, ambas de volume conhecido (Figura 5). O valor da pressão do gás no interior das câmaras, antes e depois da expansão, é transformado em volume através da lei dos gases ideais. A relação entre os valores dos volumes da câmara de amostra vazia e da câmara de amostra com a esfera de volume conhecido resulta na determinação do volume da câmara de amostra e da câmara de expansão à temperatura constante.

O procedimento inicia-se com a realização das purgas, que consiste na pressurização da câmara de amostra à pressão desejada seguida de uma rápida depressurização da mesma, cujo objetivo é o arraste de gases e impurezas presentes na amostra seca. O número de purgas é arbitrado pelo operador, é uma etapa preliminar à qualquer determinação feita no picnômetro a gás, tanto para a calibração como para os ensaios com a amostra (WEBB; ORR, 1997).

A calibração do picnômetro a gás Hélio consiste em determinar o volume da câmara através de uma amostra com volume conhecido. O equipamento opera pela variação de pressão no interior da câmara de amostra devido ao deslocamento do gás pela amostra sólida (WEBB, 2001a). Lowell e Shields (1991) e Webb e Orr (1997) descrevem com detalhes o funcionamento do picnômetro a gás.

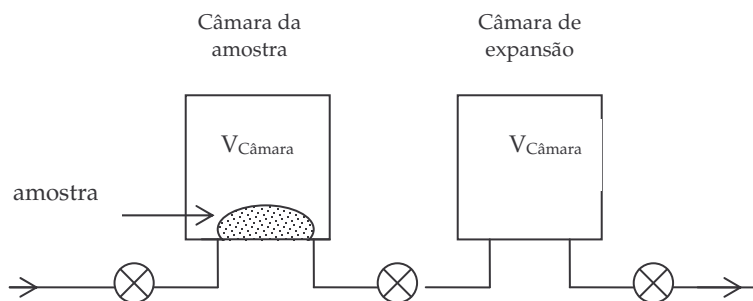


Figura 5. Desenho esquemático do picnômetro automático a gás Hélio.

Fonte: WEBB; ORR (1997)

A determinação do volume desconhecido da amostra é realizada utilizando-se a lei dos gases ideais, considerando a temperatura (T) e o número de moléculas do gás (n) constantes no decorrer do experimento.

5.2. *Características de textura*

Pode-se definir a textura de um sólido pelas suas características superficiais e morfologia interna, numa escala microscópica ou como geometria detalhada dos espaços vazios numa partícula do sólido, a partir dos espaços intergranulares dos aglomerados até a distribuição do tamanho de poros no seu último nível de resolução. Outra maneira, é pela geometria das partículas e sua superfície externa até a forma dos poros e a fração de sua superfície interna acessível (IUPAC).

Alguns materiais porosos são consolidados, se apresentam como corpos macroscópicos relativamente rígidos, cujas dimensões excedem aquelas dos poros por muitas ordens de magnitude e podem ser chamados de aglomerados. Outros são não consolidados, sendo não rígidos, com partículas individuais mais ou menos empacotadas. Estes podem ser chamados de agregados e suas partículas podem ser não porosas e envolvidas por uma rede de espaços vazios, por exemplo, a areia. Em outros casos, as partículas podem ser significativamente porosas, sendo então, necessário distinguir entre espaços vazios internos, intrapartículas e espaços interpartículas. Em geral, espaços vazios internos serão menores em tamanho e volume total do que os espaços vazios entre partículas, apesar disto, eles terão uma contribuição dominante na área superficial do sólido.

A descrição de um sólido poroso, isto é, que possui cavidades, canais e interstícios, envolve, principalmente, a definição de seus parâmetros texturais. Dentre eles, volume de poro (V_p), volume aparente (V), diâmetro de poros (d_p), distribuição de tamanho de poro, área superficial específica, S , porosidade, ε , que são descritos em Rouqueirol, Rouqueirol e Sing (1999) e Webb (2001a) e serão adotados neste trabalho.

Os métodos de caracterização de materiais porosos baseiam-se principalmente na determinação da área superficial e na determinação do tamanho de poros. Geralmente,

utiliza-se a combinação de dois ou mais métodos para uma avaliação mais completa. Entre estes, pode-se citar: picnometria, métodos calorimétricos, porosimetria de mercúrio, adsorção de gases, espalhamento de raio-X e espalhamento de nêutrons em baixos ângulos.

5.2.1. Isotermas de sorção

O fenômeno de adsorção ocorre pelo contato de um gás ou vapor com a superfície de um sólido. O equilíbrio termodinâmico entre o gás e a superfície do material é alcançado pelo acúmulo de moléculas do gás (adsorbato) na superfície do sólido (adsorvente). Como resultado da adsorção, forma-se uma camada do adsorbato na superfície do adsorvente. O processo de adsorção continua até que a camada adsorvida entre em equilíbrio termodinâmico com o gás (DULLIEN, 1981).

A adsorção pode ser classificada em física (fisissorção), quando envolve forças intermoleculares (van der Waals, interações de London, ligações de hidrogênio, etc) e química (quimissorção) envolvendo a formação de ligações químicas entre o sólido e a substância adsorvida.

O método de adsorção gasosa fornece informações sobre a morfologia da superfície de amostras porosas. A isoterma de adsorção é assim uma relação entre a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio (ou pressão relativa) em uma temperatura conhecida e constante. Se contrariamente, a pressão absoluta (P), for mantida constante, então o equilíbrio será descrito pela isóbara de adsorção e, em casos que, o volume de gás é mantido constante denomina-se isocórica (LOWELL; SHIELDS, 1991). Na literatura, existem centenas de isotermas de adsorção, medidas para uma variedade de sólidos, que podem ser convenientemente agrupadas em cinco classes (Figura 6), as quais foram propostas por Brunauer, Deming, Deming e Teller (1940). A sexta classe de isoterma foi incluído mais tarde por Hill e Halsey, segundo Greg e Sing (1982), que fazem uma breve descrição de cada tipo.

As isotermas do tipo I (Figura 6 a) mostram um rápido aumento de gás adsorvido à medida que se aumenta a pressão, até um valor limite. Essa isoterma é conhecida como isoterma de Langmuir e é obtida quando a adsorção forma apenas uma

monocamada. Este é um tipo considerado reversível, isto é, o processo de adsorção coincide com o processo de dessorção. A adsorção máxima é governada pelo volume de poros acessíveis. Isotermas de adsorção química se aproximam desse comportamento.

As isotermas do tipo II (Figura 6 b) são características de materiais não porosos ou macroporosos. Se o ponto de inflexão da isoterma de adsorção é bem nítido, pode-se obter o valor do ponto *B* no início da parte linear, o qual fornece a capacidade da monocamada, isto é, a quantidade de adsorbato necessária para cobrir a superfície com uma monocamada completa. O ponto *B* de uma isoterma de adsorção é o ponto da isoterma, obtida experimentalmente, é a extrapolação da fase linear, na ordenada e que fornece a capacidade da monocamada (a_m), isto é, este ponto indica o término da formação de uma monocamada completa de adsorbato sobre o adsorvente. A Figura 6 da isoterma II, mostra o ponto *B'*, que representa o segundo ponto de inclinação da reta.

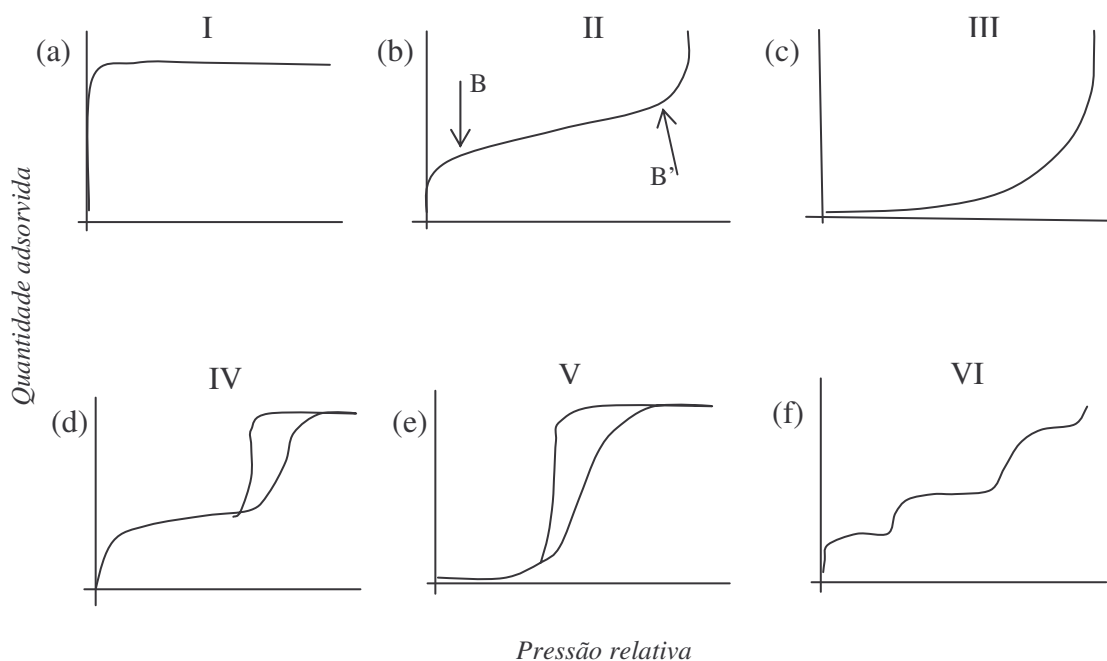


Figura 6. Tipos de isotermas de adsorção.

As isotermas do tipo III (Figura 6 c) originam-se sob condições onde as moléculas de gás têm maior afinidade umas pelas outras do que pela superfície do sólido, condições

em que a análise de área superficial e porosidade não tem sentido. Este não é um tipo comum, mas é exemplificado pela adsorção de bromo gasoso em sílica.

As isotermas do tipo IV (Figura 6 d) são obtidas com sólidos mesoporoso. O *loop* de histerese está associado com o processo secundário de condensação capilar, que resulta no preenchimento completo dos mesoporos em P/P_0 próximo a 1. Nos casos mais simples, a parte inicial da curva segue o mesmo perfil que aquele do tipo II. Se o ponto *B* está bem definido, é possível obter-se a capacidade da monocamada. Esta isoterma do tipo IV é obtida com muitos catalizadores industriais, tais como os óxidos.

As isotermas do tipo V (Figura 6 e) são incomuns e podem aparecer com materiais mesoporosos. Elas estão relacionadas às isotermas do tipo III em que a interação adsorvente-adsorbato é fraca. Mas o preenchimento dos poros também ocorre, levando o valor limite de adsorção para altos valores de P/P_0 . A adsorção de hexano ou heptano sobre alguns tipos de sílica apresenta esta isoterma, cuja interpretação é bastante difícil.

As isotermas do tipo VI (Figura 6 f) são uma variante do tipo II e estão associadas à adsorção sobre superfícies sólidas uniformes; cada altura de cada degrau corresponde à formação de uma monocamada completa. Este tipo é exemplificado pela adsorção de criptônio sobre filmes metálicos.

Quando os parâmetros de interesse são área superficial e estrutura de poros, a primeira medida é a obtenção da isoterma de adsorção ou dessorção que de maneira relativamente simples, é a medida do número de moléculas de gás (ou volume) tomado ou liberado. Esta quantidade de gás adsorvido (n^a) por unidade de massa de adsorvente é dependente da pressão de equilíbrio (P_{eq}), da temperatura (T) e da natureza do sistema gás-sólido.

Na adsorção de nitrogênio, temos uma adsorção do tipo gás-sólido que ocorre quando um sólido é exposto a um gás em um espaço fechado, sob uma pressão definida, o sólido começa a adsorver este gás. O processo se manifesta por uma redução gradual na pressão e por um aumento na massa do sólido (GREG; SING, 1982). Após um certo tempo, a pressão torna-se constante em um dado valor de P_{eq} . A quantidade de gás adsorvida corresponde à fração de gás efetivamente retirada da fase gasosa pela superfície do sólido,

e esta pode ser calculada a partir da lei dos gases ideais se o volume do espaço fechado são conhecidos e a temperatura é constante.

Realizou-se inúmeras tentativas para desenvolver expressões matemáticas a partir dos mecanismos de adsorção propostos, e que se adaptassem às diferentes isotermas obtidas experimentalmente (OSCIK, 1982). As duas equações de isotermas usadas com mais frequência são aquelas devidas à Langmuir e Brunauer, Emmett e Teller (BET) (OSCIK, 1982; GREG; SING, 1982).

5.2.1.1. A equação de Langmuir

A interpretação de Langmuir baseou-se na cinética do processo de adsorção que, usando a teoria dos gases ideais, deduziu uma equação que se aplica a uma única camada adsorvida, supondo implicitamente que: (i) as moléculas são adsorvidas e permanecem na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados; (ii) cada sítio acomoda uma única molécula de gás; (iii) a energia da molécula é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos.

Langmuir visualizou o equilíbrio dinâmico entre as moléculas de adsorbato da fase gasosa à pressão P , e aquelas adsorvidas na camada superficial, sendo f a fração da superfície recoberta:

$$v_a = K_a (1 - f)P \quad [1]$$

A velocidade de adsorção (v_a) é proporcional ao número de moléculas que se chocam com a superfície, isto é, a velocidade de adsorção é proporcional à pressão. A velocidade de dessorção (v_d) é igual ao número de moléculas que deixam a superfície por unidade de tempo. São moléculas que, devido à redistribuição de energia que se opera continuamente, podem se liberar da superfície. Portanto, a velocidade de dessorção é proporcional à superfície coberta pelo adsorbato.

$$v_a = K_d f \quad [2]$$

Quando as duas velocidades se igualam, existe um estado de equilíbrio representado por:

$$K_d = K_a (1 - f)P \quad [3]$$

As equações de Langmuir podem ser deduzidas:

$$\frac{f}{P} (1 - f) = \frac{K_d}{K_a} = K \quad [4]$$

onde K é o coeficiente de adsorção na temperatura considerada.

Por uma questão de comodidade, é conveniente igualar a quantidade f a (a/a_m) , onde a denota a quantidade total de substância adsorvida e a_m , é a quantidade correspondente à cobertura completa da superfície por uma monocamada, isto é, a capacidade da monocamada.

Após inúmeras considerações, a expressão de Langmuir pode ser escrita como descrito em Webb e Orr (1997):

$$\frac{P}{a} = \frac{1}{a_m} K + \frac{1}{a_m} P \quad [5]$$

Um gráfico de P/a versus P permite o cálculo de a_m e da constante K.

Para determinar a área superficial de Langmuir ($S_{Langmuir}$), o valor da capacidade da monocamada (a_m) permite o cálculo da área superficial ocupada por uma molécula de adsorbato (V_m), na monocamada for conhecido por:

$$S_{Langmuir} = a_m.V_m.N \quad [6]$$

onde N é a constante de Avogrado

A isoterma de adsorção de Langmuir tem uma forma simples e é baseada num modelo físico igualmente simples, mas produz dados razoáveis, principalmente nas regiões de baixas pressões. Entretanto, muitos trabalhos revelaram várias discrepâncias nos resultados de Langmuir, devido à ocorrência de adsorção multicamada com a redução de temperatura e heterogeneidade de superfície (OSCIK, 1982).

5.2.1.2. A equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

Em 1938, estendeu-se a teoria cinética de Langmuir para adsorção multicamada. A teoria de BET assumiu que as moléculas superiores, adsorvidas em conjunto, estão em equilíbrio dinâmico com o vapor. Isto significa que, onde a superfície está coberta com apenas uma camada de adsorbato em equilíbrio, existe vapor entre estas camadas, e onde duas camadas são adsorvidas, a camada superior está em equilíbrio com o vapor e assim por diante. Desde que o equilíbrio seja dinâmico, a superfície coberta por uma, duas ou mais camadas pode variar, mais o número de moléculas em cada camada permanece constante (JUSZCZAK; FORTUNA; WODNICKA, 2002).

Em sua forma original, a teoria BET é uma extensão do modelo cinético de Langmuir para a adsorção em multicamadas (ERTL; KNÖZING; WEITKAMP, 1997). Foi postulado que, sob as condições do estado estacionário de equilíbrio dinâmico, a taxa de adsorção em cada camada é igual à taxa de evaporação da mesma camada (GREG; SING, 1982; BRUNAUER, EMMETT E TELLER, 1938).

Foi assumido que as moléculas da primeira camada estão localizadas em sítios equivalentes e que estas moléculas agem como sítios para a segunda camada. Este arranjo é estendido para as multicamadas e interações laterais adsorbato-adsorbato não são consideradas. Para se obter uma isoterma o mais simples possível, foram feitas as seguintes considerações: as condições de adsorção das demais camadas são iguais da

primeira, em todas as camadas, exceto a primeira, a energia de adsorção é igual a energia de condensação, quando $P=P_o$, a multicamada tem espessura infinita.

Fazendo tais considerações, Brunauer, Emmett e Teller (1938) foram hábeis ao simplificar o somatório das quantidades adsorvidas em todas as camadas e chegar em sua primeira e mais útil forma de equação:

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_o} \right) \quad [7]$$

De acordo com a teoria de BET, o parâmetro C estaria relacionado à energia da primeira camada de adsorção, mas é hoje aceito que o valor deste parâmetro simplesmente dá uma indicação da forma da isoterma e a ordem de magnitude da interação adsorvente-adsorbato (ROUQUEIROL; ROUQUEIROL; SING, 1999).

Uma derivação alternativa e mais elegante da equação de BET é dada pelo tratamento mecânico estatístico (ROUQUEIROL, ROUQUEIROL; SING, 1999; GREG; SING, 1982). Assim, evita-se o modelo cinético e obtém-se uma análise mais geral do modelo BET, além de uma interpretação mais clara de C . Por exemplo, é assumido que todos os sítios da superfície são idênticos e que a probabilidade de ocupação é independente do grau de cobertura da superfície.

É evidente que a equação BET exige uma relação linear entre $P/V_a(P_o - P)$ e P/P_o . De acordo com a mesma, os valores de V_m e C podem ser obtidos a partir da inclinação e do intercessão da reta BET (GREG; SING, 1982).

Na prática, a faixa de linearidade é sempre restrita a uma parte limitada da isoterma (GREG; SING, 1982; ROUQUEIROL; ROUQUEIROL; SING, 1999). A linearidade é raramente encontrada fora da faixa P/P_o de 0,05 a 0,30, que é a região onde se atinge a capacidade da monocamada e, em alguns sistemas, por exemplo, a adsorção de argônio ou nitrogênio a temperatura de -196,15°C sobre carvões grafitinizados não porosos, o limite superior não ultrapassa $P/P_o = 0,10$. Outros sistemas de adsorção parecem fornecer uma região linear maior, mas é apenas na região da capacidade da monocamada, que a curva BET produz resultados confiáveis (ERTL; KNÖZING; WEITKAMP, 1997).

Medidas de adsorção física são amplamente usadas para determinar a área superficial, distribuição de tamanho de poros de diferentes materiais sólidos, tais como: adsorventes industriais, catalizadores, pigmentos, cerâmicas e materiais de construção. Nos últimos anos, esta técnica tem sido empregada para materiais biológicos, especialmente, para alimentos particulados como os amidos.

5.2.2. Área superficial

Uma das características mais importantes de partículas sólidas é a área superficial, esta é usualmente expressa como área superficial específica que corresponde à área de superfície intersticial de espaços vazios (ou poros), tanto por unidade de massa, $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, como unidade de volume do material poroso. A área superficial é importante, quando afeta os processos que envolvem os fenômenos de transferência como transporte, fluidização, secagem, etc. Portanto, é importante conhecer a área superficial de alimentos que contenham particulados, para o projeto de equipamentos e processos.

A faixa de área superficial específica pode apresentar grandes variações em virtude da forma, tamanho da partícula e também de sua porosidade. Pode ser usada como medida da atividade da superfície de vários materiais, sendo compreendida como a superfície externa ao gás ou líquido molecular. É limitada pela superfície externa do corpo sólido e pela superfície interna produzida pela sua porosidade. A área superficial específica é inversamente proporcional ao diâmetro médio do poro. Isto é, uma grande superfície específica indica a presença de pequenos poros, enquanto pequenos valores são característicos de materiais macroporosos de corpos não porosos (SVAROVSKY, 1987; LOWELL; SHIELDS, 1991).

Basicamente, as técnicas de adsorção de gases consistem na determinação da quantidade de adsorbato necessária para formar uma camada monomolecular (monocamada) sobre a superfície a ser medida. Utiliza-se, geralmente, para este fim, isotermas desenvolvidas por BET (Brunauer, Emmet e Teller, 1938). A partir da equação desta isoterma o número de moléculas (n_m^a), necessárias para formar uma monocamada pode ser avaliado e, como a área ocupada pela molécula e sua área de secção transversal, V_m é conhecida (ou estimada), pode-se então calcular a área específica do material. Assim:

$$S_{(BET)} = n_m^a . N . V_m \quad [8]$$

onde N é constante de Avogrado

5.2.3. Porosidade

Um meio poroso é uma complicada rede formada por uma matriz sólida e espaços vazios com canais que tem formas irregulares das suas secções transversais e longitudinais. Estes canais podem estar interconectados e proporcionar o escoamento de fluidos através do meio. Os segmentos individuais desta rede são comumente identificados pelas suas proporções de tamanho e largura e chamados de poros. Estes muitas vezes estão interconectados por estrangulamentos. A estrutura porosa de um certo meio caracteriza suas propriedades físicas, tais como a sua permeabilidade, resistividade, dispersão convectiva e outras. Esta complicada rede porosa formada pela matriz sólida, com aberturas de diferentes diâmetros, pode ser modelada por diversas formas físico-matemáticas.

Existem muitos tipos de modelos diferentes dependentes dos procedimentos utilizados e das características consideradas no meio poroso. Estudos pioneiros da estrutura do meio poroso como rede foram obtidos através do deslocamento de fluidos imiscíveis. Estes modelos consideram que o sistema poroso tem dois tipos de vazios ou poros. Os vazios maiores (poros) estão conectados a outros menores (tubos ou capilares), os quais podem apresentar formas circulares, elípticas ou quadradas e uma distribuição de tamanho aleatória. Esta rede regular também apresenta uma única coordenada espacial (z) na qual o número de canais converge de um poro a outro. Vários tipos de redes porosas têm sido usados como modelo de meios porosos. Estas diferem principalmente quanto ao tamanho dos capilares, forma da seção transversal e conectividade dos mesmos (GRATTONI; DAWE, 1981).

Pode-se observar na Figura 7, os tipos de poros encontrados em material poroso. Uma primeira categoria de poros são aqueles totalmente isolados de sua vizinhança, como na região a, os quais são descritos como poros fechados. Eles influenciam as propriedades macroscópicas como densidade, força mecânica e condutividade térmica, mas são inativos

nos processos de adsorção de gases e fluxo de fluidos. Por outro lado, poros que têm comunicação com a superfície externa do corpo, como **b**, **c**, **d** e **e**, são descritos como poros abertos. Alguns podem ser abertos em apenas uma extremidade como **b**, sendo chamados de cegos. Outros podem ser abertos em ambas às extremidades como em **e** os poros também podem ser classificados de acordo com sua forma: cilíndricos, garrafa, funil ou fenda.

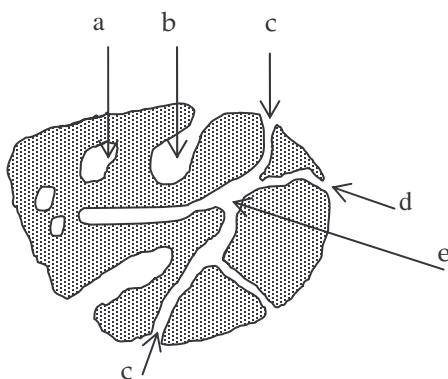


Figura 7. Secção transversal de um sólido.

A classificação aplicada para diâmetro de poro, distingue: (i) microporo como poros que são preenchidos com adsorbato durante o processo de adsorção, e possuem diâmetro menores que 2 nm; (ii) mesoporo são superfícies que ocorre adsorção monomolecular e polimolecular e onde a condensação capilar é possível, com diâmetro entre 2 e 50 nm, (iii) e os chamados macroporos, onde a substância adsorvida é transportada da superfície granular para o poro de diâmetro pequeno, com diâmetro maior do que 50 nm, IUPAC (apud ALLEN, 1997; JUSZCZAK, FORTUNA; WODNICKA, 2002; WEBB, 2001b).

A adsorção de gás e a porosimetria por intrusão de mercúrio são os principais métodos para determinar o diâmetro de poro. No entanto, a maioria dos modelos e equações matemáticas desenvolvidas assumem que os poros são cilíndricos e apresentam seção transversal constante.

O volume de poro (V_p), usado na relação de porosidade pode ser somente a fração de poros abertos (porosidade aberta) ou aquela dos poros fechados (porosidade fechada). A porosidade total é obtida quando ambas porosidades são considerados.

5.2.3.1. Estimativa de mesoporos por isotermas de adsorção

O método de adsorção de gás também permite uma avaliação da porosidade do material. Por definição, poros são interstícios contínuos e interconectados, ou cada um dos espaços abertos entre partículas. O tamanho limite de poro não é precisamente definido, sendo extremamente arbitrário, dependendo do método usado para analisar sua estrutura, forma e tipo de processo submetido (JUSZCZAK; FORTUNA; WODNICKA, 2002). A porosidade de um material particulado caracteriza-se pela quantidade de espaços vazios existentes no seu volume total, sendo a razão do volume de poro e o volume granular do material. A distribuição do volume de poros em função do diâmetro dos poros mostra de que modo o grupo de poros contribui para a porosidade total do sistema.

As medidas de diâmetro e de volume de poros, por adsorção de nitrogênio, são realizadas a partir das pressões relativas correspondentes que aparecem nas curvas de adsorção ou dessorção para sólidos porosos, e que correspondem respectivamente à condensação e evaporação de líquidos nos poros. Estes limites são de certa forma arbitrários e foram estabelecidos em relação à adsorção de nitrogênio em seu ponto de ebulição normal.

O método Barret, Joyner e Hallenda (BJH)

Diferentes procedimentos computacionais foram propostos para se obter a curva de distribuição de mesoporos a partir da adsorção de nitrogênio e estão relacionados ao método BJH, que esta baseado na equação de Kelvin.

Considerações à equação de Kelvin

Esta equação relaciona a curvatura do menisco em um poro cilíndrico à pressão relativa na qual a condensação ocorre. É comumente escrita da seguinte maneira:

$$\ln\left(\frac{p^*}{p}\right) = -\left(\frac{2\gamma \cos \theta}{RT r_m}\right) \quad [9]$$

onde P^* é a pressão crítica de condensação; γ é a tensão superficial do líquido; V é o volume molar do adsorvivo condensado; θ é o ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada; r_m é o raio médio de curvatura do menisco líquido; P^*/P é a pressão relativa na qual a condensação ocorre; R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta. Estas propriedades podem ser visualizadas na Figura 8, onde: r_p é o raio interno do poro, e é a espessura da camada adsorvida e r_k o raio interno para um poro cilíndrico com um menisco semi-esférico, θ é seu ângulo de contato.

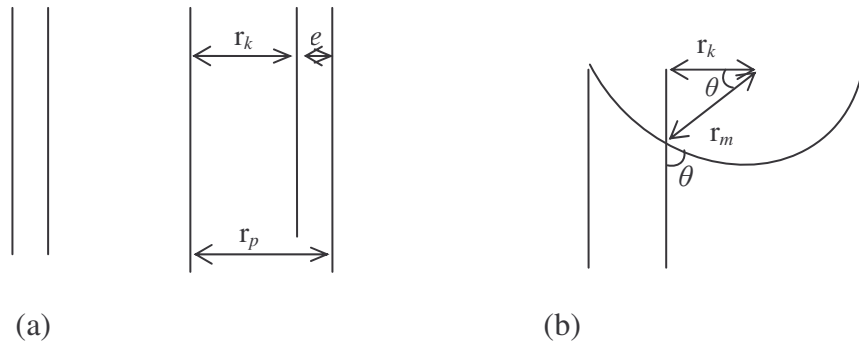


Figura 8. Representação de um poro cilíndrico (a) e da curvatura do menisco (b).
FONTE: WEBB e ORR, 1997

A condensação capilar em mesoporos pode ser considerada como um processo secundário, uma vez que ela ocorre somente após uma camada de adsorbato de espessura (e) que se forma nas paredes dos poros. Assim, é necessário levar em consideração a espessura multicamada, em qualquer cálculo de raio ou largura de grupo de mesoporos. Portanto, para poros cilíndricos, o raio de poro r_p é dado por:

$$r_p = r_k + e \quad [10]$$

e, para os poros em forma de fenda, a largura d_p , é dada por:

$$d_p = r_k + 2e \quad [11]$$

Através de considerações geométricas, o raio r_k do poro cilíndrico é relacionada ao raio r_m pela equação: $r_k = r_m \cos \theta$ (Figura 8). Os valores de θ podem estar compreendidos entre 0 e 180°. Como estes valores são difíceis de serem medidos, assume-se que $\theta = 0$ e $\cos \theta = 1$. Portanto, o raio de curvatura do menisco (r_m) torna-se igual ao raio do cilindro interno (r_k). A aproximação de $\theta = 0$ é feita apenas quando o adsorbato é o gás nitrogênio.

A aplicabilidade da equação de Kelvin esteve em discussão por muito tempo (ERTL; KNÖZING; WETKAMP, 1997). Everett (1988) chamou a atenção para os princípios termodinâmicos básicos que estruturam a aplicação dos conceitos hidrostáticos na condensação capilar. A aplicabilidade da teoria do funcional de densidade também foi considerada. Entretanto, os limites da validade da equação de Kelvin ainda são especulativos. Esta pode ser considerada exata no limite de poros largos, mas sua precisão diminui a medida que a dimensão dos poros torna-se comparável a alguns diâmetros moleculares. Além disso, as curvas de espessura e são obtidas a partir de medidas de superfícies não porosas, e assim, tendem a subestimar a espessura do filme adsorvido sobre as paredes dos poros pequenos, onde as forças de adsorção são grandes.

É importante ressaltar que a aplicação deste modelo assume que: (i) a equação é aplicável somente aos mesoporos; (ii) a curvatura do menisco é controlada pela forma e tamanho do poro, (iii) os poros são rígidos e de forma uniforme; (iv) não existem poros bloqueados pelo adsorbato e (v) a adsorção nas paredes está de acordo com o sistema padrão. Com estas considerações sobre a equação de Kelvin, o método BJH considera as diferentes formas geométricas de poros e embora tenha sido elaborado para a adsorção, é atualmente aplicado tanto à isotermas de adsorção como a de dessorção. Em ambas situações, todos os poros são considerados cheios com o adsorbato. Tipicamente, isto é feito em P/P_0 igual a 0,995 de acordo com a regra Gurrutisch (MICROMERITICS, 1996). O modelo pode ser aplicado na faixa $0,42 < P/P_0 < 0,995$ da isoterma e não se aplica aos microporos.

Para melhor entendimento, é conveniente imaginar o ramo de dessorção da isoterma como uma série decrescente de iguais pressões relativas, por exemplo 0,95, 0,90, 0,85,... A quantidade de adsorbato gasoso perdida em cada passo, após a conversão em líquido, representa o volume esvaziado em cada passo. A espessura (e) da camada de adsorbato que resta na parede do poro pode ser calculada a partir de uma relação (eq. 2.17) como a de Broekhoff de Boer (WEBB; ORR, 1997).

$$e = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P_o}{P}\right)^{1/2}} \right] \quad [12]$$

A partir dos valores de volume de gás (V_a), e da pressão relativa (P/P_o), obtidos experimentalmente, e do diâmetro de poro calculado a partir da equação de Kelvin, podem-se construir as curvas de distribuição de tamanho de poro. Neste ponto, considerações sobre a forma do poro devem ser feitas para uma avaliação do volume e da área (WEBB; ORR, 1997; BARRET; JOYNER; HALLEND, 1951).

Os cálculos são complicados devido à da condensação capilar e espessura das multicamadas serem consideradas na mesma faixa de P/P_o ; isto leva a uma mudança progressiva nas dimensões da região interna do poro, na qual a condensação capilar ocorre. Uma complicação adicional é que a área exposta da multicamada muda à medida que a adsorção progride (GREG; SING, 1982).

A distribuição de tamanho de poro é usualmente apresentada na forma gráfica, $\Delta V_p / \Delta r_p$ versus r_p . Obviamente, a forma da curva de distribuição pode variar dependendo de qual ramo da isoterma foi adotado nos cálculos, isto é, a adsorção ou a dessorção. Esta informação deve ser especificada na apresentação dos dados.

Vários pesquisadores têm utilizado a adsorção de gases para determinar parâmetros físicos de superfície de materiais inorgânicos, porém para materiais orgânicos existem poucos estudos, dentre eles, Helman e Melvin (1950), que estudaram quatro tipos de amidos e encontraram área superficial entre 0,11 a 2,62 m².g⁻¹. Berlin e colaboradores

(1964) avaliaram o efeito de diferentes métodos de secagem nas propriedades físicas do leite em pó, entre elas a área superficial por adsorção de nitrogênio em baixa temperatura. O volume total de poros, volume de mesoporos e o diâmetro médio de poros, foram determinados para amido de cereais utilizando o método BET, por JUSZCZAK; FORTUNA; WODNICKA (2002).

5.2.3.2. Estimativa por porosimetria de mercúrio

O método de estimativa da porosimetria por intrusão de mercúrio é amplamente utilizado para a caracterização de um meio poroso e pós sob vários aspectos, é mais simples e rápida para obter o perfil poroso. O princípio está baseado no fato de que o mercúrio se comporta como um líquido não molhante para a maioria das substâncias. Consequentemente, ele não penetra nas aberturas e rachaduras destes materiais. Isto acontece somente se uma pressão for exercida sobre o mesmo. Assim, se uma amostra de um sólido poroso está no interior de um vaso fechado com uma haste (tipo um tubo capilar), evacuado e preenchido com mercúrio sob periódicos aumentos de pressão, o fluído penetra nos poros da matriz sólida à medida que o seu nível no capilar diminui. Se a diminuição do seu nível no capilar é registrada em dependência da pressão aplicada, uma curva porosimétrica é obtida indicando uma escala da quantidade de volume de mercúrio penetrado nos poros da amostra a uma determinada pressão (BRAKEL; MODRY; SVATA, 1981; BELL; VAN BRAKEL; HEERTJES, 1981).

A pressão, P , aplicada ao Mercúrio compensa a diferença de pressão sobre o menisco de Mercúrio observada no capilar. A relação é expressa pela equação 13 (BREKEL MODRY; SVATA, 1981; GOOD; MIKHAIL, 1981).

$$P = -\Delta P_C = \gamma_{LV} \left(\frac{1}{r_m} + \frac{1}{r_m^*} \right) \quad [13]$$

onde ΔP_C é a diferença de pressão sobre o menisco de Hg, γ_{LV} é a tensão superficial do mercúrio, r_m e r_m^* são os principais raios de curvatura do menisco entre as etapa .

Como os valores r_m e $\dot{r}_m$ não são usualmente conhecidos para a determinação do meio poroso, a Equação 13 pode ser descrita através da Equação 14.

$$P = \gamma_{LV} C_m \quad [14]$$

onde C_m é a curvatura do menisco.

Para o mercúrio, a tensão superficial de 485 mN/m é usualmente utilizada. A curvatura C é dependente do ângulo de contato e da geometria espacial dos poros. Para capilares cilíndricos a curvatura é obtida pela relação:

$$C_m = \frac{(2 \cos \theta)}{r} \quad [15]$$

onde θ é o ângulo de contato e r o raio do capilar.

Combinando as Equações 14 e 15 obtém-se a seguinte expressão:

$$P = \frac{(2 \gamma_{LV} \cos \theta)}{r} \quad [16]$$

Em caso de capilares cilíndricos com secção transversal não uniforme, a Equação 16 pode apresentar a forma da Equação 17, para o caso de poros convergentes (DULLIEN, 1981).

$$P = \frac{(2 \gamma_{LV} \cos \theta (\theta + \phi))}{r} \quad [17]$$

onde ϕ é a metade do ângulo do cone do estrangulamento do capilar.

A Equação 16 é comumente conhecida como equação de Washburn. Entretanto a maioria das matrizes porosas não apresentam poros cilíndricos. Porém esta equação é usada quase que universalmente para calcular a distribuição de tamanho de poros para os dados da porosimetria por intrusão de mercúrio. Algumas sugestões são citadas para minimizar este problema como o uso de raio de poro equivalente ou efetivo. Isto também

não é exatamente verdadeiro, pois a dependência da pressão aplicada (P) com o ângulo de contato (θ) não é uma relação linear. O princípio da porosimetria por intrusão de mercúrio está baseado no fato de que para muitos materiais, o ângulo de contato do Mercúrio é muito maior que 90° (não molhante). Para materiais que são umidificados pelo mercúrio, ou formam amálgamas com o mesmo, a porosimetria por intrusão de mercúrio pode ainda ser usada se a superfície do sólido está revestida por um polímero ou ácido esteárico (BRAKEL; MODRY; SVATA, 1981).

Considerações sobre ângulo de contato

A principal questão que influencia diretamente os resultados obtidos através da porosimetria por intrusão de Mercúrio é quanto ao valor usado para o ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido poroso. Adotando a equação de Washburn (capilares cilíndricos) o raio de curvatura do menisco (desprezando os efeitos gravitacionais) é $r/\cos \theta$. O ângulo de contato apresenta duas formas distintas: avanço e recuo. O ângulo de avanço (θ_a) é o ângulo observado quando uma frente de líquido está avançando, ocorre com a intrusão do mercúrio. Já o ângulo de recuo (θ_r) é observado quando esta frente está se retraindo, devido à extrusão do material dos capilares. O fenômeno da histerese é igual a $\theta_a - \theta_r$. O ângulo de avanço é maior que o de recuo devido à mudança na tensão superficial (γ_{sv}) quando existe energia livre na superfície sólido/vapor e, ou (γ_{sl}) quando energia livre na superfície sólido/líquido. Isto pode ser visto através da equação de Young (GOOD; MIKHAIL, 1981):

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} \quad [18]$$

onde para a tensão superficial (γ) tem-se a interface: sv – sólido/vapor, sl – sólido/líquido e lv – líquido/vapor.

A faixa de valores de $112 - 142^\circ$ para o ângulo de contato foi observada para o mercúrio em vários sólidos. No entanto, os valores entre 130 e 140° são encontrados mais freqüentemente nos trabalhos experimentais. Os ângulos de contato do mercúrio podem ser determinados através de gotas do material em placas planas, da penetração do

mercúrio em um furo cilíndrico feito na amostra e por métodos instrumentais comerciais, etc. O problema fundamental nestas determinações é que a superfície do sólido não é a mesma durante a penetração do mercúrio no corpo poroso. Muitos sólidos têm superfícies acidentadas. Estes acidentes superficiais (superfícies áspera) aumentam o valor do ângulo de contato efetivo para líquidos não molhantes. Se os poros também não apresentam uma seção transversal circular o ângulo de contato dependerá da curvatura dos microporos, devido à presença de uma linha de tensão (BRAKEL; MODRY; SVATA, 1981; GOOD; MIKHAIL, 1981).

Alguns cuidados e parâmetros de análise devem ser observados para se obter resultados que expressem a característica da matriz porosa da maneira mais correta, mais próxima da sua estrutura física real. Assim, é importante analisar os seguintes parâmetros (MOSCOU; LUB, 1981): a evacuação da amostra, taxa de equilíbrio, efeito da pureza do mercúrio e a compressibilidade dos sólidos. Para o cálculo de uma distribuição de tamanho de poro a pressão é convertida em tamanho de poro através da equação de Washburn e o decréscimo volumétrico do nível de mercúrio em volume de poro. Isto é possível devido o diâmetro da haste ser exatamente conhecido. Faz-se uma correção dos cálculos totais para a compressibilidade do mercúrio em relação às pressões aplicadas. A relação calculada entre o tamanho (raio ou diâmetro) e o volume dos poros é a distribuição de tamanho de poros, a qual pode ser representada graficamente como na Figura 9.

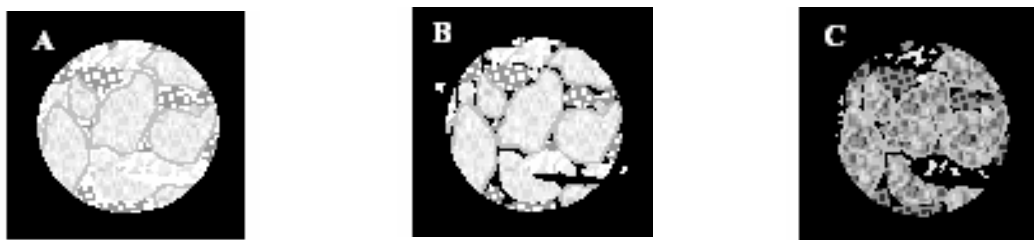


Figura 9. Representação da intrusão de mercúrio nos espaços porosos com o aumento de pressão. Fonte WEBB (2001b)

As Figura 9 e 10 traçam um perfil da intrusão de mercúrio durante a análise porosimétrica de um pó. Inicialmente, o Mercúrio forma uma camada que envolve a massa de partículas ou seu volume *bulk* (situação de baixa pressão). Com o constante incremento de pressão, o mercúrio penetra nos espaços intersticiais das partículas (situação intermediária). Após este estágio o mercúrio começa a penetrar nos poros individuais de cada partícula (situação de alta pressão) (WEBB, 2001 b).

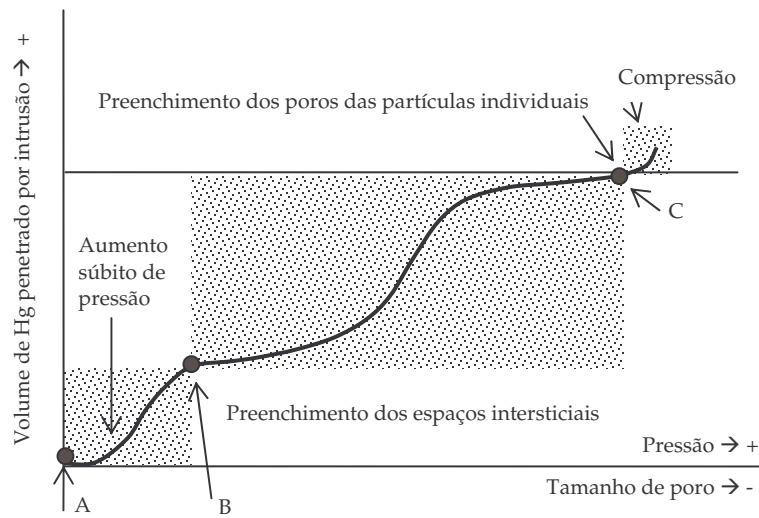


Figura 10. Representação gráfica da distribuição de tamanho de poros. A – determinação do volume *bulk*, B - determinação do volume dos espaços intersticiais entre as partículas, C – determinação do volume esqueleto.

Fonte: WEBB (2001b)

A porosidade total da partícula pode ser calculada:

$$\varepsilon_{Tp} = V_{bulk} - V_{eq} \quad [19]$$

onde ε_{Tp} é a porosidade total da partícula, V_{bulk} é o volume bulk e V_{eq} é o volume esqueleto.

A porosidade percentual é determinada a partir da determinação da porosidade total expressa por:

$$\varepsilon = \left(\frac{\varepsilon_{Tp}}{V_B} \right) \cdot 100 \quad [20]$$

A análise de tamanho de poros se procede de forma similar a de tamanho de partículas. Dependendo do tipo de material e técnica empregada, o tamanho de poro pode ser expresso como diâmetro médio. Outro diâmetro pode ser obtido dividindo o volume total do poro por sua área superficial total. Este é análogo ao diâmetro de Stokes para a partícula e conhecido por diâmetro de poro de Washburn.

A porosidade das fibras alimentares influencia na solubilidade, viscosidade, gelificação e capacidade de incorporar substâncias (MAGNONI, 2001). A porosidade tem grande efeito nas propriedades mecânicas do material, tais como a resistência à tensão, dureza e deformação; nas propriedades físico-químicas, influência na característica de dissolução e na capacidade de retenção de água; nas propriedades de transporte, atua na condutividade térmica, difusão de aromas e em componentes de baixa massa molecular.

Orr (1980) trabalhou com porosimetria de mercúrio a alta pressão em alimentos e materiais porosos, notando que os poros de produtos alimentares são geralmente maiores que 0,1µm. Karatanos e Saravacos (1993) compararam a área superficial de amido de amioca (nativo do USA e rico em amilopectina) usando porosimetria de mercúrio a baixa pressão, encontrando valor abaixo do determinado, por alta pressão de mercúrio e adsorção de nitrogênio. Estes autores comentam que este último método permite a estimativa de poros muito pequenos e estreitos, que são responsáveis por altos valores de área superficial, e poros largos por alta porosidade total, mas computados apenas numa pequena área superficial específica.

Schoonman e colaboradores (2001) analisaram imagens microscópicas e técnicas de caracterização física para obter informações da estrutura de diferentes composições de maltodextrina e caseinato sólido, entre elas a área superficial e porosidade.

Juszczak, Fortuna e Wodnicka (2002) determinaram área superficial e porosidade de vários amidos de cereais comerciais, utilizando adsorção de nitrogênio a baixa temperatura, usando os métodos desenvolvidos por BET e BJH. A porosidade e área superficial da parede celular de frações de trigo foram estudadas por Chesson, Gardner e

Wood (1997) para avaliação da degradação da fibra. Usaram, para tanto, porosimetria de mercúrio e adsorção de gás e concluíram que a área superficial é possivelmente o fator mais importante na determinação da taxa máxima de degradação da parede celular no trato intestinal de animais.

5.2.4. Análise de imagem

A microscopia é uma das técnicas mais apropriadas para uma avaliação das mudanças na textura e estrutura de materiais biológicos submetidos a um processamento (KALÁB; ALLAN-WOJTAS; MILLER, 1995). Constitui-se uma das formas de se compreender estes materiais através do conhecimento do arranjo espacial dos elementos estruturais e suas interações (HEERTJE, 1999).

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada, normalmente, como análise complementar de outras técnicas de caracterização de alimentos, onde a microestrutura, a composição química e a análise da estrutura física do material podem vir a constituir importante conhecimento na avaliação de alimentos, principalmente se estiverem na forma de particulados, e nos cálculos de processo e desenvolvimento de novos produtos e de máquinas.

Adamson (1990) comenta que a microscopia eletrônica de varredura é largamente utilizada para avaliar superfícies. A resolução chega à ordem de angstroms, dependendo da natureza do material. A superfície é varrida por um feixe de elétrons e a intensidade dos elétrons secundários é monitorada. A recepção destes elétrons é mostrado num monitor (televisão ou computador), a intensidade da imagem em cada ponto varia de acordo com a recepção dos elétrons secundários produzidos. No monitor, a qualidade da imagem depende da intensidade e variação do sinal, de um bom ajuste de contraste e do número de linhas varridas para gerar a resolução.

Farkas e Singh (1991) avaliaram propriedades físicas de carne por várias técnicas e compararam alguns dos resultados com a microscopia. A microestrutura de sementes, farinhas e amidos de legumes foram avaliados por Otto, Baik e Czuchajowska (1997) através de microscopia eletrônica de varredura, que revelou uma inerente relação entre o

tamanho e forma da partícula e a pureza de cada material. Concluíram que a análise de imagem pode constituir uma técnica de auxílio para seleção de produtos e processos e estende-se a aplicação de produtos tradicionais e novos.

Chang e Morris (1990) avaliaram o efeito do tratamento térmico em fibra alimentar utilizando microscopia eletrônica de varredura. O resultado mostrou uma diferença significativa na área superficial que reflete um aumento de sulcos e quebra na superfície do material quando submetido a processo de secagem. Wong, Cheung e Wu (2003) compararam a microestrutura de fibra solúvel e insolúvel preparadas de *Pelutotus tuber-regium*, *Polyporus rhinocerus* e *Wolfiporia cocos*, encontraram diferentes estruturas.

Outros pesquisadores trabalharam com estas técnicas em alimentos para avaliar diferentes processos. Mongeau, Yiu e Brassard (1991) estudaram a degradação da fibra; Akin e colaboradores (1996) analisaram a estrutura e a composição química de fibra de linho; Lue e colaroradores (1990) estudaram a expansão de fibra de milho extrusado. Fannon, Hauber e BeMiller (1992). Schoonmam e colaboradores (2001) comparam a técnica de microscopia com outras técnicas de determinação física com a finalidade obter uma completa caracterização.

6. Referências bibliográficas

AACC. AACC Board holds midyear meeting. **Cereal Foods Word**, v.45, n.7, p.325, 2000.

AACC. The definition of dietary fiber. **Ceral Foods World**, v. 46, n.3, p.112-129, 2001.

ABECITRUS. Associação Brasileira dos exportadores de cítricos. **Subprodutos da laranja**. <http://www.abecitrus.com.br/subprodutos.html>. Consultado em 15/02/05

ADAMSON, W. A. **Physical chemistry of surface**. 5ed. New York: Jonh Wiley & Sons, Inc. 1990. 777pag.

AGUIRRE, J.M.de; TRAVAGLINI, D.A. Secagem de polpa resultante da extração do suco de laranja. **Coletânia ITAL**, Campinas, v.17, n.2, p.157-166, jun./dez.1987.

AKIN, D.E.; GAMBLE, G.R.; MORRISON, W.H. III; RIGSBY, L.L.; DODD, R.B. Chemical and structure analysis of fibre and core tissues from flax. **Journal Science and Food Agriculture**. v.72, n.2, 1996.

ALBRIGO, L.C.; CARTER, R.D. Structure of citrus fruits in relation to processing. In: **Citrus Science and Tecnology**, AVI Publishing Co., INC. Westport, CT, p.38-73, 1977.

ALESON-CARBONEL, L.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.; SAYAS-BERBERÁ, E.; SENDRA, E.; PÉRES-ALVARES, J.A. Utilization of lemon albedo in dry-cured sausages. **Sensory and Nutritive Qualities of Food**, v.68, n.5, 2003.

ALLEN, T. **Particle size measurement: surface area and pore size determination**. 5 ed. Londres: Chapman & Hall, 1997. v.2. 678p.

AMADO, R. Physical-chemical properties to related to dietary fiber. In: **Physicochemical properties of dietary fiber and effects of processing on micronutrients availability**. Amado R.; Barry, J.L.;Frolich, W.Luxemburgo, 1994, p.49-54.

AROGBA, S. S. The performance of processed mango (*Mangifera indica*) kernal flour in a model food system. **Bioresource Technology**. v. 70, p.277-281, 1999

ARUOMA, O. I. Nutrition and health aspects of free radicals and antioxidants. **Food Chemistry and Toxicology**, v.32, p.671-683, 1994.

BARRET, E.P.; JOYNER, L.G.; HALEND A P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of American Chemistry Society**. v. 73, p. 373, 1951.

BELL, W. K.; VAN BRAKEL, J.; HEERTJES, P. M. Mercury penetration and retraction hysteresis in closely packed spheres. **Powder Technology**: a special issue devoted to mercury porosimetry, v.29, v.1, may-june, 1981.

BERLIN, E.; HOWARD, N.M.; PALLANSCH, M. J. Specific surface áreas of milk powders produced by different drying methods. **Journal of Dairy Science**. v.17, p. 12-138. 1964.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F.O. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo: Varela, p.11-24, 1992.

BOEKEL, S.; PUMAR, M.; FREITAS, M.C. Albedo e polpa de laranja-pêra (*Citrus sinensis*, *Osbeck*) como fonte de fibra alimentar cítrica.In: **XVII Congresso Brasileiro de Ciências e Tecnologia de Alimentos** 2002. Porto Alegre, 2002.

BORROTO, B.; LARRAURI, J.A.; CRIBEIRO, A. Influencia del tamaño de partículas sobre la capacidade de retención de água de la fibra obtenida a partir de cítricos e pina. **Alimentaria**. n. 268, p.89-99, diciembre, 1995.

BRAKEL, J. V.; MODRY, S.; SVATA, M. Mercury Porosimetry: State of the art. **Powder Technology**, v.29, p.1-2, 1981.

BRADDOCK, R.J. Utilization of citrus juice vesicle and peel fiber. **Food Technology**. Chicago, v.37, n.12, p.85-87, 1983.

BRADDOCK, R. J. By-products of citrus fruit. **Food Technology**. v.49, n.9. p.74-77, 1995.

BRADDOCK, R.J; GAUMLICH, T.R. Composition of fiber from citrus peel membranes, juice vesicles and seeds. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**., v.14, p. 229-231, 1981.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemistry Society**, v.60, p.309-319, 1938.

BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, E.; TELLER, W. E. On theory of the van der Waals Adsorption of gases. **Journal of American Chemistry Society**, v.62, p.1723-1732, 1940.

BUCKERIDGE, M.S.; TINÉ M. A. S. Composição polissacarídica: estrutura da parede celular e fibra alimentar. In: **Fibra dietética en Iberoamérica: tecnología y salud: obtención, caracterización, efecto fisiológico y aplicación en alimentos**. Cood. Franco Maria Lajolo... São Paulo: Livraria Varela 2001, p.43-60.

BURKITT, D. P.; TROWELL, H. C.; HEATON, K. **Dietary fibre: fibre-depleted foods and disease**. Academic Press: 1985.

CARDOSO, C. E. L.; SOUZA, J. S.; LIMA, A. A.; COELHO, E. F. Aspectos econômicos. In: LIMA, A.A. **O Cultivo do Maracujá**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura. 1999. p.109-117.

CARVALHO, C.R.L.; MANTOVAI, D.M.B.; CARVALHO, P.R.N.; MORAES, R.M. **Análise química de alimentos: manual técnico**. Instituto de Tecnologia de Alimentos. Campinas, 1990. 121p.

CECCHI, H.M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Campinas: Editora da Unicamp, 2003. 207p

CÉSPEDES, M.A.L. **Otimização do processo de extrusão da polpa de laranja: modificação das propriedades funcionais e sua aplicação como fonte de fibra alimentar**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

CHAU, C.F.; HUANG, Y.L. Comparison of the chemical composition and physicochemical properties of different fibers prepared from the peel of *Citrus sinensis* L. cv. Liucheng. **Journal of Agriculture and Food Chemistry** , v.51, p. 2615-2618, 2003.

CHAU, C.F.; HUANG, Y.L. Characterization of passion fruit seed fibres – a potential fibre source. **Food Chemistry**, v. 85, p.189-194, 2004.

CHANG, M.C.; MORRIS, W.C. The effect of heat treatments on dietary fiber as assessed by scanning electron microscopy. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.14, p.335-343, 1990.

CHESSON, A.; GARDNER, P. T.; WOOD, T.J. Cell wall porosity and available surface area of wheat straw and wheat grain fractions. **Journal of Science Food and Agriculture**, v.75, p.289-295, 1997.

CHIRIFE, J. Fundamentals of the drying mechanism during air dehydration of foods. **Advances in Drying**, p.73-102, 1983.

DINCER, I.; DOST, S. An analytical model for moisture diffusion in solid objects during drying. **Drying Technology**, v.13, n.1, 2, p.425-435, 1995.

DIEPENMAAT-WOLTERS, M.G.E. Functional properties of dietary fibre in foods. In: **Food Ingredients Europe: Conference Proceeding**. p.162-164, 1993.

DULLIEN, F.A.L. **Porous media: fluid transport and pore structure**. New York: Academic press, 1981. 396p.

EMBRAPA - CNPMF. www.cnpmf.embrapa.br/planilhas.mrbr.2002.xls. Consultado em 01/03/2005.

ERTL, G. H.; KNÖZING, H.; WEITKAMP, J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. 1ed, VCH-Weinheim, 1997.

FANNON, J. E.; HAUBER, R.J.; BeMILLER, J. N. Surface pores of starch granules. **Cereal Chemistry**. v.69, n.3, p.284-288, 1992.

FARKAS, B.E.; SINGH, R.P. Physical properties of air-dried and freezer-dried chicken white meat. **Journal of Food Science**. v.56, n.3, 1991.

FEMENIA, A.; ROBERTSON, J.A.; RING, S.G.; SELVENDRA, R.R. Effects of heat treatment and dehydration on properties of cauliflower fiber. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. v. 47, n.2, p.728-732, 1998.

FRANCO, G. **Tabela de composição química dos alimentos**. 9ed. Atheneu. 1997.

FERNÁNDEZ, M.; BORROTO, B.; LARRAURI, J.A.; SEVILLANO, E. Fibra dietética de toranja: Producto natural sin aditivos. **Alimentaria**, p.81-83, noviembre, 1993.

FERNÁNDEZ-GINÉS, J.M.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.; SAYAS-BARBERÁ, E.; SENDRA, E.; PÉREZ-ALVAREZ, J.A. Effect of storage conditions on quality characteristics of Bologna sausages made with citrus fiber. **Sensory and Nutritive Qualities of Food**, v.68, n.2, 2003.

GAONKAR, S.M.; KULKARNI, P.R. Technical note: utilization of sugar-cane residues in foods. *Internacional. Journal of Food Science and Technology*. v.24, p.669-672, 1989.

GOMES, R.P. **Fruticultura brasileira**. 2ed. São Paulo: Nobel, 1980. 446p.

GOOD, R.J.; MIKHAIL, R. SH. The contact angle in mercury intrusion porosimetry. **Powder Technology: a special issue devoted to mercury porosimetry**. v.29, n.1, may-june, 1981, p.53-73.

GRATTONI, C.A.; DAWE, R. A. Anisotropy in pore of porous media. **Powder Technology: a special issue devoted to mercury porosimetry**. v.85, p.13-43, 1981.

GREG S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2ed, Academic Press, New York, 1982.

GRIGELMO-MIGUEL, N.; MARTIN-BELLOSO, O. Characterization of dietary fiber from orange juice extraction. **Food research international**. v.31, n.5, p.355-361, 1999a.

GRIGELMO-MIGUEL, N.; MARTIN-BELLOSO, O. Comparison of dietary fibre from by-products of processing fruits and greens and cereals. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**. n.32, p.503-508, 1999b.

GRIGELMO-MIGUEL, N.; MARTIN-BELLOSO, O. Influence of fruit dietary fibre addition on physical and sensorial properties of strawberry jams. **Journal of Food Engineering**. v.41, n.5, p.13-21, 1999c.

GRIGELMO-MIGUEL, N.; IBARZ-RIBAS, A.; MARTIN-BELLOSO, O. Rheology of peach dietary fibre suspensions. **Journal of Food Engineering**. v.39, p.91 -99, 1999.

GUILLON, F.; CHAMP, M. Structural and physical properties of dietary fibres, and consequences of processing on human physiology. **Food Research International**, v.33, p.233-245, 2000.

HELMAM; N.N.; MELVIN, E.H. Surface area of starch and its role in water sorption. **Journal of American Chemistry Society**. V.72, p.5186-5188, 1950.

HEERTJE, I. Structure and function of food products: a review. **Food Structure**. v.12, p.343-364, 1993.

HIÇŞAŞMAZ, Z.; CLAYTON, J.T. Characterization of the pore structure of starch based food materials. **Food Structure**. Chicago, v.11, p.115-132, 1992.

HOLANDA, H.D.de. **Obtenção de um material pectínico a partir do resíduo (casca) de maracujá amarelo**. Universidade Federal da Paraíba. Curso de ciência e tecnologia de alimentos, João Pessoa, PB (Dissertação) 96p. 1991.

HOLDSWORTH, S. D. Dehydration of food products: a review. **Journal of Food Technology**, v.6, p.331-370, 1971.

JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; WODNICKA, K. Characteristics of cereal starch granules surface using nitrogen adsorption. **Journal of Food Engineering**. v.54, p.103-110, 2002.

KÁLAB, M.; ALLAN-WOJTAS, P.; MILLER, S.S. Microscopy and other imaging techniques in food structure analysis. **Trends in Food Science & Technology**. v.6, p.177-186, 1995.

KARATANOS, V. T.; SARAVACOS, G.D. Porosity and pore size distribution of starch material. **Journal of Food Engineering**, v.18, p.259-280, 1993.

KEEY, R. B. **Dry of loose and particulate materials**. Hemisphere Publishing Corporation: New York, 1992. Cap. 2, p.11-27.

KING, C. J. Rates of moisture sorption and desorption in porous dried foodstuffs. **Food Technology**, v.22, p.165-171, 1968. 1968

KINGLER, K. A era das fibras. <http://www.vitaminasecia.hpg.ig.com.br/fibras.htm>. Consultado em 26/09/02.

KOUSADA, Y.; ENDO, Y. Particle density. In: GOTOH, K.; MASUDA, H.; HIGASHITAN, K. **Powder Technology Handbook**. 2ed. Marcel Dekker, Inc. New York, USA, 1997. Particle characterization and measurement, p.57-60, 1997.

LARIO, Y.; SENDRA, E.; GARCÍA-PÉREZ, J.; FUENTES, C.; SAYAS-BARBERÁ, E.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J. Preparation of high dietary fiber powder from lemon juice by-products. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**. v. 5, p.113-117, 2004.

LARRAURI, J.A. New approaches in the preparation of high dietary fibre powders from fruit by-products. **Food Science & Technology**. v.10, p.3-8, 1999.

LARRAURI, J. A. ; RODRÍGUEZ, J. L.; FERNÁNDEZ, M.; BORROTO, B. Nota. Fibra dietética obtenida a partir de hollejos cítricos y cáscaras de piñas. **Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos**, v.34, n.1, 1994.

LARRAURI, J.A.; RUPEÉREZ, P.; BORROTO, B.; SAURA-CALIXTO, F. Seasonal charges in the composition and properties of a high dietary fibre powder from grapefruit peel. **Journal of Science and Food Agriculture**, v.74, p.308-312, 1997a.

LARRAURI, J.A.; BORROTO, B.; CRESPO, A.R. Water recycling in processing orange peel to a high dietary fibre powder. **Internacional Journal of Food Science and Technology**, v. 32, p.73-761. 1997 b

LEWIS, M. J. **Propiedades físicas de los alimentos y de los sistemas de processado**. Zaragoza: Acribia, 1993, 494p.

LIMA, L.M.O.; MAGALHÃES, M.M.A.; MEDEIROS, M.F.D.; ALSINA, O.L.S. Utilização de fibras, obtidas do bagaço de frutas tropicais, no enriquecimento de biscoitos regionais. In: **XVII Congresso Brasileiro de Ciências e Tecnologia de Alimentos** 2002. Porto Alegre, 2002.

LIAPIS, A. L. Frezer Drying. In: MUJUMDAR, A.S. **Handbook of Industrial Drying**. New York: Marcell Dekker Inc., 1987, Cap. 1, p.3-45.

LOWELL, S.; SHIELDS, J.E. **Powder surface area and porosity**. New York: Chapman & Hall 1991. 250p.

LUE, S.; HSIEH, F; PENG, I.C.; HUFF, H.E. Expansion of corn extrudates containing dietary fiber: a microstructure study. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.23, p.165-173, 1990.

LUXIMON-RAMMA, A.; BAHORUN, T.; CROZIER, A. Antioxidant actions and phenolic and vitamin C contents of common Mauritian exotic fruits. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.83, p.496-502, 2003.

MAGNONI, D. Caracterização e aplicação na nutrição clínica. **Qualidade em alimentação**. v.2, n.7, p.10-11, 2001.

MASOODI, F.A.; SHARMA, B.; CHAUHAN, G.S. Use of apple pomace as source of dietary fiber in cakes. **Plant Foods for Human Nutrition**. V.57, p.121-128, 2002.

MATSUURA, F.C.A.U. **Estudo do albedo de maracujá e seu aproveitamento em barra de cereais**. 138p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MAY, C.D. Industrial pectins: sources, production and applications. **Carbohydrate polymers**. v.12, p. 79-99, 1990.

McKEE, L.H.; LATNER, T.A. Underutilized source of dietary fiber: a review. **Plant foods for human nutrition**. v. 55, p.285-304, 2000.

MICROMERITICS® Gemini III 2375 **Surface Area Analyzer: operator's manual**. Part No. 237-42850-01, 1996

MONGEAU, R.; YIU, S.H.; BRASSARD, R. Chemical and fluorescence microscopic analysis of fiber degradation of oat, hard red spring wheat, and corn bran in rats. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.39, p.1966-1971, 1991.

MOSCOU, L.; LUB, S. Practical use of mercury in study of porous solids. **Powder Technology: a special issue devoted to mercury porosimetry**. v.29, n.1, p.45-52, 1981.

NIBA, L.L.; BOKANGA, F.L.; SCHLIMME, D.S.; LI, B.W. Physicochemical properties and starch granular characteristics of flour from various *Manihot esculenta* (Cassava) genotypes. **Food Chemistry and Toxicology**, v.67, n.5, p. 1701-1705, 2001

OHR, L. M. Fortifying with fiber. **Food Technology**, v.58, n.2, p.71-75, 2004.

OKADA, M.; VITALI, A.A.; TEIXEIRA NETO, R. O.; CARVALHO, R.; JARDIM, D.C.P. Fundamentos sobre a secagem de sólidos. In: **Desidratação de Frutas e Hortaliças** - Manual Técnico. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 2001, p.1.1 – 1.29.

OSCIK, J. **Adsorption**. 1ed. New York: Jonh Wiley & Sons, 1982, 206p.

ORR Jr., C. Powder Tecnology

OTTO, T.; BAIK, B.; CZUCHAJOWSKA, Z. Microestructure of seeds, flour, and starches of legumes. **Micellaneous**. v.74, n.4, 1997.

PARK, K. J. BROD, F.P.R.; SILVA, J.E.A.R. Estudo comparativo de secagem de cebolinha (*Allium sp.cv.Galega*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.16, n.2, p.142-145, 1996.

PÉREZ, M. F.; SÁNCHEZ, J. L. R. Tecnología para la obtención de fibra dietética a partir de materias primas regionales. La experiencia en cuba. In: **Fibra dietética en Iberoamérica: tecnología y salud: obtención, caracterización, efecto fisiológico y aplicación en alimentos**. Cood. Franco Maria Lajolo. São Paulo: Livraria Varela 2001, p.221-236.

PELEG, M. Physical characteristics of food powders. In: **Physical properties of food**. Ed. Peleg & Bagley. AVI Publishing Company, Inc. Westport, 1983. Cap.10, p.293-323.

PRAKONGPAN, T.; NITITHAMYONG, A.; LUANGPITUKSA, P. Extraction and application of dietary fiber and cellulose from pineapple cores. **Journal of Food Science**. v.67, n.4,p.1308-1313, 2002.

ROBERTSON, J.A.; MONREDON, F.D.; DYSELER, P.; GUILLON, F.; AMADO, R.; THIBAUT, J.F. Hydration properties of dietary fibre and resistant starch: a European collaborative study. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**., v.33, p.72-79, 2000.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. London, Academic Press, 1999, 467p.

RUGGIERO, C.; SÃO JOSÉ, A.R.; VOLPE, C. A.; OLIVEIRA, J.C.; DURIGAN, J.F.; BAUMGARTNER, J.G.; SILVA, J.E.; NAKAMURA, K.; FERREIRA, M.E.; KAVATI, R.; PERREIRA, V.P. **Maracujá para exportação: aspectos técnicos da produção**. Ministério da Agricultura e do Abastecimento, Secretaria de Desenvolvimento Rural, Programa de Apoio à Produção e Exportação de Frutas, hortaliças, Flores e Plantas ornamentais. Brasília: EMBRAPA-SPI, 1996.

SCHOONMAN, A.; MAYOR, G.; DILLMANN, M., BISPERINK, C.; UBBINK, J. The microstructure of foamed maltodextrin/sodium caseinate powders: a comparative study by microscopy and physical techniques. **Food Research International**, v.34, p.913-929, 2001.

SOUZA, M. L. Processamento de cereais matinais extrusados de castanha-do brasil com mandioca. 190p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade der Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SVAROVSKY, L. **Powder testing guide: methods of measuring the physical properties of bulk powders**. New York: Elsevier Applied Science, 1987.

THASSITOU, P. K.; ARVANITOYANNIS, I. S. Bioremediation: a novel approach to food waste management. **Trends in Food Science & Technology**, v.12, p.185-196, 2001.

THEBAUDIN, J.Y.; LEFEBVRE, A.C.; HARRINGTON, M.; BOURGEOIS, C.M. Dietary fibres: Nutritional and technological interest. **Trends in Food Science & Technology**. v.8, p.41-48, 1997.

UFSCAR, 2004 Liofilização. www.cca.ufscar.br/docentes/vico/aulas%20gerais.doc. Consultado em 02/03/2003.

WEBB, P. A. **Volume and density determinations for particle technologists**, 2001a, www.micromeritics.com. Acessado em 02/03/2005.

WEBB, P. A. **An introduction to the physical characterization of materials by mercury intrusion porosimetry with emphasis on reduction and presentation**, 2001 www.micromeritics.com. Acessado em 02/03/2005.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Micromeritics Instrument Corporation , Norcross, 1997. 301p.

WILLIAMS, S. **Nutrition and diet therapy**. 5 ed. Time Mirrow/ Morby College Publishing: New York, p.21-48, 1985.

WOLF, W.; SPIESS, W. E. L.; JUNG, G. **Sorption isotherms and water activity of food material**. London: Elsevier Science, 1985

WONG, K.; CHEUN, P. C. K. ; WU, J. Biochemical and microestructural characteristics of insoluble and soluble dietary fiber prepared from Mushroom Sclerotia of *Pleurotus tuber-regium*, *Polyporus rhinoceros*, and *Wolfiporia cocos*. **Journal of agricultural and food chemistry**. v.51, p.7197-7202, 2003.

Capítulo 1

Preparação e caracterização das matérias-primas de fibra alimentar

1.1. Introdução

O Brasil é um dos maiores produtores de frutas, e a indústria de extração de sucos gera um montante em resíduo que chega a quase 50% do peso inicial da produção. Estes resíduos, na indústria de *citrus*, é constituído principalmente por casca, albedo, membrana carpelar e vesícula de suco. Para o maracujá, chega-se a mais de 60% de albedo, sendo um material rico em fibra e de baixo custo, os quais são principalmente usados para alimentação animal ou descartado, no entanto, devido a seu alto teor de fibra, este pode ser utilizado como fonte de fibra alimentar.

O aproveitamento deste resíduo do processamento de frutas é necessário para reduzir os custos e justificar novos investimentos em equipamentos, além de reduzir os problemas ambientais gerados com os resíduos.

De outro ponto de vista, a necessidade de produção de fibra em quantidade e qualidade, visando o uso de suas propriedades tecnológicas, requer o conhecimento do processo de obtenção e da composição química. Neste contexto, deve-se enfatizar a importância das relações existentes entre processamento, estrutura do material e as propriedades desejadas do produto. O conhecimento dessas relações é imprescindível para se descrever as propriedades do material, de acordo com os requisitos necessários para um determinado produto, visando uma dada aplicação.

Larrauri (1999) descreve as propriedades de fibras que devem ser observadas no processo de obtenção de uma boa fonte, dentre estes critérios estão: a composição química,

principalmente o conteúdo de fibra alimentar total e suas frações solúvel e insolúvel, como também, o método de secagem e moagem, os quais a fibra foi submetida, que devem proporcionar um produto de boa qualidade. Deve ressaltar que severos tratamentos tecnológicos aplicados aos resíduos de frutas podem afetar negativamente sua composição, propriedades funcionais e qualidade microbiológica (LARIO et al., 2004).

O presente capítulo tem como objetivo caracterizar o rendimento para obtenção da fibra, determinar a composição química, avaliar a secagem convencional em leito fixo e a distribuição da granulometria das partículas dos resíduos da indústria de extração de suco, preparados em laboratório, com finalidade de aproveitamento como fibra alimentar de albedo, membrana carpelar e vesícula de suco de laranja e do albedo de maracujá.

1.2. Material e Métodos

1.2.1. Obtenção do material

As laranjas e maracujás foram adquiridos no CEASA – Campinas/SP e a preparação das fibras foram realizadas no Laboratório de Medidas Físicas do Departamento de Engenharia de Alimentos, na Planta Geral do Departamento de Tecnologia de Alimentos e no Laboratório de Microbiologia de Alimentos do Departamento de Ciências de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos, no Laboratório de Tecnologia Pós-colheita - Secagem da Faculdade de Engenharia Agrícola e na Oficina de Criogenia do Instituto de Física, todos estes pertencentes à UNICAMP.

1.2.2. Processamento das fibras de laranja e maracujá

As fibras de laranja e maracujá foram preparadas nas etapas de processamento tomando como base a metodologia descrita por Larrauri (1999) e Holanda (1991), que é apresentada no fluxograma da Figura 4, na Revisão bibliográfica geral.

Algumas das etapas do processamento serão descritos abaixo com seus respectivos equipamentos e modelos.

1.2.2.1. Limpeza das frutas

Inicialmente as frutas foram lavadas em água corrente e selecionadas com o objetivo de retirar as unidades estragadas e impurezas contida no material.

1.2.2.2. Retirada das cascas

A retirada da casca da laranja, que consiste da camada de glândulas de óleo (Figura 2, Revisão bibliográfica geral), foi efetuada utilizando-se faca de serra doméstica, com cuidado para provocar o mínimo de dano ao albedo. Após, prosseguiu-se à separação do albedo, membrana carpelar e vesículas de suco. O suco, as sementes e núcleo foram descartados.

Para o maracujá, foi realizada a abertura, após a retirada da cascas e separação da polpa, também com faca doméstica.

1.2.2.3. Trituração úmida

A moagem úmida do albedo, membrana carpelar e vesícula de suco da laranja e de albedo maracujá, separados, foi realizada em liquidificador Filizola-Croydon EX 0276 n°10848, adicionada de água, numa proporção de 1:5 em volume.

1.2.2.4. Lavagem do material

Os materiais foram acondicionados em sacos de algodão e a lavagem foi realizada em água corrente abundante por um período de aproximadamente 30 minutos.

1.2.2.5. Prensagem

Os materiais seguiram para uma despulpadeira a facas (Sterling Power Systems modelo n°BY154FAC211), onde foram processados com bastante água, numa proporção

de 1:10 em volume, e ao final coletadas no tubo de descarte de material sólidos. Após esta etapa as partículas apresentavam um tamanho entre 0,6 e 1,0 cm.

1.2.2.6. Secagem

O montante de cada material foi dividido em 2 sublotes que se destinaram aos processos de secagem em liofilizador e secador de bandeja.

1.2.2.6.1. *Secagem em liofilizador*

O sublote com destino à secagem por liofilização foi moldado em cestas confeccionadas com tela de arame, nas dimensões de 12 cm de comprimento, 5 cm de largura e 2 cm de espessura. O congelamento se procedeu com a imersão das cestas em nitrogênio líquido (-196,75°C). A opção por este método de congelamento teve o objetivo de mínima alteração da microestrutura devido ao tratamento térmico.

As placas congeladas das fibras permaneceram por um período de aproximadamente 90 horas no liofilizador, marca FTS Systems modelo Dura-Dry™ MP, com cubas cilíndricas, gentilmente cedido pelo Laboratório de Microbiologia de Alimentos do Departamento de Ciências de Alimentos, FEA/UNICAMP. A avaliação de secagem do material foi visual.

1.2.2.6.2. Secagem convencional em leito fixo

A secagem foi realizada em um secador de leito fixo, com temperatura de ar de 75°C e velocidade de 1,0 m.s⁻¹. O material na forma de pasta foi acondicionado em camada com dimensões de 16 cm de comprimento, 16 cm de largura e 2 cm de espessura. O conjunto, fibra e bandeja, foi pesado em balança semi-analítica até peso constante, para obter às curvas de secagem.

O equipamento utilizado é formado por três cabines verticais confeccionado em madeira (Figura 1.1). Cada uma possui três portas individuais, onde são colocadas as bandejas feitas de tela de aço inoxidável com malha de 1,2 mm de abertura. As cabines

possuem orifícios que permite instalação de termômetros. A velocidade do ar foi medida no interior da cabine onde foram localizadas as bandejas. Este secador foi cedido pelo Laboratório de Pós-colheita/ Secagem da Faculdade de Engenharia Agrícola/ UNICAMP.

O sistema de operação do secador consistiu na passagem de ar verticalmente através das bandejas. A movimentação e o aquecimento do ar foi realizado por um soprador centrífugo e o conjunto de resistências, respectivamente.

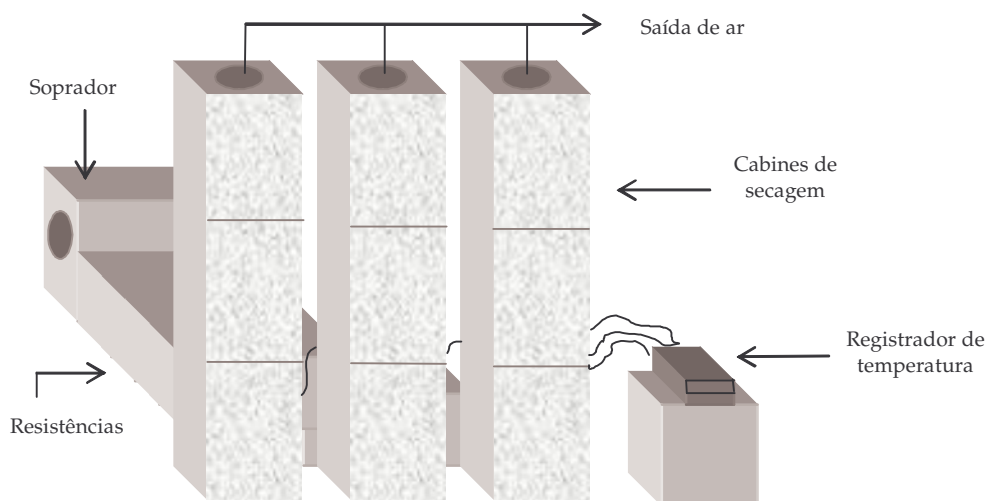


Figura 1.1. Representação do secador de leito fixo utilizado.

1.2.2.7. Moagem seca

A moagem do material seco foi realizada em moinho de facas, a 22.000 rpm por 30 segundos.

1.2.2.8. Peneiramento

Após a moagem, procedeu-se a separação granulométrica em peneiras (Padrão Tyler) com malhas descrita na Figura 1.2. As peneiras foram colocadas em uma mesa vibratória, por um período de 15 minutos.

1.2.2.9. Armazenamento

As fibras secas e peneiradas foram acondicionadas em tubos de vidro hermeticamente fechados.

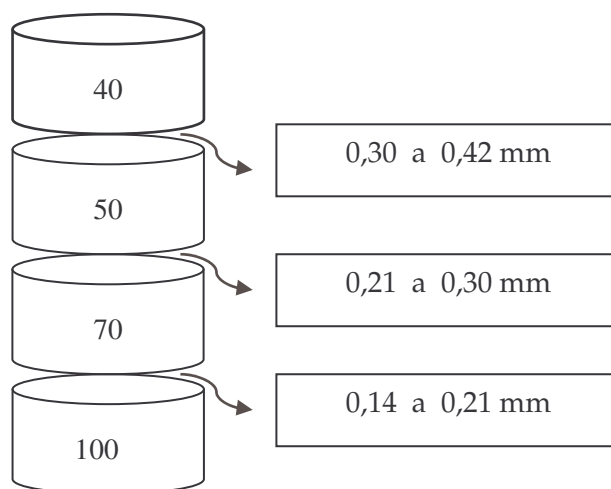


Figura 1.2. Representação do peneiramento para obtenção de fibra em diferentes granulometrias.

1.2.3. Identificação das amostras

A identificação das amostras, resultante dos dois métodos de secagem e do peneiramento, esta descrita na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Identificação das amostras de fibra alimentar de laranja e maracujá.

<i>Material</i>	<i>Tipo de secagem</i>	<i>Peneira</i>	<i>Tamanho de partícula</i>	<i>Amostras</i>
AL	Liofilização	- 40 + 50	0,30 a 0,42	AL L 1
		- 50 + 70	0,21 a 0,30	AL L 2
		- 70 + 100	0,14 a 0,21	AL L 3
	Secagem em bandeja	- 40 + 50	0,30 a 0,42	AL S 1
		- 50 + 70	0,21 a 0,30	AL S 2
		- 70 + 100	0,14 a 0,21	AL S 3
AM	Liofilização	- 40 + 50	0,30 a 0,42	AM L 1
		- 50 + 70	0,21 a 0,30	AM L 2
		- 70 + 100	0,14 a 0,21	AM L 3
	Secagem em bandeja	- 40 + 50	0,30 a 0,42	AM S 1
		- 50 + 70	0,21 a 0,30	AM S 2
		- 70 + 100	0,14 a 0,21	AM S 3
MC	Liofilização	- 40 + 50	0,30 a 0,42	MC L 1
		- 50 + 70	0,21 a 0,30	MC L 2
		- 70 + 100	0,14 a 0,21	MC L 3
	Secagem em bandeja	- 40 + 50	0,30 a 0,42	MC S 1
		- 50 + 70	0,21 a 0,30	MC S 2
		- 70 + 100	0,14 a 0,21	MC S 3
VS	Liofilização	- 40 + 50	0,30 a 0,42	VS L 1
		- 50 + 70	0,21 a 0,30	VS L 2
		- 70 + 100	0,14 a 0,21	VS L 3
	Secagem em bandeja	- 40 + 50	0,30 a 0,42	VS S 1
		- 50 + 70	0,21 a 0,30	VS S 2
		- 70 + 100	0,14 a 0,21	VS S 3

AL – albedo de laranja, MC – membrana carpelar de laranja, VS – vesícula de suco de laranja, AM – albedo de maracujá, L – liofilizada, S – seca em leito fixo, 1,2 e 3 – intervalos granulométricos.

1.2.4. Caracterização das fibras

1.2.4.1. Rendimento

O rendimento médio das frações de laranja e maracujá foi calculado por amostragem, considerando 20 frutas de cada material. As laranjas foram pesadas, limpas e retirada a camada de glândulas de óleo essencial. Após a retirada do suco, separou-se o albedo, a membrana carpelar e a vesícula de suco, que foram pesados em balança semi-analítica. Para maracujá, procedem-se à retirada da casca (amarela), corte e retirada da polpa e semente e pesado o albedo. O rendimento de cada material foi calculado pela relação entre a massa resultante do material e a massa total de cada fruta.

1.2.4.2. Determinações analíticas

1.2.4.2.1. Umidade

A umidade das fibras foi determinada pelo método de estufa a 105°C por 24 horas, em triplicata, segundo o método 32.1.02 da AOAC (1997).

1.2.4.2.2. Fibra total, solúvel e insolúvel

Foram determinados os conteúdos de fibra para as matérias-primas: albedo, membrana carpelar e vesícula de suco de laranja e albedo de maracujá. As amostras (em duplicata), desidratadas em liofilizadores, foram tratadas com α -amilase termorresistente, submetidas à hidrólise com protease e amiloglucosidase, com finalidade de remover proteína e amido. Seguida da hidrólise enzimática, a fibra alimentar insolúvel foi separada por filtração e a fibra solúvel foi precipitada adicionando-se etanol a 98%, numa proporção de 1:4 em volume.

A solução alcoólica foi então filtrada em lã de vidro. Os resíduos precipitados foram lavados com etanol a 78%, em seguida com etanol 95% e ao final com acetona. Estes

resíduos foram secos e pesados. As fibras solúveis e insolúveis foram corrigidas, devido à presença de proteína e cinzas (PROSKY et al., 1988).

Os materiais utilizados foram α -amilase (Sigma A-3306), protease (Sigma P-3910), amiloglucosidase (Sigma A-9913). Foram adotadas as modificações propostas pela SIGMA, no Boletim nº TDFAB-3, 2000, que reduz de 0,3 mL para 0,1mL de amiloglucosidase.

A fibra alimentar total foi calculada como sendo a soma das fibras insolúvel e solúvel (GOURGUE; GUILLON; DELORT-LAVAL, 1994).

1.2.4.2.3. Proteína

As proteínas foram determinadas pelo método micro-Kjeldahl nas replicatas após determinação da fibra. Neste método, o nitrogênio foi convertido para proteína usando o fator 6,25.

1.2.4.2.4. Cinzas

As cinzas foram determinadas com outras replicatas da determinação de fibra. As amostras foram incineradas em uma mufla com temperatura de 450°C, por aproximadamente 24 horas.

1.2.4.3. Cinética da secagem convencional em leito fixo

A avaliação da cinética de secagem convencional foi realizada a partir dos dados do adimensional de umidade e da taxa de secagem em função do tempo de processo.

1.2.4.4. Granulometria das fibras

As amostras de fibras das frações de laranja (albedo, membrana carpelar e vesícula de suco) e do albedo de maracujá foram pesadas (10 gramas). Foram montadas as peneiras e o fundo, colocada a amostra de fibra de forma uniforme e o conjunto foi levado

a mesa vibratória por 15 minutos. A fração (em gramas) retida em cada peneira foi pesada em balança analítica.

Os cálculos são apresentados na equação abaixo:

$$M_t = M_{40} + M_{50} + M_{70} + M_{100} + M_f \quad [3.2]$$

onde M_t é a massa total da amostra; M_{40} é a massa da fração retida na peneira n° 40; M_{50} é a massa da fração retida na peneira n° 50; M_{70} é a massa da fração retida na peneira n° 70 e M_{100} é a massa da fração retida na peneira n° 100

O cálculo da porcentagem em peso de material retido (PR_n) em cada peneira foi realizado de acordo com a seguinte relação:

$$PR_n = 100 \frac{M_n}{M_t} \quad [3.3]$$

onde M_n é a massa da fração mássica retida na peneira n° 'n' e M_t é a massa total da amostra (em gramas).

1.3. Resultados e Discussão

1.3.1. Rendimento

Na Tabela 1.2, observa-se que o rendimento obtido para laranja está de acordo com a tabela da ABECITRUS (2004), em que o resíduo sólido, contabiliza 49,24% do peso do fruto. No presente trabalho, o somatório deste material sólido foi apresentado nas frações albedo, membrana carpelar e vesícula de suco, que soma 44,10% de matéria úmida.

Tabela 1.2. Rendimento para laranja e maracujá.

<i>Componentes</i>	<i>Rendimento (%)</i>
Suco de laranja	52,10
Albedo Laranja	21,56
Membrana Carpelar	18,97
Vesícula de Suco	3,57
Perdas do processo + casca + sementes	3,80
Albedo Maracujá	67,93
Polpa + semente + casca + perdas	32,07

Para laranja variedade pêra, Boekel, Kumar e Freitas (2002) determinaram em média 33,66% para as frações obtidas de albedo e polpa, estando abaixo dos valores verificados neste trabalho.

Quanto ao maracujá, contabilizou quase 68% de albedo, valor igual ao citado por Gomes (1980) para a porção não comestível (pericarpo, mesocarpo e semente). Obtendo assim, um alto rendimento úmido.

1.3.2. Determinações analíticas

1.3.2.1. Umidade

Avaliando a umidade após secagem do material pelo método convencional (Tabela 1.3) é possível observar que os valores obtidos para umidade das fibras de albedo de maracujá, vesícula de suco, membrana carpelar e albedo de laranja, mostra que o rendimento do material após secagem cai para aproximadamente 10% do montante em peso úmido dos materiais: albedo de laranja e maracujá. E, para vesícula de suco cai cerca de 87%. A fibra alimentar de membrana carpelar de laranja obteve o menor rendimento seco, que foi de 5,6% de matéria seca.

Tabela 1.3. Umidade das matérias-primas de fibra.

<i>Matérias-primas</i>	<i>% U (bs)</i>
AL	10,66
MC	5,60
VS	12,97
AM	11,49

AL – albedo de laranja, MC – membrana carpelar, VS – vesícula de suco, AM – albedo de maracujá

Avaliando a alta umidade da vesícula de suco, pode-se ressaltar que esta membrana recobre o suco estando desde a formação do fruto em contato direto com o líquido. Durante o processamento, foi possível verificar que algumas destas vesículas ainda se encontravam fechadas, portanto, permaneceu com maior umidade.

A membrana carpelar é o material mais seco dentre as frações da laranja, também oferece uma geometria (plana e muito fina) que favorece a secagem devido à área de exposição.

1.3.2.2. Determinação do conteúdo de fibra

Segundo Larrauri (1999), um produto para ser aceito como rico em fibra deve ter no mínimo 50% de conteúdo de fibra alimentar total. Este é um dos parâmetros mais importantes para se aproveitar um resíduo de indústria com a finalidade de comercializar um produto. Os valores de fibra total, insolúvel e solúvel, são apresentados na Tabela 1.4.

Comparando os valores determinados neste estudo para fibra com outros resíduos de laranja apresentados na Revisão bibliográfica geral, item 4.1, estes se apresentam, em geral, maiores.

Quanto à relação conteúdo de fibra insolúvel/solúvel, apresentou valores maiores neste trabalho, quando comparados com os dados apresentados na Tabela 1, (Revisão bibliográfica geral), o que está de acordo com a literatura. Esta relação é muito importante para os parâmetros funcionais tanto fisiológicos quanto tecnológicos da fibra. Larrauri (1999) ressalta que fibras originadas de frutas possuem melhor qualidade fisiológica devido ao alto teor de fibra total e solúvel quando comparado com fibra de cereais.

Tabela 1.4. Composição de fibra alimentar (g de fibra/g de matéria seca).

<i>Matérias-primas</i>	<i>Fibra Total</i>	<i>Fibra Insolúvel</i>	<i>Fibra Solúvel</i>	<i>Relação insolúvel/solúvel</i>
AL	76,50 ± 2,06	60,02 ± 2,63	16,48 ± 0,56	3:1
MC	64,56 ± 0,83	41,37 ± 0,25	23,19 ± 1,04	2:1
VS	61,15 ± 0,92	55,17 ± 1,26	5,98 ± 1,87	9:1
AM	90,32 ± 4,50	72,73 ± 2,80	17,59 ± 3,83	4:1

AL – albedo de laranja, MC – membrana carpelar, VS – vesícula de suco, AM – albedo de maracujá

Deve-se ressaltar que esta característica é dependente do processamento que a fibra foi submetida. Como exemplo, a etapa de lavagem com produtos químicos pode destruir a estrutura da parede celular e grande parte dos componentes que a acompanham, outro exemplo é o método de secagem que deve ser o mais brando possível.

Segundo Fernández e colaboradores (1993), quando se emprega apenas água como solvente, como é a fibra (ou o processamento) em estudo, obtém-se um produto com alto conteúdo de fibra, junto a outros componentes como proteínas, lipídios, açúcares, minerais e outros.

1.3.2.3. Composição centesimal

Os dados obtidos para fibra alimentar dos materiais estudados são apresentados na Tabela 1.5.

Tabela 1.5. Composição centesimal de fibra alimentar (g/g de matéria seca).

<i>Amostra</i>	<i>Proteína</i>	<i>Cinzas</i>	<i>Lipídios</i>
AL	8,95 ± 0,07	3,90 ± 0,06	2,82 ± 0,05
MC	6,93 ± 0,07	3,91 ± 0,02	3,10 ± 0,01
VS	7,09 ± 0,03	2,79 ± 0,03	4,78 ± 0,03
AM	5,50 ± 0,9	3,30 ± 0,01	0,05 ± 0,05

AL – albedo de laranja, MC – membrana carpelar, VS – vesícula de suco, AM – albedo de maracujá

Em comparação com dados encontrados por Matsuura (2005) e Grigelmo-Miguel; Martin-Belloso (1999a), verifica-se que os valores são discordantes. Isto possivelmente pode ser justificado pela diferença do método de análise, variedade, maturação da fruta, região, época de plantio e processamento o qual foi submetido.

1.3.3. Avaliação da cinética de secagem em leito fixo

As curvas de secagem foram construídas para avaliar o comportamento de dessorção de água entre as amostras e também para verificar os diferentes valores de saturação inicial das amostras.

A etapa de secagem é a mais dispendiosa do processo de produção da fibra, porém, é de extrema necessidade, pois promove o aumento de vida de prateleira e reduz os custos com embalagem e transporte. Mas, dependendo do método, provoca efeitos adversos na qualidade do produto. Segundo Larrauri (1999) uma opção de método de desidratação para fibra de laranja é secagem convencional de leito fixo.

Os dados experimentais de secagem foram obtidos para as pastas de fibras, com partículas entre 0,6 e 1,0 cm de diâmetro. As amostras das frações de albedo, membrana carpelar e vesícula de suco da laranja e albedo de maracujá, e foram acondicionadas em bandejas e modeladas. Os parâmetros utilizados para secagem foram temperatura do ar de 75°C e velocidade de 1,0 m.s⁻¹, levando-se em consideração a umidade relativa do ar de secagem, que variou de acordo com a Tabela 1.6.

Tabela 1.6. Valores de umidade relativa do ar (UR) de secagem para as fibras alimentares.

T°C	UR (%)			
	Albedo de maracujá	Albedo de laranja	Membrana Carpelar	Vesícula de suco
75	18,00	16,10	14,45	11,11

Na Figura 1.3, observa-se a umidade (base seca) em função do tempo de secagem para albedo, membrana carpelar, vesícula de suco e albedo de maracujá. Observa-se que o maior tempo de secagem foi para vesícula de suco que entrou em equilíbrio com o ar, em um tempo de aproximadamente 120 minutos.

As amostras de membrana carpelar atingiram equilíbrio com cerca de 50 minutos de secagem nas condições estudadas. Seguida do albedo de laranja, com 70 minutos, e do albedo de maracujá com cerca de 80 minutos.

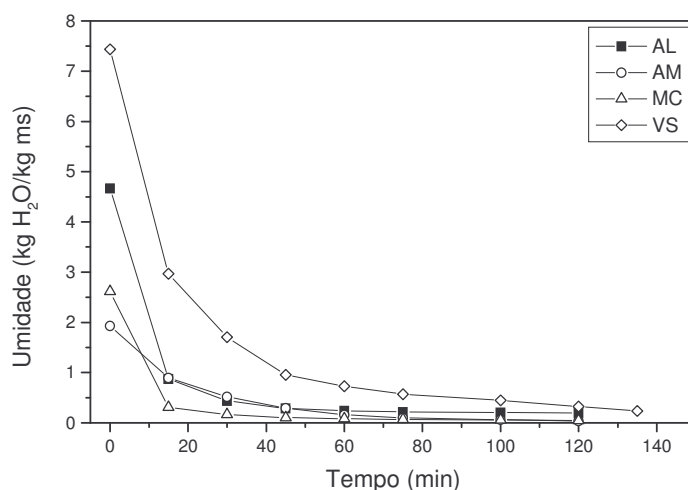


Figura 1.3. Umidade em base seca em função do tempo na secagem de fibra alimentar de albedo de laranja (AL) e maracujá (AM), membrana carpelar (MC) e vesícula de suco (VS).

1.3.4. Avaliação da granulometria

Os resultados referentes à distribuição de tamanho de partícula são apresentados na Tabela 1.7. Pode-se observar que para as fibras desidratadas por liofilização de albedo de laranja e membrana carpelar, as maiores concentrações foram acima de 0,30 mm, para vesícula de suco acima de 0,21 mm e albedo de maracujá obteve partículas com tamanhos acima de 0,30 mm.

Tabela 1.7. Distribuição percentual do tamanho de partícula das fibras.

<i>Amostra</i>	<i>Peneiras</i>	<i>Intervalo granulométrico (mm)</i>	<i>Fração retida (%)</i>	
			<i>Liofilizada</i>	<i>Secagem em leito fixo</i>
AL	40	> 0,42	33,47	38,93
	50	0,42 a 0,30	40,00	13,30
	70	0,30 a 0,21	10,13	10,98
	100	0,21 a 0,14	9,54	21,59
	Fundo	< 0,14	6,86	15,20
MC	40	> 0,42	43,01	50,64
	50	0,42 a 0,30	17,33	16,69
	70	0,30 a 0,21	8,92	11,13
	100	0,21 a 0,14	12,54	12,62
	Fundo	< 0,14	18,20	8,92
VS	40	> 0,42	32,61	22,18
	50	0,42 a 0,30	19,95	15,29
	70	0,30 a 0,21	18,77	14,70
	100	0,21 a 0,14	13,87	30,80
	Fundo	< 0,14	14,80	17,03
AM	40	> 0,42	15,76	34,75
	50	0,42 a 0,30	8,21	13,24
	70	0,30 a 0,21	14,29	13,98
	100	0,21 a 0,14	26,38	20,40
	Fundo	< 0,14	35,36	17,64

AL – albedo de laranja, MC – membrana carpelar de laranja, VS – vesícula de suco de laranja, AM – albedo de maracujá.

As fibras submetidas à secagem pelo método convencional de albedo de laranja e maracujá apresentaram tamanho acima de 0,42 mm e abaixo de 0,21 mm, para membrana carpelar acima de 0,30 mm e para vesícula de suco menores que 0,21 mm.

Céspedes (1999) observou para a polpa de laranja um resultado de 62,88% das partículas com dimensões entre 0,25 a 0,50 mm, classificando-as como de tamanho médio. Seguindo esta classificação, os materiais estudados estariam entre média e grande, com

exceção para o albedo de maracujá liofilizado, que apresentou partículas abaixo de 0,30 mm.

Portanto, o método de secagem promoveu diferenças em relação à fragilidade, isto é, susceptibilidade a quebra por moagem. Uma análise necessária é a comparação destes dados com valores de conteúdo de umidade, pois teoricamente, o material mais seco (baixo conteúdo de umidade) promoverá mais quebra e conseqüentemente apresentará menores partículas.

Dentre os materiais estudados, o que apresentou menor umidade foi a fibra da membrana carpelar, mas não apresentou o maior índice de quebra, ficando com 50% do material retido na peneira de maior malha, isto é, a moagem apenas conseguiu reduzir o tamanho de 50% das partículas para 0,42 mm. Um outro fator que poderia ser levantado é a característica de 'folheado' do material que dificulta ação da lâmina do moinho e aumenta a resistência do material biológico como ele se apresenta, isto é, um material que apresenta mais nervuras.

Analisando os percentuais de distribuição de tamanho de partícula, para fibra da vesícula de suco de laranja, que obteve uma maior umidade (12,97% b.s.), observa-se uma melhor distribuição, justificado possivelmente pela característica inerente do material, que não ofereceu resistência ao corte pela lâmina.

Uma análise mais geral dos parâmetros determinados para albedo de laranja, apontou um rendimento úmido muito alto com relação aos outros materiais e uma composição química apropriada para ingrediente funcional, por possuir baixo conteúdo de lipídios. O conteúdo de fibra alimentar de 76,50% proporciona um material rico em fibra total. Como citado anteriormente, o mínimo deve ser de 50%. O seu percentual de fibra insolúvel, também foi bastante alto apontando para a utilização deste material com finalidade fisiológica.

A secagem em leito fixo proporcionou um equilíbrio de umidade em pouco tempo, aproximadamente 50 minutos, indicando uma redução do custo com esta etapa.

A avaliação dos resultados para fibra de membrana carpelar de laranja montou um perfil deste material como de rendimento regular. As características químicas avaliadas revelam uma quantidade razoável, com conteúdo de fibra total, 64,56%, com a

maior fração solúvel dentre os materiais estudados, favorecendo o aumento de viscosidade dos alimentos aos quais forem incorporados. Devido à relação insolúvel/solúvel, é considerada como uma característica de melhor efeito de benefício à saúde.

Matsuura (2005) apresentou informações relevantes quanto à toxicidade do albedo de maracujá que contém alto índice de ácido cianídrico. Neste trabalho, não foi possível verificar se a etapa de lavagem e drenagem foi suficiente para reduzir este valor a níveis aceitáveis.

1.3.5. Avaliação do processo de preparação da fibra

Avaliando as etapas do processamento, alguns problemas e soluções alternativas foram encontradas.

A etapa de lavagem dos materiais mostrou-se morosa devido à formação de substância viscosa, resultante da fração solúvel da fibra, o que dificulta o escoamento da água. A princípio foi testado o uso de peneira, mas observou-se uma grande perda de material.

Para drenagem, foi testada a prensa hidráulica, mas devido à formação da substância viscosa referida acima, o escoamento ocorria de forma lenta e resultou num processo ineficiente. A despolpadeira apresentou manuseio fácil e um material com boas características para secagem devido à trituração se dar de forma uniforme, portanto, sendo eficiente para os objetivos requeridos.

O congelamento por nitrogênio líquido (-196,75 °C) reduziu o tempo de secagem por liofilização em torno de 50 horas. E, segundo literatura consultada, promoveria menor dano a microestrutura do material, por isso foi escolhido como processo de preparação. A montagem de placas planas para congelamento, e conseqüente, secagem em liofilizador foi arbitrada com base na transferência de massa que promoveria uma redução de tempo de secagem. Esta geometria mostrou-se eficiente para o tipo de liofilizador utilizado.

O material seco em bandejas apresentou grau de encolhimento que resultou em perdas tanto por carregamento pelo ar da secagem, quanto pela passagem da malha da

bandeja. Pôde-se verificar uma grande quantidade de material que se perde em todas as etapas e que não foi possível quantificar.

Com base nestas etapas, o rendimento final do processo de preparação das fibras em laboratório foi menos de 1% da quantidade em peso de fruta adquirida. Pode-se citar como exemplo, a laranja. A partir de 40kg de fruta, após a retirada do suco, que é cerca de 50%, restará de bagaço 20 kg, após separação de albedo, membrana carpelar e vesícula de suco, com base no rendimento apresentado na Tabela 1.2, terá, aproximadamente 17,5 kg, dividido em 8,5 kg de albedo, 7,5 kg de membrana carpelar e 1,5 kg de vesícula de suco. O material resultante possui em torno de 90% de umidade que daria, após a secagem 0,9 kg de albedo, 0,42 kg de membrana carpelar e 0,19 kg de vesícula de suco. Isto, antes da etapa de trituração seca, sem contabilizar as perdas nesta e nas etapas anteriores a secagem (lavagem e prensagem). Estes índices de perda dependem também do método de secagem. Conseqüentemente, o processo de preparação, em laboratório, resultou em um baixo rendimento de fibra.

1.4. Conclusões

1. Os rendimentos de resíduos das frações de laranja e maracujá apresentaram-se relevantes, em média 44,1% somando albedo, membrana carpelar e vesícula de suco de laranja e 67,93% para albedo de maracujá.
2. As matérias-primas apresentaram valores de umidade dentro do especificado para produtos comerciais e os resultados de conteúdo de fibra alimentar total e frações solúvel e insolúvel, bem como, a composição química, sugerem que as fibras de albedo, membrana carpelar e vesícula de suco de laranja e albedo de maracujá podem ser utilizados na indústria como ingrediente rico em fibra alimentar, apresentando boas características como ingredientes funcionais fisiológicos e tecnológicos.
3. A secagem convencional em leito fixo (bandeja) a 70°C e velocidade de ar de 1 m.s⁻¹ apresentou tempo de secagem satisfatória entre 20 e 120 minutos para as fibra.

4. Análise granulométrica apontou para um baixo percentual de fibra nas frações estudadas neste trabalho.

1.5. Referências Bibliográficas

ABECITRUS. Associação Brasileira dos exportadores de cítricos. **Subprodutos da laranja**. <http://www.abecitrus.com.br/subprodutos.html>. Consultado em 15/08/05.

A.O.A.C. (Association of Official Analytical Chemists) . **Official Methods of Analysis**; Editted by Sidney Williams. 16 ed. Arlington, 1997. 1141p.

BOEKEL, S.; PUMAR, M.; FREITAS, M.C. Albedo e polpa de laranja-pêra (*Citrus sinensis*, Osbeck) como fonte de fibra alimentar cítrica.In: **XVII Congresso Brasileiro de Ciências e Tecnologia de Alimentos** 2002. Porto Alegre, 2002.

CÉSPEDES, M.A.L. **Otimização do processo de extrusão da polpa de laranja: modificação das propriedades funcionais e sua aplicação como fonte de fibra alimentar**. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos., Campinas, SP. 1999, p.163.

FERNÁNDEZ, M.; BORROTO, B.; LARRAURI, J.A.; SEVILLANO, E. Fibra dietética de toranja: producto natural sin aditivos. **Alimentaria**, n. 247, p. 81-83, 1993.

GRIGELMO-MIGUEL, N.; MARTIN-BELLOSO, O. Characterization of dietary fiber from orange juice extraction. **Food research international**. v.31, n.5, p355-361, 1999.

GOMES, R.P. **Fruticultura brasileira**. 2ed. São Paulo: Nobel, 1980. 446p.

GOURGUE, C.M.; GUILLON, F.; DELORT-LAVAL, J. Effect of extrusion-cooking on the hipoglycaemic properties of citrus fibre: An in vitro study. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Nantes-France, v.64, n.493-499, 1993.

HOLANDA, H.D.de. **Obtenção de um material pectínico a partir do resíduo (casca) de maracujá amarelo**. Universidade Federal da Paraíba. Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, João Pessoa, PB (Dissertação) 96p. 1991.

LARIO, Y.; SENDRA, E.; GARCÍA-PÉREZ, J.; FUENTES, C.; SAYAS-BARBERÁ, E.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J. Preparation of high dietary fiber powder from lemon juice by-products. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**. v. 5, p.113-117, 2004.

LARRAURI, J.A. New approaches in the preparation of high dietary fibre powders from fruit by-products. **Food Science & Technology**. v.10, p.3-8, 1999.

MATSUURA, F.C.A.U. **Estudo do albedo de maracujá e seu aproveitamento em barra de cereais**. Campinas, 2005. 138p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.

PROSKY, L. ASP, N.G.; FURDA, I.; DEVRIES, J.M.; SCHWEEIZER, T.F. Determination of insoluble, soluble, and total dietary fiber in foods and food products: Interlaboratory Study. **Journal of Association of Analytical Chemistry**, Arlington, v.71, n.5, p.1017-1023, 1988.

Capítulo 2

Propriedades tecnológicas da fibra alimentar

2.1. Introdução

As fibras alimentares são consumidas naturalmente em cereais, frutas e hortaliças, mas também são adicionadas na forma concentrada em alimentos processados. Diferentes tipos de fibras têm diferentes estruturas e composições químicas, que irão definir a sua finalidade nutricional ou tecnológica.

Ingredientes ricos em fibras podem ser usados em alimentos processados apenas se possuírem composição química adequada, boas características tecnológicas, serem compatíveis com o processamento e terem propriedades sensoriais para aceitação pelo consumidor. Estas características têm sido encontradas em frutas.

A indústria de extração de suco no Brasil produz uma importante quantidade de resíduo sólido que é constituído principalmente de membranas (núcleo, albedo, membrana carpelar e vesícula de suco). Este material nobre, devido ao seu alto conteúdo em fibra total, é atualmente subutilizado em alimentação animal ou como fertilizante.

Larrauri (1999) comenta que as propriedades funcionais tecnológicas dos resíduos das frutas podem ser afetadas pela composição química, tratamento térmico aplicado e tamanho de partícula. Estas características tecnológicas, ligadas à hidratação das fibras, são descritas por quatro diferentes parâmetros: índice de absorção de água e óleo, solubilidade e volume de intumescimento.

A definição proposta pela PROFIBRE (*European Symposium on Functional Properties of Non-digestible Carbohydrates*) para a capacidade de retenção ou absorção de água é a

quantidade de água retida em peso conhecido de material. Este parâmetro promove uma visão da hidratação da fibra e dá informações úteis para alimentos enriquecidos com este componente sendo influenciado pela composição química, anatomia e características físicas da fonte de fibra (GUILLON; CHAMP, 2000). As diferenças naturais das fontes de fibras e as alterações provocadas pelos processamentos podem promover diferenças nos parâmetros de engenharia.

Avaliar a fibra alimentar de albedo, membrana carpelar e vesícula de suco de laranja e albedo de maracujá, desidratadas por liofilização e pelo método de secagem convencional em leito fixo e separadas por diferentes intervalos granulométricos, quanto ao conteúdo de umidade, pH, acidez, atividade de água, índice de absorção de água e óleo, solubilidade em água e volume de intumescimento são objetivos deste capítulo.

2.2. Material e Métodos

As 24 amostras de fibra alimentar, utilizadas neste estudo, foram preparadas conforme descrito no Capítulo 3.

2.2.1. Umidade

A umidade foi determinada em estufa a 105°C, até peso constante, segundo o método AOAC (1998).

2.2.2. pH

A determinação da concentração hidrogeniônica (pH) foi realizada com potenciômetro nas amostras em suspensão com concentração de 10%, conforme metodologia descrita por Grigelmo-Miguel e Martín-Belloso (1999).

2.2.3. *Acidez*

O método que avalia a acidez total consiste em titular com solução padronizada de álcali a acidez do material, empregando a fenolftaleína como indicador do ponto final da titulação. A acidez total foi determinada por titulação com NaOH 0,01 N para pH 8,10. O resultado foi expresso em gramas de ácido cítrico anidro por 100mL de solução preparada como descrito em Grigelmo-Miguel e Martín-Belloso (1999).

2.2.4. *Atividade de água*

Foi determinada para as amostras separadas por tamanho, utilizando-se um analisador de atividade de água (DECAGON, série 3TE), que aplica o princípio do ponto de orvalho, onde a água é condensada em superfície espelhada e fria, sendo detectada por sensor infravermelho.

2.2.5. *Propriedades higroscópicas*

2.2.5.1. Índice de absorção de água (IAA)

Amostras de um grama de fibra (em triplicata) foram suspensas em 25 mL de água destilada a 30 °C, em tubos de centrifuga de 100 mL, previamente pesados, submetidos à agitação por 30 minutos e centrifugados a 2500 rpm por um período de 10 minutos. O sobrenadante foi transferido para uma placa de *petri* de peso conhecido e o tubo contendo polpa foi pesado.

O índice de absorção de água, em gramas de água por gramas de matéria seca, foi obtido pela equação:

$$IAA = \frac{\text{massa da fibra hidratada}}{\text{massa da fibra desidratada}} \quad [2.1]$$

2.2.5.2. Índice de solubilidade em água (ISA)

O índice de solubilidade em água, em porcentagem, foi obtido com a mesma metodologia do IAA. As placas de petri com sobrenadante foram colocadas na estufa por aproximadamente 15 horas e o ISA foi calculado pela equação:

$$ISA = \frac{\text{massa do sólido desidratado}}{\text{massa da fibra}} \quad [2.2]$$

2.2.5.3. Índice de absorção de óleo (IAO)

Amostras contendo um grama de fibra (em triplicata) foram suspensas em 25 mL de óleo de canola a 25°C, colocados em tubos de centrifugas de 50 mL previamente pesados com agitação permanente durante 30 minutos e centrifugados a 2500 rpm por um período de 10 minutos. O líquido sobrenadante de cada amostra foi descartado e o índice de absorção de óleo, em gramas de óleo por grama de material seca, foi obtido pela equação:

$$IAO = \frac{\text{massa do resíduo insolúvel}}{\text{massa da fibra desidratada}} \quad [2.3]$$

2.2.5.4. Volume de intumescimento (VI)

Em uma proveta graduada contendo um grama da amostra, foi adicionada água destilada em excesso. A suspensão foi agitada por 30 minutos, para atingir uma completa hidratação da amostra, logo após, foi deixada em repouso durante uma noite (aproximadamente 15 horas). O volume ocupado pela amostra na proveta, ao final do intumescimento, foi denominado VI e é expresso em mililitro por grama de matéria seca que foi calculado pela diferença entre o volume inicial da amostra desidratada e o volume final da fibra intumescida.

2.2.6. Análise estatística

A análise estatística foi realizada utilizando o software SAEG 8.0 para análise de variância (ANOVA) e comparação de médias pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade estatística.

2.3. Resultados e Discussão

2.3.1. Conteúdo de umidade

Os resultados da determinação de umidade realizada para as amostras de fibra de albedo, membrana carpelar e vesícula de suco de laranja e albedo de maracujá, após os processos de secagem e peneiramento, são apresentados na Figura 2.1.

Pode-se observar que todas as amostras apresentaram conteúdo de umidade abaixo de 9%, valor máximo recomendado por Larrauri (1999).

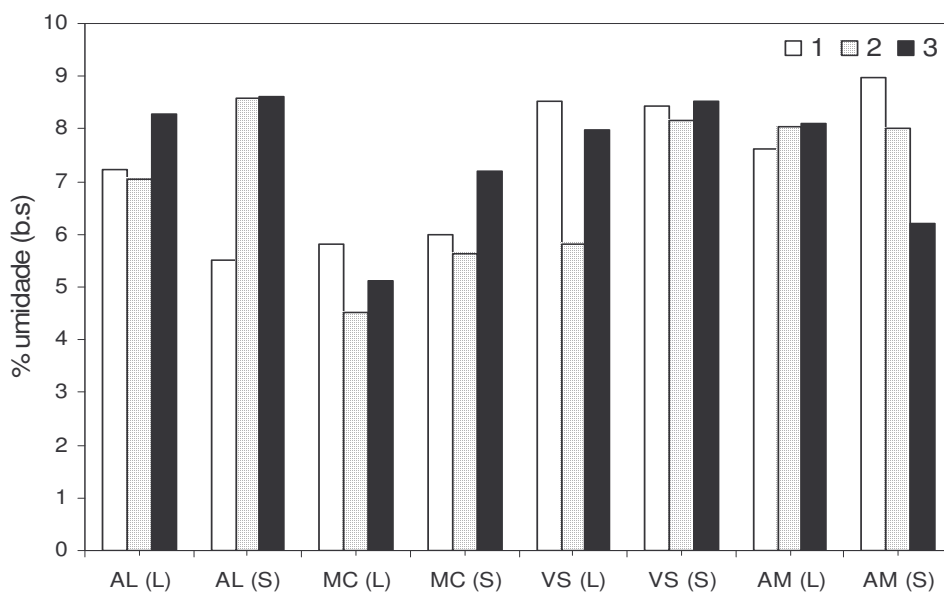


Figura 2.1. Porcentagem de umidade de fibra alimentar. AL - albedo de laranja, MC- membrana carpelar de laranja; VS - vesícula de suco de laranja; AM - albedo de maracujá; L- secagem em liofilizador; S- secagem em leito fixo; 1 - intervalo granulométrico de 0,30 a 0,42mm; 2 - intervalo granulométrico de 0,21 a 0,30mm; 3 - intervalo granulométricos 0,14 a 0,21mm.

Para a fibra do albedo de laranja e de maracujá, comparando-se as médias da umidade (Tukey, $p \leq 0,05$), não apresentou diferenças significativas entre os métodos de secagem. No entanto, revelou significância para membrana carpelar e vesícula de suco de laranja, justificado pelas características intrínsecas de cada material. Quanto aos intervalos granulométricos, observou-se que não apresentou diferenças estatísticas para VS e MC, entre os tamanhos 1 e 3. Já para a amostra AL, diferiu estatisticamente nestes tamanhos. Pela análise de variância, a amostra AM foi não significativo. A análise completa encontram-se no Apêndice B.1.

2.3.2. pH

Na Tabela 2.1, verifica-se os valores encontrados para as amostras de fibra alimentar de albedo, membrana carpelar e vesícula de suco de laranja e albedo de maracujá.

Tabela 2.1. Medidas de pH para fibra alimentar de laranja e maracujá.

<i>Amostras</i>	<i>Intervalos granulométricos</i>					
	<i>1</i>		<i>2</i>		<i>3</i>	
AL L	5,10	±0,00	5,00	±0,14	5,15	±0,07
AL S	4,85	±0,07	5,05	±0,07	5,00	±0,00
MC L	4,40	±0,14	4,15	±0,07	4,20	±0,00
MC S	4,70	±0,42	4,40	±0,28	4,30	±0,00
VS L	4,55	±0,07	4,70	±0,14	4,60	±0,00
VS S	4,55	±0,07	4,35	±0,07	4,40	±0,00
AM L	4,70	±0,00	4,80	±0,00	4,60	±0,00
AM S	4,65	±0,07	5,20	±0,57	4,95	±0,21

AL - albedo de laranja, MC- membrana carpelar de laranja; VS - vesícula de suco de laranja; AM - albedo de maracujá; L- liofilizada; S- secagem em leito fixo; 1 - intervalo granulométrico de 0,30 a 0,42mm; 2 - intervalo granulométrico de 0,21 a 0,30mm; 3 - intervalo granulométricos 0,14 a 0,21mm

As suspensões de fibra alimentar de laranja e maracujá apresentaram pH entre 5,20 e 4,15. Os resultados não mostram tendência quanto à variação de intervalo

granulométrico, mas as amostras de AL, AM e MC apresentaram diferenças quanto aos intervalos granulométricos 1 e 3. Todas as fibras liofilizadas apresentaram valores pouco acima dos índices obtidos nas fibras dessecadas pelo método convencional em leito fixo. No entanto, apresentaram diferenças estatísticas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. A análise completa encontra-se no Apêndice B.2.

Os valores determinados por Grigelmo-Miguel e Martín-Belloso (1999a) para fibra de laranja das variedades Navel, Salustiana e Valencia Late, apresentaram-se abaixo do encontrado neste trabalho. Também foi menor o resultado para a fibra de limão (abaixo de 4,0) estudada por Lario e colaboradores (2004). Os valores superiores, obtidos neste estudo, podem ser justificados pela variedade, índice de maturação das frutas, época de colheita e fatores edafoclimáticos.

2.3.3. Acidez

Os valores de acidez encontrados para as fibras de albedo, membrana carpelar e vesícula de suco de laranja e albedo de maracujá, desidratados por liofilização e em secador de leito fixo (método convencional) e separados em três intervalos granulométricos, encontram-se na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Resultados de acidez, em g de ácido cítrico por 100 ml, da fibra alimentar.

<i>Amostras</i>	<i>Intervalos granulométricos</i>		
	1	2	3
AL L	0,077 ±0,00	0,096 ±0,00	0,109 ±0,00
AL S	0,093 ±0,00	0,160 ±0,08	0,106 ±0,01
MC L	0,146 ±0,00	0,288 ±0,01	0,122 ±0,17
MC S	0,176 ±0,07	0,157 ±0,02	0,163 ±0,00
VS L	0,198 ±0,03	0,230 ±0,05	0,208 ±0,02
VS S	0,150 ±0,02	0,282 ±0,05	0,173 ±0,01
AM L	0,224 ±0,01	0,237 ±0,00	0,382 ±0,07
AM S	0,256 ±0,02	0,157 ±0,01	0,141 ±0,00

AL - albedo de laranja; MC- membrana carpelar de laranja; VS - vesícula de suco de laranja; AM - albedo de maracujá; L- liofilizada; S- secagem em leito fixo; 1 - intervalo granulométrico de 0,30 a 0,42mm; 2 - intervalo granulométrico de 0,21 a 0,30mm; 3 - intervalo granulométricos 0,14 a 0,21mm

Como era esperado o tamanho de partícula não apresentou tendência de aumento ou decréscimo na acidez das fibras, no entanto, apresentou diferenças estatísticas, com exceção para membrana carpelar que a análise de variância mostrou-se não significativa, como pode ser visualizado no Apêndice B.3.

A comparação de médias pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$) entre os métodos de secagem estudados, para o albedo de laranja e de maracujá, apresentou diferenças estatísticas, o que não se verificou para a vesícula de suco e membrana carpelar de laranja.

2.3.4. Atividade de água

A atividade de água é um conceito para quantificar a água disponível em alimentos. É importante principalmente em partículas onde a área superficial exposta a água e ao ar é grande e promove velocidades de reações maiores.

Observa-se na Figura 2.2 as diferenças entre os métodos de secagem a que foram submetidos às fibras. O grupo de resposta desidratado pelo método convencional obteve valores de α_w entre 0,27 e 0,43. Enquanto que, as fibras secas em liofilizador obtiveram atividade de água acima 0,44. Estes resultados sugerem que o método convencional foi mais eficiente na remoção de água disponível para o crescimento microbiano.

Quanto aos intervalos granulométricos, é possível verificar tendência inversamente proporcional à atividade de água para as amostras desidratadas em leito fixo, apontando para uma maior área exposta para as reações.

Os valores absolutos para atividade de água da fibra alimentar de laranja e maracujá são apresentados no Tabela 2.3. A comparação de médias entre os métodos de secagem, revelou diferenças significativas para todos os materiais. Quanto aos intervalos granulométricos, as médias das amostras AL e AM mostraram diferenças estatísticas significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey e as amostras de VS e MC apresentaram análise de variância não significativa. A análise completa encontra-se no Apêndice B 4.

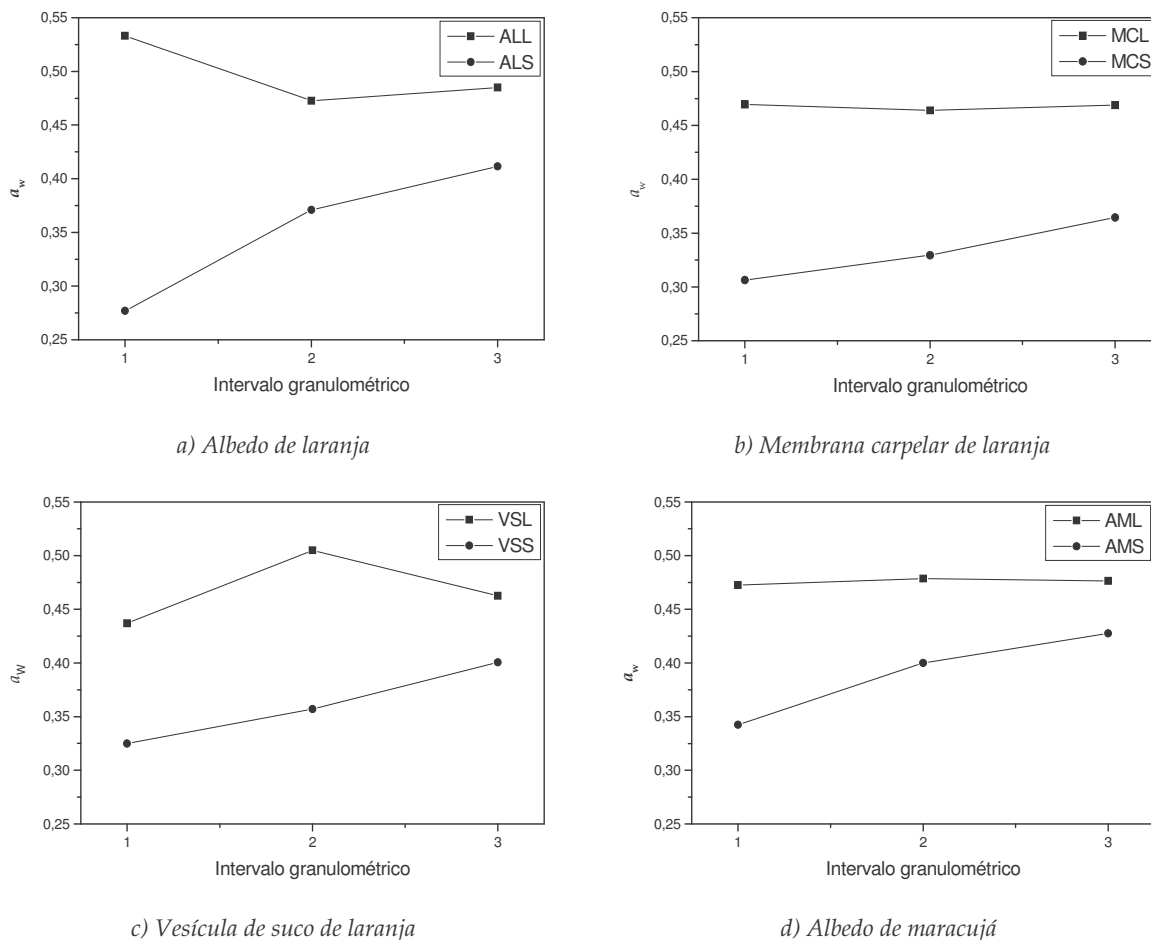


Figura 2.2. Atividade de água de fibra alimentar. L - liofilizada e S - secagem em leito fixo.

O valor máximo da α_w é 1, para água pura. Nos alimentos ricos em água os valores chegam a 0,90 e podem formar soluções diluídas com os componentes dos alimentos as quais favorecem o crescimento dos microrganismos. Nesta diluição, as reações químicas e enzimáticas podem ter sua velocidade diminuída pela baixa concentração dos reagentes. Quando a atividade de água baixar para o intervalo de 0,40 a 0,80, haverá possibilidade de ocorrer reações químicas e enzimáticas rápidas pelo aumento da concentração dos reagentes, enquanto que para α_w inferiores a 0,3, a água não seria utilizada por microrganismos nem para dissolver componentes do alimento, o que leva as reações a terem velocidade tendendo a zero, com exceção da oxidação dos lipídios, que é consideravelmente mais rápida (BOBBIO; BOBBIO, 1992).

Tabela 2.3. Atividade de água de fibra de laranja e maracujá.

<i>Amostras</i>	<i>Tamanho</i>		
	1	2	3
AL L	0,533 ±0,04	0,472 ±0,01	0,485 ±0,00
AL S	0,277 ±0,07	0,371 ±0,02	0,411 ±0,01
MC L	0,306 ±0,01	0,329 ±0,04	0,364 ±0,19
MC S	0,469 ±0,01	0,464 ±0,01	0,469 ±0,00
VS L	0,437 ±0,03	0,505 ±0,01	0,462 ±0,02
VS S	0,325 ±0,01	0,357 ±0,03	0,400 ±0,02
AM L	0,472 ±0,00	0,478 ±0,00	0,476 ±0,00
AM S	0,342 ±0,01	0,400 ±0,00	0,427 ±0,00

AL - albedo de laranja, MC- membrana carpelar de laranja; VS - vesícula de suco de laranja; AM - albedo de maracujá; L- liofilizada; S- secagem em leito fixo; 1 - intervalo granulométrico de 0,30 a 0,42mm; 2 - intervalo granulométrico de 0,21 a 0,30mm; 3 - intervalo granulométricos 0,14 a 0,21mm

2.3.5. *Propriedades higróscópicas*

A expressão das propriedades higróscópicas da fibra em alimentos depende do tamanho da partícula e velocidade de hidratação da parede celular do material. Estas propriedades refletem a capacidade de formar géis e soluções viscosas (BURKITT et al., 1985). Estes parâmetros são influenciados pela composição química, características físicas e anatômica, tais como a porosidade, o tamanho de partícula, força iônica, pH, temperatura de processo e fonte (ROBERTSON et al., 2000; FLEURY; LAHAYE, 1991). Existem poucos trabalhos que relacionam a aplicação da fibra alimentar com estes parâmetros.

2.3.5.1. Índice de absorção de água

A absorção de água é importante na estrutura e consistência de produtos alimentícios. Alguns pesquisadores afirmam que, praticamente, esta característica define a finalidade da fibra. O índice de absorção de água fornece informações do volume de poro do material e também do uso como suplemento em alimentos (NIBA et al., 2001; GUILLON; CHAMP, 2000).

Robertson e colaboradores (2000) citam que vários autores consideram, como padrão, níveis de retenção de água acima de 20 g de água/g de matéria seca, para fibras de frutas e vegetais. No presente estudo, a fibra de maracujá obteve este nível nos dois métodos de secagem e a fibra de laranja obteve este nível para as maiores granulometrias no material desidratado por liofilização, como pode ser observado na Figura 2.3.

Os resultados experimentais de índices de absorção de água (IAA) obtidos para as fibras estudadas revelam que esta propriedade foi afetada pelo método de secagem, com intervalos de 13,64 a 33,28 g de água/ g de matéria seca para a liofilização e 8,50 a 23,16 g de água/ g de matéria seca para o material desidratado pelo método convencional. Isto provavelmente ocorreu devido a um encolhimento parcial do material no processo de secagem, consistindo uma etapa que afeta a estrutura matriz da fibra.

Segundo Thimbauld, Lahaye e Guillon (1992), etapas de processamento como moagem, secagem, tratamento térmico ou extrusão promovem mudanças nas propriedades físicas da matriz da fibra, e conseqüentemente, nas propriedades de hidratação. Guillon e Champ (2000) ressaltam que na matriz sólida da fibra da parede celular primária ocorre maior absorção do que a parede celular secundária. Cadden (1987) afirma que o processo de secagem afeta a estrutura física, quebrando os poros, aumentando a densidade e reduzindo o índice de absorção de água. Portanto, as propriedades de hidratação revelam que as diferenças estruturais afetam a habilidade da fibra em absorver água e compostos orgânicos. Este comportamento pode ser visualizado para as fibras estudadas (Figura 2.3) em que as amostras liofilizadas apresentaram maior IAA do que as amostras submetidas a secagem em leito fixo confirmando que o método de

secagem menos agressivo (liofilização) apresenta menor redução de poro e conseqüentemente maior absorção de água.

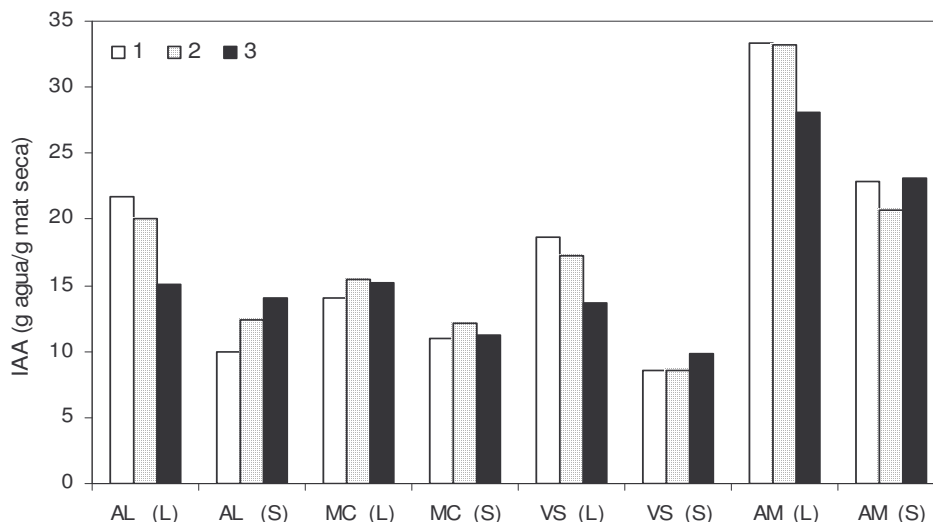


Figura 2.3. Índice de absorção de água (IAA) de fibra de laranja e maracujá. AL - albedo de laranja, MC- membrana carpelar de laranja; VS - vesícula de suco de laranja; AM - albedo de maracujá; L- liofilizada; S- secagem em leito fixo; 1 - intervalo granulométrico de 0,30 a 0,42mm; 2 - intervalo granulométrico de 0,21 a 0,30mm; 3 - intervalo granulométricos 0,14 a 0,21mm.

A maior diferença entre as matérias-primas é observada para o albedo de maracujá que obteve um índice de 33,28 a 28,05 g de água/g de matéria seca, quando submetida à liofilização e de 23,16 a 20,73 g de água/g de matéria seca, quando seca em leito fixo. Neste método, ainda verifica-se que os valores obtidos foram maiores que as amostras liofilizadas de albedo de laranja, membrana carpelar e vesícula de suco, que teoricamente, esperava-se que fossem maiores por ser um método menos agressivo. O alto valor obtido para albedo de maracujá indica que a fibra possui excelentes propriedades higroscópicas e que pode ser aplicada como ingrediente nas mais diversas finalidades que requeiram tais características.

Este comportamento está de acordo com a literatura, que diz que o índice de absorção de água da fibra tem relação direta com a sua fonte, depende de seu processamento e de suas estruturas química e física, conteúdo de fibra solúvel, das condições do meio como pH, natureza dos íons, atração iônica, constante dielétrica,

temperatura e do método pelo qual foi analisado (BORROTO et al., 1995; GRIGELMO-MIGUEL; MARTÍN-BELLOSO, 1999; CADDEN, 1987).

Os valores observados para as fibras estudadas neste trabalho, em geral, foram maiores que os resultados de outros trabalhos para fibra originada de frutos cítricos, como apresentados na Tabela 3 da revisão de literatura. Esta diferença pode ser justificada pela variação genética, índice de maturação, fatores edafoclimáticos, entre outros.

Analisando a diferença de intervalos granulométricos das fibras estudadas, não foi possível estabelecer uma relação de acréscimo ou decréscimo entre os tamanhos das fibras como tendência de comportamento, observa-se que a amostra AL e VS obtiveram o mesmo comportamento, isto é, para as amostras liofilizadas a diminuição de tamanho de partícula promoveu redução na absorção e para as amostras secas em leito fixo, favoreceu o aumento. Resultados inversamente proporcionais foram verificados por Cadden (1987), avaliando fibra de cereais. Isto sugere que a estrutura da matriz da fibra não é afetada pela redução do tamanho de partícula.

Teoricamente, a redução de tamanho da partícula aumenta a área superficial e a quantidade de água retida. Se a estrutura física da fibra é alterada, as propriedades de embebição serão afetadas devido à inexistência de espaços disponíveis para água livre na matriz fibrosa (CADDEN, 1987). Sangnark e Noomhorm (2003) comentam que na ausência da estrutura matriz, a área superficial e a quantidade total de água retida pela fibra varia inversamente com o tamanho de partícula, mas parâmetros experimentais, tais como agitação, como foi submetida a fibra na determinação das propriedades higroscópicas, pode afetar a estrutura da fibra e resultar em mudanças de propriedades higroscópicas.

Uma alternativa para alterações nesta estrutura é a extrusão. Aumento de 20% nas características de retenção de água foi verificado por Céspedes (1999) para a polpa de laranja, constituída de vesícula de suco e membranas, após a extrusão.

Lario e colaboradores (2004) obtiveram um máximo de 15 g de água/ g de matéria seca para o limão com tamanho de partícula maior que 0,9 mm. Este autor avaliou a influência de 2 intervalos da tamanho de partícula e concluiu que a retenção de água decresce com o tamanho da partícula. Sangnark e Noomhorm (2003) descrevem que o decréscimo de tamanho de partícula da fibra está associada á redução da absorção de

água. Borroto; Larrauri e Cribeiro (1995) estudaram a relação entre o tamanho de partícula e a capacidade de retenção de água de fibra cítrica e de casca de abacaxi. Para o abacaxi, verificaram que maiores tamanhos de partículas reduzem a retenção e para a laranja, a resposta foi oposta.

2.3.5.2. Índice de absorção de óleo

A capacidade de absorção de óleo da fibra alimentar de laranja e maracujá (Figura 2.4) apresentou-se quase três vezes maior para as amostras submetidas ao processo de secagem por liofilização. Os índices para amostras liofilizadas foram de 9,85 a 13,82 g de óleo/g de matéria seca, e para as amostras desidratadas pelo método convencional (secador de leito fixo) foram de 3,32 a 5,28 g de óleo/g de matéria seca. Sugerindo que, para esta resposta, o método convencional foi severo provavelmente devido à quebra ou encolhimento da estrutura física, levando a uma redução de área superficial.

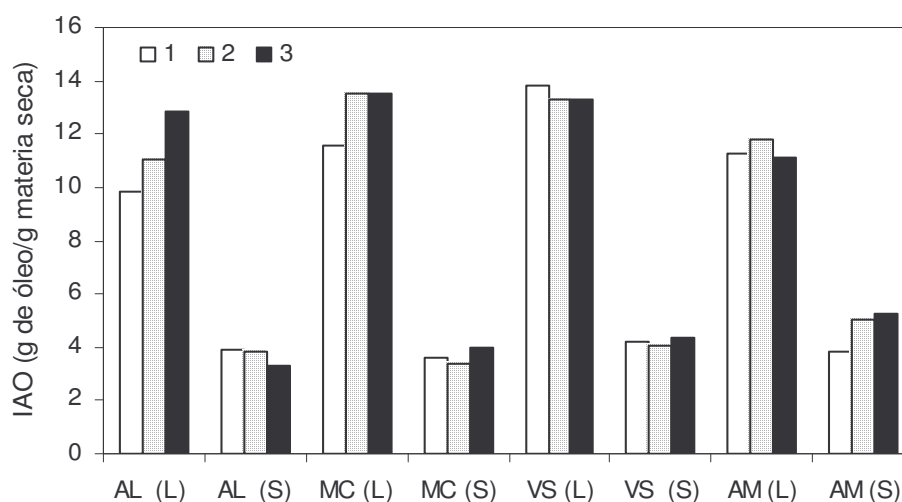


Figura 2.4. Índice de absorção de óleo (IAO) de fibra de laranja e maracujá. AL - albedo de laranja, MC - membrana carpelar de laranja; VS - vesícula de suco de laranja; AM - albedo de maracujá; L - liofilizada; S - secagem em leito fixo; 1 - intervalo granulométrico de 0,30 a 0,42mm; 2 - intervalo granulométrico de 0,21 a 0,30mm; 3 - intervalo granulométricos 0,14 a 0,21mm

Estes resultados foram maiores do que os encontrados por Céspedes (1999), que verificou valores médios de 2,92 g de óleo/g de matéria seca para polpa de laranja extrusada e para a não extrusada de 3,79 g de óleo/g de matéria seca.

Para a absorção de óleo não foi possível encontrar um comportamento que descrevesse uma relação com o tamanho de partícula das fibras. Amado (1994) relatou que a capacidade de absorção de óleo está relacionada com a composição química, tamanho e área superficial das partículas de fibra. Lario e colaboradores (2004) observaram que a capacidade de retenção de óleo não foi afetada pelas condições de processo para obtenção de fibra do resíduo da extração do suco de limão.

O óleo fica retido na superfície da fibra principalmente através de processos de adesão ou coesão.

2.3.5.3. Índice de solubilidade em água (ISA)

Índice de solubilidade em água é um parâmetro que reflete a degradação sofrida pelos constituintes da fibra, ou seja, o somatório dos efeitos de gelatinização, dextrinização e, conseqüentemente, solubilização (COLONNA et al., 1984; GUTKOSKY, 1997). A solubilidade tem efeito na funcionabilidade da fibra e, principalmente, na estabilidade da viscosidade (GUILLON; CHAMP, 2000).

Para as fibras de laranja e maracujá (Figura 2.5), não é possível estabelecer relação com os métodos empregados para a secagem do material. Quanto aos intervalos granulométricos estudados, verifica-se que o ISA diminuiu com a redução de tamanho das partículas para AL L, AL S e AM S.

Céspedes (1999) verificou valores médios, próximos dos encontrados neste trabalho, para índice de solubilidade da polpa de laranja extrusada e não extrusada de 19,82 e 12,5%, respectivamente. E, Matsuura (2005) determinou 25,9% de ISA para albedo de maracujá, valor próximo aos encontrados neste trabalho.

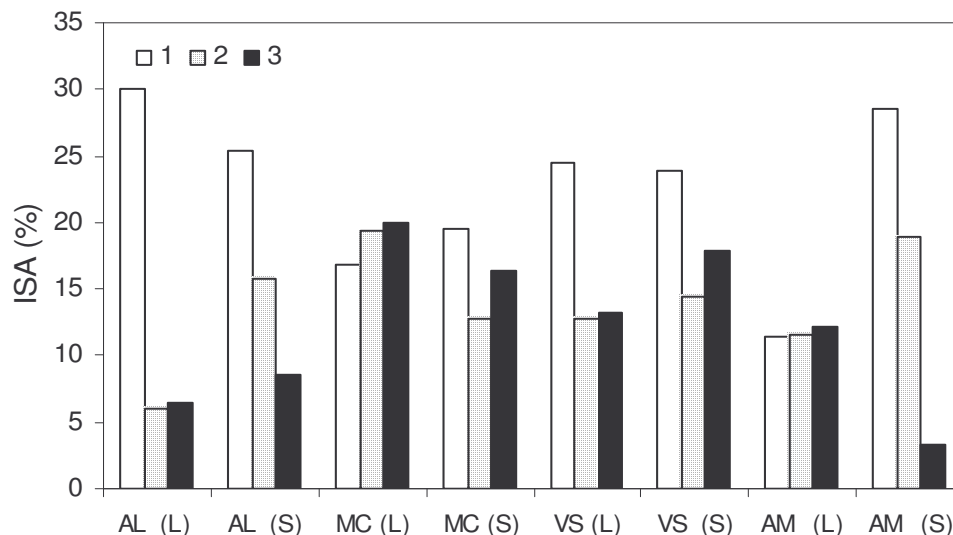


Figura 2.5. Índice de solubilidade em água (ISA) de fibra de laranja e maracujá. AL - albedo de laranja, MC- membrana carpelar de laranja; VSL - vesícula de suco de laranja; AM - albedo de maracujá; L- liofilizada; S- secagem em leito fixo; 1 - intervalo granulométrico de 0,30 a 0,42mm; 2 - intervalo granulométrico de 0,21 a 0,30mm; 3 - intervalo granulométricos 0,14 a 0,21mm

2.3.5.4. Volume de intumescimento (VI)

O volume de intumescimento reflete a capacidade que o material tem de expandir. Robertson et al. (2000) comenta que valores acima de 20 mL.g⁻¹ são considerados típicos para frutas e vegetais. Os resultados das fibras de laranja e maracujá, para este parâmetro, são apresentados na Figura 2.6.

No presente estudo, observa-se que o maior valor encontrado para laranja foi 15 mL.g⁻¹ para a maior granulometria e para o método de secagem convencional. Para maracujá, os valores apresentaram-se, aproximadamente, duas vezes maior considerando a mesma granulometria e método de secagem, mostrando serem excelentes materiais como agentes espessantes em alimentos.

Comparando os valores verificados neste trabalho com os encontrados por Céspedes (1999) que foram de 19,47 mL.g⁻¹ para polpa de laranja extrusada e de 16,0 mL.g⁻¹ para não extrusada, observa-se que para as frações de laranja apresentaram valores próximos e que o maracujá apresentou valores muito acima sem tratamento por extrusão. É importante ressaltar que a indústria deve avaliar o custo-benefício do uso de extrusão.

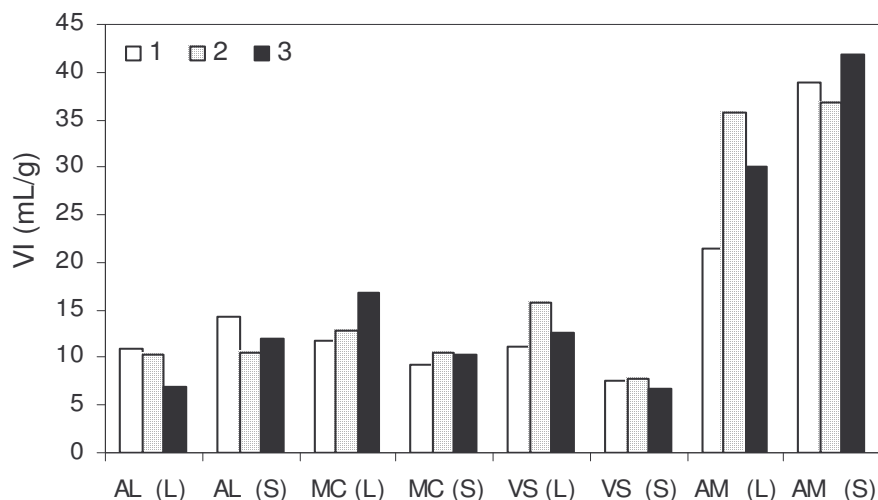


Figura 2.6 Volume de intumescimento (VI) de fibra de laranja e maracujá. AL - albedo de laranja, MC- membrana carpelar de laranja; VS - vesícula de suco de laranja; AM - albedo de maracujá; L- liofilizada; S- secagem em leito fixo; 1 - intervalo granulométrico de 0,30 a 0,42mm; 2 - intervalo granulométrico de 0,21 a 0,30mm; 3 - intervalo granulométricos 0,14 a 0,21mm.

A fibra de albedo de maracujá apresentou os maiores valores de volume de intumescimento. Matsuura (2005) determinou volume de intumescimento de 34,6 mL.g⁻¹ de matéria seca para albedo de maracujá. Este valor é próximo aos encontrados para fibra seca em liofilizador e está abaixo dos verificados, neste trabalho, para fibra desidratada em leito fixo.

O método de secagem convencional revelou-se superior ao de liofilização, sugerindo que a rehidratação pode regenerar a estrutura danificada pelo método de secagem e que para adição de fibra, com finalidade de aumentar o volume do alimento, o método de secagem convencional pode ser viável.

Diferenças podem ser parcialmente atribuídas à presença de água solúvel no material, mas o efeito do processamento e, conseqüentemente, quebra da matriz estrutural são provavelmente os efeitos mais significativos. Isto também enfatiza a necessidade de considerar o histórico de processamento (ROBERTSON et al., 2000).

As propriedades de hidratação das fibras têm relação direta com sua fonte, o método utilizado e o processo pelo qual foi submetido para sua obtenção, o qual modifica a estrutura e a capacidade de reter substância ou solubilizar em água.

De modo geral, é possível caracterizar as propriedades de absorção como influenciada principalmente pelo método de secagem. Para o índice de absorção em água os métodos de secagem apresentaram pouca diferença devido ao efeito de adsorção. Para o índice de absorção em óleo, os resultados revelaram uma maior absorção no material liofilizado devido ao efeito de encolhimento dos poros na secagem em leito fixo e também ao tamanho da molécula de óleo. O volume de intumescimento e o índice de solubilidade em água não apresentaram diferenças quanto aos métodos de secagem e intervalos granulométricos. Mas estes parâmetros e os resultados da determinação química apontam todos os materiais como ótimas fontes de fibra alimentar.

2.4. Conclusões

1. Os valores de pH apresentaram diferenças quanto ao método de secagem para todos os materiais e para os intervalos granulométricos, com exceção da amostra vesícula de suco de laranja.
2. Os resultados de umidade apresentaram-se não significativo estatisticamente, entre os métodos de secagem, para as amostras de albedo de laranja e de maracujá. O intervalo granulométrico mostrou-se não significativo para as amostras de vesícula de suco e membrana carpelar de laranja. Os valores de umidade foram maiores para as amostras desidratadas em leito fixo. E, os valores obtidos estão dentro dos intervalos requeridos para um material comercial de fibra.
3. Os métodos de secagem mostraram-se diferentes para os resultados de acidez dos materiais estudados e o intervalo granulométrico revelou diferença apenas para amostra de albedo de maracujá. Os maiores valores de acidez foram verificados para esta amostra.

4. e acidez não apresentaram diferenças quanto ao método de secagem e tamanho de partícula. Os métodos de secagem apresentaram diferenças significativas quanto à atividade de água em todas as amostras e intervalos granulométricos, com exceção de albedo de laranja liofilizado e vesícula de suco de laranja. Tendo, a liofilização, obtido valores maiores que o método de secagem convencional. Todos os valores ficaram abaixo de 0,55.
5. Para o índice de absorção de água foi possível verificar diferenças quanto aos métodos de secagem e os intervalos granulométricos. Para esta resposta, o maracujá obteve valor quase duas vezes maior que as frações de laranja.
6. Os métodos de secagem e intervalos granulométricos não revelaram diferenças quanto ao índice de solubilidade em água.
7. Os métodos de secagem promoveram diferenças significativas no índice de absorção de óleo, tendo a liofilização absorvido 2 a 3 vezes mais que as fibras desidratadas pelo método convencional, este comportamento revela o nível de dano provocado à microestrutura com o método de secagem.
8. Os resultados de volume de intumescimento do albedo de maracujá foi maior do que as frações de albedo, membrana carpelar e vesícula de suco de laranja. Os resultados foram significativos quanto as diferenças entre os métodos de secagem apenas para as amostras de albedo de laranja e de maracujá. O intervalo granulométrico apresentou-se não significativo.
9. A avaliação das propriedades higroscópicas das fibras forneceu dados importantes para o processamento e revelaram que estes materiais possuem ótima qualidade tecnológica para serem incorporados aos produtos alimentícios.

2.5. Referências Bibliográficas

A.O.A.C. Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 16ed. Arlington: USA, 1998. v.1-2.

AMADO, R. Physical-chemical properties to related to dietary fiber. In: **Physicochemical properties of dietary fiber and effects of processing on micronutrients availability**. Amado R.; Barry, J.L.;Frolich, W.(ed)Luxemburgo, 1994, p.49-54.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F.O. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo: Varela, p.11-24, 1992.

BORROTO, B.; LARRAURI, J.A.; CRIBEIRO, A. Influencia del tamaño de partículas sobre la capacidad de retencion de água de la fibra obtenida a partir de cítricos e pina. **Alimentaria**. n. 268, p.89-99, diciembre, 1995.

BURKITT, D. P.; TROWELL, H. C.; HEATON, K. **Dietary fibre: fibre-depleted foods and disease**. Academic Press: 1985.

CADDEN, A. Comparative effects of particles size reduction on physical structure and water binding properties of several plants fibers. **Journal of Food Science**, v.52, n.6, p.1595-1599, 1987.

CÉSPEDES, M.A.L. **Otimização do processo de extrusão da polpa de laranja: modificação das propriedades funcionais e sua aplicação como fonte de fibra alimentar**. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos., Campinas, SP. 1999, p.163.

COLONNA, P.; DOUBLER, J.L.;MELCON, J.P.; MONREDON, F.; MERCIER, C. Extrusion cooking and drum drying of wheat starch. I. Physical and macromolecular modifications. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.61, n.6, p. 538-543, 1984.

FLEURY, N.; LAHAYE, M. Chemical and fisicochemical characterization of fibre from laminaria digitata (Kombu Breton): a physiological approach. **Journal of Science Food and Agriculture**, v.55,p.389-400, 1991.

GRIGELMO-MIGUEL, N.; MARTIN-BELLOSO, O. Characterization of dietary fiber from orange juice extraction. **Food research international**. v.31, n.5, p355-361, 1999a.

GUILLON, F.; CHAMP, M. Structural and physical properties of dietary fibres, and consequences of processing on human physiology. **Food Research International**, v. 33, p.233-245, 2000.

GUTKOSKY, L. C. **Caracterização tecnológica de frações de moagem de aveia e efeito de umidade e temperatura de extrusão na sua estabilidade**. 1997. 241p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

LARIO, Y.; SENDRA, E.; GARCÍA-PÉREZ, J.; FUENTES, C.; SAYAS-BARBERÁ, E.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J. Preparation of high dietary fiber powder from lemon juice by-products. **Innovative Food Science & Emerging Tecnologies**. v. 5, p.113-117, 2004.

LARRAURI, J.A. New approaches in the preparation of high dietary fibre powders from fruit by-products. **Food Science & Technology**. v.10, p.3-8, 1999.

MATSUURA, F.C.A.U. **Estudo do albedo de maracujá e seu aproveitamento em barra de cereais**. Campinas, 2005. 138p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.

NIBA, L.L.; BOKANGA, F.L.; SCHLIMME, D.S.; LI, B.W. Physicochemical properties and starch granular characteristics of flour from various *Manihot esculenta* (Cassava) genotypes. **Food Chemistry and Toxicology**, v.67, n.5, p. 1701-1705, 2001

ROBERTSON, J.A.; MONREDON, F.D.; DYSELER, P.; GUILLON, F.; AMADO, R.; THIBAUT, J.F. Hydration properties of dietary fibre and resistant starch: a European collaborative study. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.33, p.72-79, 2000.

SANGNARK, A.; NOOMHORM, A. Effect of particles size on functional properties of dietary fibre prepared from sugarcane bagasse. **Food Chemistry** v.80, p.221-229, 2003.

THIMBAULD, J. F.; LAHAYE, M.; GUILLON, F. Physicochemical properties of food plant cell wall. In: SCHWEIZER, T. F.; EDWARDS, C. **Dietary fibre, a component of food. Nutritional function in health and disease**. Berlin: Springer-Verlag . 1992. P.21-39.

Capítulo 3

Caracterização da microestrutura da fibra alimentar

3.1. Introdução

Nos últimos anos, tem havido um grande interesse em consumir alimentos contendo fibras alimentares, devido ao seu grande potencial de efeitos benéficos no trato intestinal e na prevenção de doenças degenerativas e crônicas. Este conhecimento tem resultado na procura de novas fontes e de pesquisas voltadas para investigar a composição química e suas propriedades nutricionais e tecnológicas, que são consequência de sua origem e das mudanças microestruturais sofridas pelo processamento ao qual foi submetido.

As fontes naturais de fibra são frutas, raízes, legumes, tubérculos, grãos e cereais, mas pode-se encontrar no comércio, alimentos enriquecidos com estes nutrientes na forma concentrada, que são obtidos de resíduos da indústria alimentícia, como é o caso do processo industrial de sucos, particularmente, o de laranja e maracujá que descarta como subproduto mais de 50% do peso da fruta.

Entretanto, como se tem grande interesse neste material na forma de particulado, devido a maior aceitabilidade e facilidade de incorporação no processamento de produtos tradicionais, neste trabalho, procurou-se caracterizar a microestrutura da fibra alimentar do albedo, membrana carpelar e vesícula de suco de laranja e albedo de maracujá, comparando o método de secagem convencional em leito fixo, como método comercial, e o método por liofilização que garante menor modificação da estrutura.

Várias técnicas são usadas para caracterizar a estrutura de alimentos, entretanto, algumas destas são usadas para obter dados específicos e quantitativos da estrutura interna de alimentos particulados, tais como a análise por imagem e técnicas físico-químicas que são clássicas da tecnologia de partícula. Entre as características mais importantes de materiais particulados está sua densidade real e *bulk*, a porosidade e distribuição de tamanho de poro e sua área superficial específica.

3.2. Material e Métodos

Neste estudo, foram avaliadas 24 amostras em pó de fibra alimentar de frações de laranja (albedo, membrana carpelar e vesícula de suco) de maracujá (albedo), obtidos e preparados conforme descrito no Capítulo 1.

3.2.1. Amostragem

A amostragem do material foi realizada usando o método de quarteio, partindo de uma massa de pó de 10 g, obtendo-se uma amostra representativa de 0,5 g, em triplicata, para secagem em estufa a vácuo a temperatura de 40°C por um período de 48 horas. Após secagem, as cápsulas com amostras foram acondicionadas em dessecador. O teor de umidade das amostras variaram entre 4 e 6% para as análises de densidade, porosidade, isothermas de adsorção e microscopia.

3.2.2. Densidade real por picnometria a gás hélio

O equipamento utilizado para determinação da densidade real das fibras foi o picnômetro a gás hélio (MICROMERITICS®, modelo Accupyc 1330). A metodologia utilizada foi de deslocamento de gás. A determinação experimental da densidade foi dividida em três etapas. Iniciou-se com a calibração do equipamento, que consiste em determinar o volume da câmara de amostra através de um material conhecido. Neste caso,

foi utilizada esfera de aço inoxidável de volume igual a $6,371710 \text{ cm}^3$ (isenta de qualquer deformação superficial).

Na calibração, foram utilizados os seguintes parâmetros: 19,85 psig para pressão exercida na câmara de amostra e de $0,001 \text{ psi.min}^{-1}$ para taxa de equilíbrio. A temperatura medida foi de $27,0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

O material foi pesado, para então ser colocado na câmara para a realização das purgas, que consiste na pressurização da câmara de amostra a pressão desejada, seguida de uma rápida despressurização da mesma, cujo objetivo é o arraste de gases e impurezas presente na amostra seca. A precisão adotada para os resultados foi de 0,01% e o número de corridas igual a 10.

Estes parâmetros foram estabelecidos em ensaios preliminares. Os valores das taxas de equilíbrio testadas variaram entre $5 \times 10^{-4} \text{ psi.min}^{-1}$; $5 \times 10^{-3} \text{ psi.min}^{-1}$; $5 \times 10^{-2} \text{ psi.min}^{-1}$, com número de purgas igual 10. Os melhores resultados apresentaram-se na taxa de equilíbrio de $5 \times 10^{-3} \text{ psi.min}^{-1}$ e foi sugerido um aumento no número de purgas de 10 para 20.

3.2.3. Densidade bulk e real por porosimetria de Mercúrio

O aparelho utilizado na caracterização das amostras foi o AutoPore III fabricado pela MICROMERITICS®, o qual pode detectar poros de até 6 nm como limite inferior. Para a realização da análise escolheu-se o tipo de penetrômetro a ser utilizado de acordo com o material (s/n – (10) % Bulb, 1.131 Stem, Powder) no caso, específico para partículas.

Deve-se observar a umidade da amostra que tem de ser o mínimo possível, pois no início da análise o aparelho realiza um vácuo dentro do penetrômetro, de modo a garantir apenas a presença da amostra em seu interior, caso haja umidade inviabiliza a realização deste vácuo. Um segundo cuidado a ser tomado é a perfeita vedação do penetrômetro realizada com uma camada uniforme de uma determinada graxa na borda superior do 'bulbo' do penetrômetro, caso contrário, inviabiliza o estabelecimento do vácuo e pode ocorrer saída de mercúrio. Após, foram realizados as consecutivas pesagens do conjunto penetrômetro + tampa e penetrômetro + tampa + amostra.

A análise no porosímetro consiste de duas etapas: a baixa e a alta pressão (0,5 até 30000psi). Este utiliza uma tensão superficial do mercúrio de 485 mN.m⁻¹ (0,485 N. m⁻¹). Os parâmetros estabelecidos para análise na baixa pressão foram: tempo de equilíbrio de 60 segundos após cada aumento de pressão, pressão de evacuação de 50 µmHg; pressão de preenchimento de mercúrio de 10 psia. Para análise na alta pressão, foi utilizado tempo de equilíbrio de 30 segundos e volume máximo de intrusão de 100 cm³.g⁻¹.

A densidade *bulk* requer o valor de volume total da amostra antes do preenchimento com mercúrio, que é obtido pelo software, dividindo a massa da amostra por este volume. O volume da amostra é encontrado subtraindo-se o volume de mercúrio que ocupa o espaço vazio (não ocupado pela amostra) do volume do penetrômetro preenchido. A determinação do volume exige a medida da massa do penetrômetro vazio, (M_p), a massa da amostra (M_s) e a massa total (M_{total}) do penetrômetro preenchido com mercúrio, isto é:

$$V_{Hg} = \frac{M_{Hg}}{\rho_{Hg}} = \frac{M_{total} - M_p - M_s}{\rho_{Hg}} \quad [3.1]$$

Se V_p é o volume do penetrômetro vazio, o volume *bulk* da amostra (V_{bulk}) é o volume do penetrômetro menos o volume de mercúrio (V_{Hg}). A densidade *bulk*, (ρ_{bulk}), da amostra é então obtida por:

$$\rho_{bulk} = \frac{M_s}{V_p - V_{Hg}} \quad [3.2]$$

O volume absoluto da amostra é encontrado subtraindo o volume de mercúrio que penetra os poros do material (V), obtido no teste de alta pressão, do volume *bulk*. Assim, a densidade real da matriz sólida (ρ_r) é obtida:

$$\rho_r = \frac{M_s}{V_{bulk} - V} \quad [3.3]$$

A porosidade ε da amostra também pode ser obtida da equação:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_r} \quad [3.4]$$

3.2.4. Obtenção da isoterma de adsorção de nitrogênio

A área superficial específica, volume de microporo e diâmetro médio de poro foram determinadas usando o equipamento Gemini 2375 V4.01 da MICROMERITICS®. O método empregado foi o de adsorção de nitrogênio gasoso em condições criogênicas ($T = -196^\circ\text{C}$), utilizando banho de nitrogênio líquido de alta pureza. O equipamento apresenta as seguintes especificações: área superficial específica $\geq 0,001 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e total $\geq 0,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; volume de poro $\geq 4 \times 10^{-6} \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$; faixa de pressão relativa: adsorção de 0,1 a 1,0 P/P_o ; faixa de medida de pressão de 0 a 950 mmHg; pressão de resolução de 0,1 mmHg; precisão e linearidade de aproximadamente 0,5%; resolução mínima de pressão relativa (P/P_o) menor que 10^{-4} .

A amostragem seguiu o procedimento descrito no item 3.2.1. Os parâmetros de operação informados ao programa do equipamento foram os seguintes: taxa de evacuação de 100,00 mmHg/min; tempo de evacuação de 5,0 min; pressão de saturação de 713,30 mmHg; tempo de equilíbrio de 10s; modelo de análise por equilíbrio e massa da amostra.

3.2.5. Área superficial específica

Obtida a isoterma de adsorção, o software do equipamento calcula a área superficial específica multiponto pela teoria de BET (Brunnauer, Emmett e Teller, 1938), descrita segundo Webb e Orr (1997), adotando a relação linearizada apresentada na Eq. (2.12) De acordo com esta equação, a curva de $P/[V_m (P_o - P)]$ em função de P/P_o resulta em uma linha reta, como pode ser vista na Figura 3.1, cuja inclinação é obtida pela equação:

$$s = \frac{C-1}{V_m C} \quad [3.5]$$

e intersecção

$$i = \frac{1}{V_m C} \quad [3.6]$$

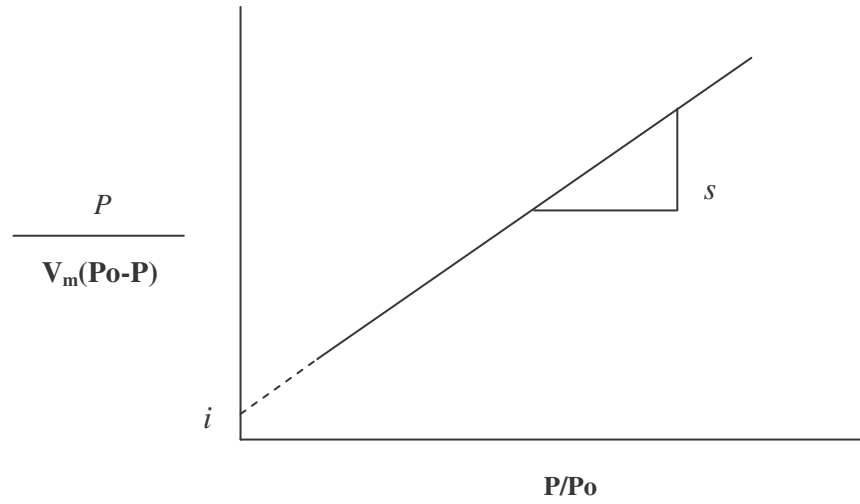


Figura 3.1. Representação característica do modelo de BET.

O volume da monocamada de gás adsorvido V_m e a constante C de BET são calculados da inclinação e da intersecção:

$$V_m = \frac{1}{s + i} \quad [3.7]$$

$$C = \frac{s}{i} + 1 \quad [3.8]$$

A área superficial específica, S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), da amostra é calculada por:

$$S_{BET} = \frac{V_m A N}{m V_o} \quad [3.9]$$

onde A é a área efetiva ocupada por uma molécula de adsorbato ($1,6 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ para o nitrogênio), N é o número de Avogadro (mol^{-1}), m é a massa de adsorbato (g) e V_o é o volume molar do gás a CNTP ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

3.2.6. Volume e diâmetro de poro por isotermas de adsorção

O volume acumulativo de poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) e o diâmetro médio do poro (nm) foram determinados a uma pressão relativa de 0,99.

3.2.7. Distribuição de tamanho de poro por isoterma de adsorção

A distribuição de tamanho de poro foi obtida aplicando o método BJH (Barret, Joyner e Halenda, 1951). Este método é baseado no modelo de condensação capilar desenvolvido por Cohan (1938), o qual oferece a existência de uma camada adsorvida na parede do poro preenchido com o adsorbato condensado e aquele esvaziado. De acordo com este autor, a espessura da camada é dada pela temperatura em função da pressão relativa, não dependendo do raio do poro. Em todos os métodos baseados na condensação capilar, o volume do poro esvaziado, na mudança de pressão em um certo estágio do processo de adsorção, é função da quantidade de adsorbato adsorvido naquele estágio e calculado como volume líquido, conforme a seguinte equação:

$$\Delta V^x = R_i (\Delta V_i - B_i) \quad [3.10]$$

onde: V^x é o volume de mesoporos vazios dado pela variação de pressão no estágio de dessorção; V_i é o volume do líquido adsorvido; R_i é o coeficiente adimensional expressando a transição do volume de líquido de adsorbato que evaporou dos poros (esvaziados) em um certo estágio, para o volume de poro em que aconteceu a dessorção; B_i é o termo de correção que expressa a redução da camada de adsorção do líquido ainda presente no poro esvaziado durante o estágio anterior de dessorção.

Os cálculos são realizados com base na isoterma de adsorção usando os seguintes dados: pressão relativa e volume de adsorbato correspondente e a espessura da camada adsorvida. De acordo com os autores do método, durante o primeiro estágio de dessorção a camada de adsorção é reduzida por Δt_i no poro vazio deste e de estágios anteriores. Esta consideração é justificada por ser o uso do coeficiente R_i e o termo de correção B_i . A fórmula pode finalmente ser descrita como:

$$\Delta V_i^x = \frac{r_i^2}{(r_{k_i} + \Delta e_i)^2} \left(\Delta V_i - \Delta e_i \sum_{j=1}^{j=i-1} \frac{r_j - e_j}{r_j} \Delta S_j^x \right) \quad [3.11]$$

onde: ΔV_i é o volume de mesoporos esvaziados em dada pressão relativa em certo estágio da dessorção; ΔV_i é o volume líquido do adsorbato; r_i é o raio médio efetivo do poro esvaziado durante o i e j estágio de dessorção e adsorção, respectivamente; r_{k_i} é a média Kelvin no centro do raio do poro esvaziado durante o estágio i ; Δe_i é a espessura de adsorção da camada que restou no poro; r_j é o raio médio efetivo do poro esvaziado durante o j estágio de adsorção; e_j é a espessura da camada adsorvida presente no poro; S^x é a área superficial do poro esvaziado de adsorbato durante o processo de dessorção.

No método BJH, a superfície da camada adsorvida nos poros esvaziados durante estágios subseqüentes de dessorção é o produto da área superficial do poro e da proporção da média de Kelvin (que relaciona a curvatura do menisco em um poro cilíndrico à pressão relativa na qual a condensação ocorre) no centro do raio do poro esvaziado no

estágio *i*. A superfície cumulativa, volume de poro e diâmetro médio do poro são obtidos com base na isoterma de adsorção de 1,7 a 30 nm.

3.2.8. *Distribuição de tamanho de poro por porosimetria de mercúrio*

A análise de tamanho de poros se procede de forma similar a de tamanho de partículas. Dependendo do tipo de material e técnica empregada, o tamanho de poro pode ser expresso como diâmetro médio. Outro diâmetro que pode ser obtido dividindo o volume total do poro por sua área superficial total. Este é análogo ao diâmetro de Stokes para a partícula e conhecido por diâmetro de poro de Washburn.

Os resultados para a distribuição de tamanho de poros podem ser expressos através dos diâmetros médios aritméticos ou geométricos, baseados no comprimento, área superficial, volume ou mesmo como taxa de distribuição volumétrica ou de área superficial. Todas estas distribuições podem ser derivadas diretamente dos dados experimentais.

O valor máximo de pico da derivada da curva cumulativa logarítmica pode também ser usado como diâmetro médio, mas existe uma diferença deste quanto ao procedimento de derivação aplicado. É mais significativo traçar logaritmicamente a derivada da curva cumulativa do que a derivada da curva logarítmica. A primeira apresenta um significado físico, enquanto que a segunda somente pode ser usada em termos de comparação (DEES; POLDERMAN, 1981; WEBB; ORR, 1997). Estes autores apresentam algumas distribuições de tamanho de poros e suas representações gráficas.

Ao final da análise da amostra sob alta pressão, o programa apresenta um relatório com os valores da área total de poros, tamanho médio dos poros baseado na área e no volume das partículas, média de tamanho dos poros ($4V/A$), densidades *bulk* e aparente, porosidade, uma tabela com os resultados da intrusão do mercúrio na amostra no decorrer da análise e cinco gráficos: volume de intrusão de mercúrio acumulativo,

incremental, diferencial e *log* diferencial *versus* o tamanho de poro e da área de poro acumulativa *versus* o tamanho de poro.

Alguns destes resultados serão apresentados no apêndice por constituírem gráficos complementares ao estudo. A discussão estará contida no item de resultado.

3.2.9. *Microscopia eletrônica de varredura*

A estrutura da fibra alimentar dos materiais estudados foram observadas utilizando-se imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), geradas no equipamento JSM 5900 LV do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, Campinas, SP, na tensão de 15kV, em diversas magnitudes e diâmetro do feixe de 25 mm e detector de imagens elétrons secundários.

As amostras foram colocadas no porta-amostra (STUB) de forma a registrar imagens das partículas.

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1. *Densidade real e bulk*

Nas análises de picnometria a gás, um erro que geralmente é desprezado, mas que se torna especialmente significativo quando se usa material com área superficial alta é a correção do volume da amostra. Essa correção é necessária devido à existência de um volume excedente de gás proveniente das moléculas de hélio que estão na interface da superfície do sólido. O raio da molécula de hélio é de 0,097 nm. O volume da amostra, em cm³, deve ser diminuído pela quantidade fornecida pela equação:

$$\text{Volume de excesso} = 0,97 \times 10^{-4} (M \cdot S_{BET}) \quad [3.12]$$

onde: M é massa da amostra em gramas, S_{BET} é a área superficial da amostra em $m^2.g^{-1}$. A correção é feita subtraindo o volume calculado pela Equação 3.12, do volume determinado no picnômetro e a densidade é recalculada dividindo a massa da amostra pelo volume corrigido (WEBB; ORR, 1997). A comparação dos dados experimentais com os dados corrigidos revelou que o erro é da ordem de grandeza de 10^{-3} , com exceção para as amostras VS L 2 e 3 que ficou na ordem de 10^{-2} . Com esse erro desprezível, optou-se por utilizar a densidade experimental.

Os resultados experimentais para a densidade real determinados pelo picnômetro e porosímetro e a densidade *bulk* das fibras são apresentados na Tabela 3.1. O desvio padrão dos resultados da densidade real do picnômetro é da ordem de grandeza de 10^{-2} , comprovando que as análises realizadas no picnômetro de gás hélio, apresentaram boa reprodutibilidade.

Os valores da densidade real obtida por picnometria, das fibras de albedo e membrana carpelar de laranja não diferiram com relação ao método de secagem. Quanto às amostras de vesícula de suco e albedo de maracujá liofilizado é possível verificar diferenças, pois obtiveram valores maiores do que o material submetido à secagem em leito fixo. Os maiores valores obtidos foram para fibra alimentar de albedo de laranja liofilizado, em torno de $1,9 \text{ g.cm}^{-3}$ e para os demais materiais verificam-se valores de densidade entre $1,4$ e $1,7 \text{ g.cm}^{-3}$. Quanto à diferença de tamanho das fibras, foi possível estabelecer uma relação inversamente proporcional com a densidade, estando de acordo com a literatura.

A densidade de alguns pós alimentares como maltodextrina, determinado pelo método de picnometria a gás hélio foi de $1,27 \text{ g.cm}^{-3}$ (COLLARES, 2001) e ficou próxima aos valores apresentados para produtos alimentares publicados por Peleg (1983). Panchev e Karageorgiev (2000) encontraram, para casca de laranja liofilizada, uma densidade de $9,97 \text{ g.cm}^{-3}$ determinada em porosimetria de mercúrio.

Nos resultados experimentais para densidade *bulk* das fibras obtidas por porosimetria de mercúrio, verifica-se que os valores para esta densidade foram de duas a três vezes menores quando o material foi desidratado por liofilização do que para o lote submetido à secagem convencional em leito fixo. Este comportamento é compreendido

pelo aumento de massa devido ao encolhimento e, conseqüentemente, aumenta a densidade. Para liofilização, verifica-se que o material torna-se mais desidratado sem que ocorra o efeito de encolhimento.

Tabela 3.1. Resultados de densidade real e *bulk* de fibra alimentar.

<i>Densidades</i>						
	<i>AL L 1</i>	<i>AL L 2</i>	<i>AL L 3</i>	<i>AL S 1</i>	<i>AL S 2</i>	<i>AL S 3</i>
<i>Real (picnômetro)</i>	1,549	1,568	1,610	1,514	1,519	1,520
<i>Desvio padrão</i>	0,004	0,019	0,001	0,000	0,000	0,001
<i>Bulk (porosímetro)</i>	0,633	0,461	0,438	1,221	1,147	0,988
<i>Desvio padrão</i>	0,003	0,000	0,009	0,002	0,004	0,006
<i>Real (porosímetro)</i>	2,175	1,060	1,127	1,780	2,041	1,692
<i>Desvio padrão</i>	0,004	0,001	0,005	0,000	0,001	0,002
	<i>MC L 1</i>	<i>MC L 2</i>	<i>MC L 3</i>	<i>MC S 1</i>	<i>MC S 2</i>	<i>MC S 3</i>
<i>Real (picnômetro)</i>	1,536	1,568	1,613	1,510	1,534	1,564
<i>Desvio padrão</i>	0,004	0,002	0,014	0,001	0,006	0,000
<i>Bulk (porosímetro)</i>	0,619	0,557	0,319	1,441	1,214	1,201
<i>Desvio padrão</i>	0,003	0,006	0,014	0,001	0,006	0,000
<i>Real (porosímetro)</i>	1,227	1,107	1,198	1,628	1,520	1,508
<i>Desvio padrão</i>	0,002	0,003	0,008	0,000	0,002	0,002
	<i>VS L 1</i>	<i>VS L 2</i>	<i>VS L 3</i>	<i>VS S 1</i>	<i>VS S 2</i>	<i>VS S 3</i>
<i>Real (picnômetro)</i>	1,648	1,775	1,748	1,470	1,484	1,499
<i>Desvio padrão</i>	0,013	0,013	0,003	0,001	0,003	0,000
<i>Bulk (porosímetro)</i>	0,274	0,228	0,265	1,078	1,371	1,037
<i>Desvio padrão</i>	0,09	0,016	0,003	0,001	0,003	0,000
<i>Real (porosímetro)</i>	0,464	0,799	0,000	1,412	1,973	1,406
<i>Desvio padrão</i>	0,001	0,004	0,006	0,002	0,006	0,005
	<i>AM L 1</i>	<i>AM L 2</i>	<i>AM L 3</i>	<i>AM S 1</i>	<i>AM S 2</i>	<i>AM S 3</i>
<i>Real (picnômetro)</i>	1,997	2,105	1,911	1,528	1,538	1,541
<i>Desvio padrão</i>	0,007	0,035	0,013	0,002	0,006	0,003
<i>Bulk (porosímetro)</i>	0,213	0,326	0,395	1,081	1,211	1,288
<i>Desvio padrão</i>	0,007	0,035	0,013	0,002	0,006	0,003
<i>Real (porosímetro)</i>	1,209	0,000	0,722	1,479	2,190	2,247
<i>Desvio padrão</i>	0,003	0,006	0,008	0,000	0,005	0,002

AL - albedo de laranja; MC- membrana carpelar de laranja; VS - vesícula de suco de laranja; AM - albedo de maracujá; L- secagem em liofilizador; S- secagem em leito fixo; 1 - intervalo granulométrico de 0,30 a 0,42mm; 2 - intervalo granulométrico de 0,21 a 0,30mm; 3 - intervalo granulométricos 0,14 a 0,21mm.

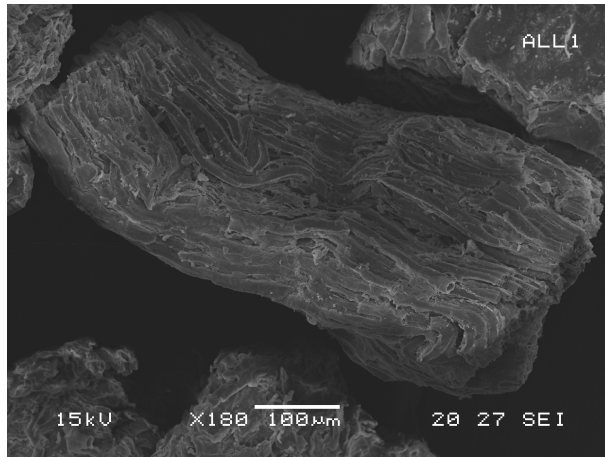
O aspecto de encolhimento das amostras pode ser visualizado nas microfotografias nas Figuras 3.2 a 3.5 que são respectivas as fibras de albedo de laranja, membrana carpelar de laranja, vesícula de suco de laranja e albedo de maracujá, em diversas magnitudes.

Para albedo de maracujá e membrana carpelar de laranja, verifica-se que a densidade *bulk* é diretamente proporcional ao tamanho, isto é, quando o tamanho diminui, observa-se um decréscimo da densidade. Diferente relação foi estabelecida na densidade real, sugerindo, como já esperado, a ocorrência de empacotamento das partículas menores, aumentando a massa da amostra num dado volume.

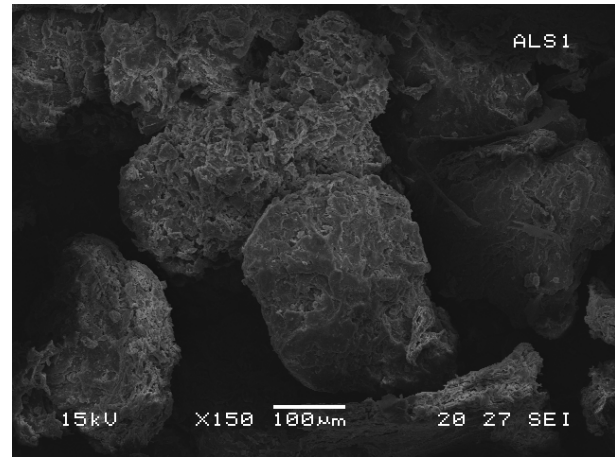
É importante ressaltar que o volume esqueleto da amostra é determinado com a entrada de mercúrio nos poros através do incremento de pressão. Quando na pressão máxima, todos os poros abertos estiverem preenchidos, o volume de mercúrio introduzido na amostra é igual ao volume total de poros (WEBB, 2001a). A diferença entre o volume total de poros e o volume envelope ou *bulk*, quando a amostra não tiver poros fechados, é o volume real.

Se a amostra contém poros menores que o diâmetro mínimo de poro em que o mercúrio pode ser introduzido (3 nm), a precisão na determinação do volume (esqueleto) está comprometida. Nestes materiais, o volume real deveria ser menor que o obtido na picnometria. Gases como hélio e nitrogênio podem penetrar em microporos e mesoporos onde o mercúrio não pode ser introduzido. A diferença no volume obtido através da porosimetria de mercúrio e aquele obtido na picnometria indica uma faixa de volume do poro mínimo que é correspondente ao tamanho da molécula do gás (WEBB, 2001a).

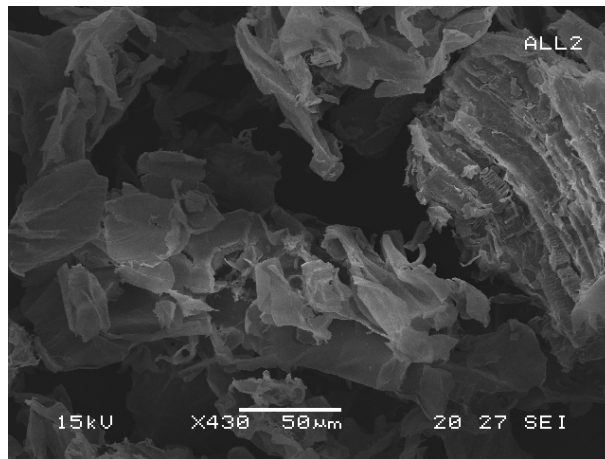
A diferença entre o volume esqueleto obtido pela porosimetria e o volume real obtido pela picnometria, indica uma limitação do método porque a molécula de mercúrio não preenche um certo volume dos poros existentes que possuem tamanho mínimo que são preenchidos pela molécula de hélio. A densidade real determinada pelo porosímetro de mercúrio é comparada ao do picnômetro como medida da veracidade dos poros que o equipamento está analisando. De acordo com a técnica, é esperado que esta seja maior devido ao tamanho da molécula de mercúrio ser maior do que a do hélio.



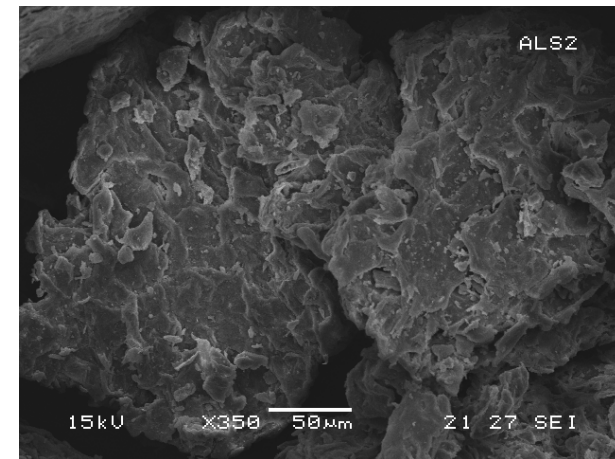
a) Albedo de laranja liofilizado T1 (180x)



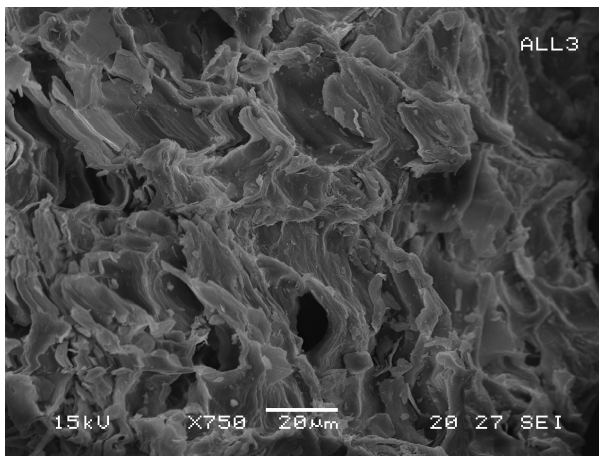
d) Albedo de laranja seco em leito fixo T1 (150x)



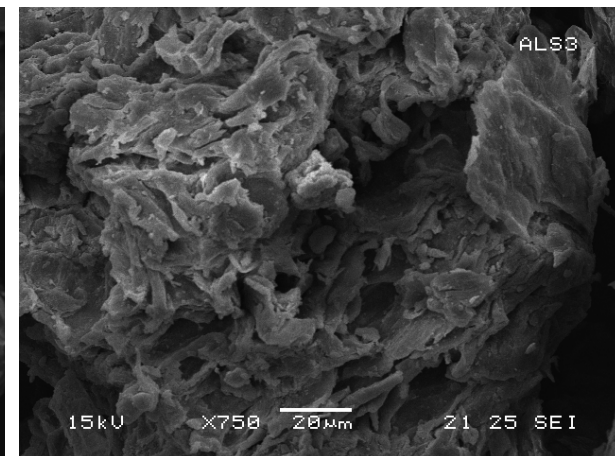
b) Albedo de laranja liofilizado T2 (430x)



e) Albedo de laranja seco em leito fixo T2 (350x)

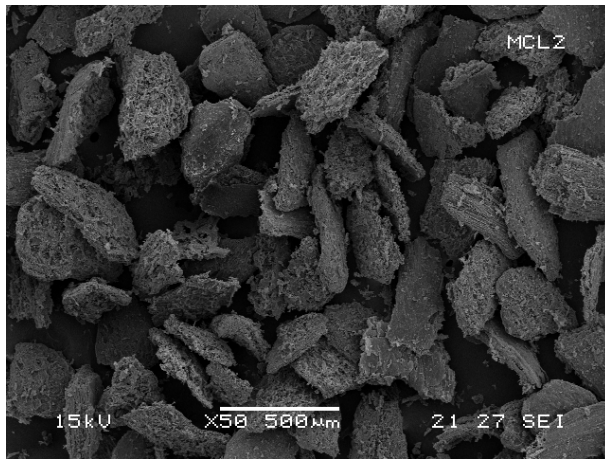


c) Albedo de laranja liofilizado T3 (750x)



f) Albedo de laranja seco em leito fixo T3 (750x)

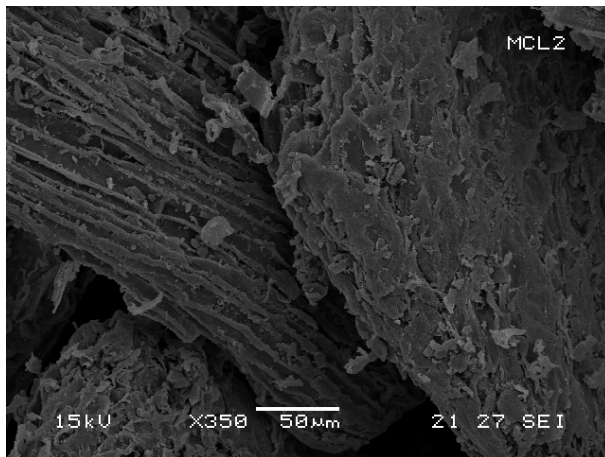
Figura 3.2. Microfotografias de fibra alimentar de albedo laranja.



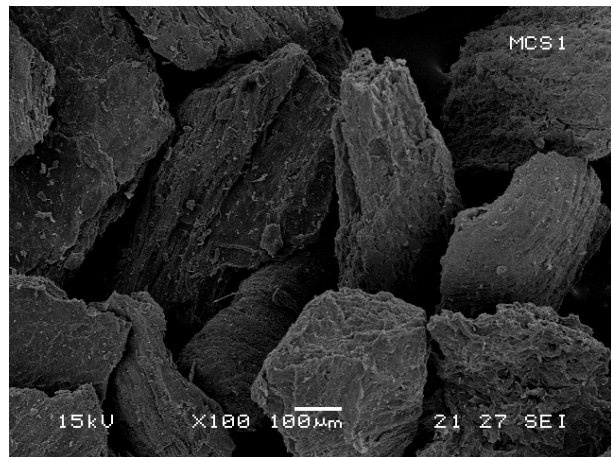
a) Membrana carpelar liofilizado T2 (50x)



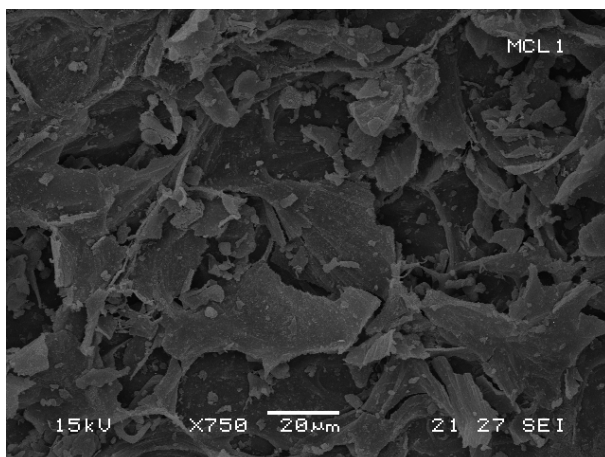
d) Membrana carpelar seco em leito fixo T1 (200x)



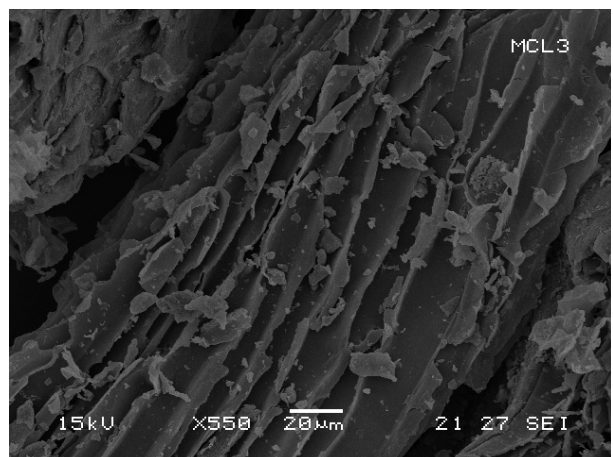
b) Membrana carpelar liofilizado T2 (350x)



e) Membrana carpelar seco em leito fixo T1 (100x)

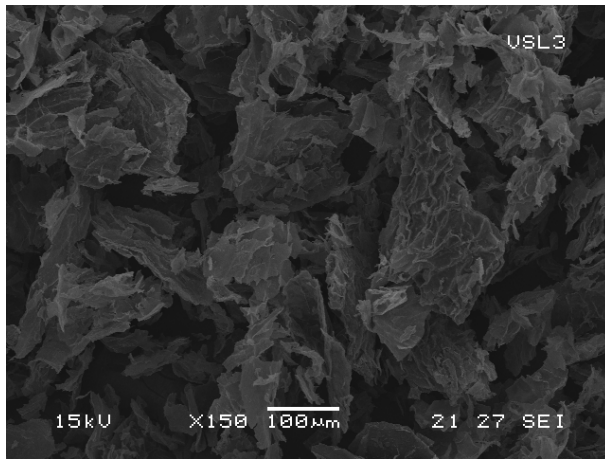


c) Membrana carpelar liofilizado T1 (750x)

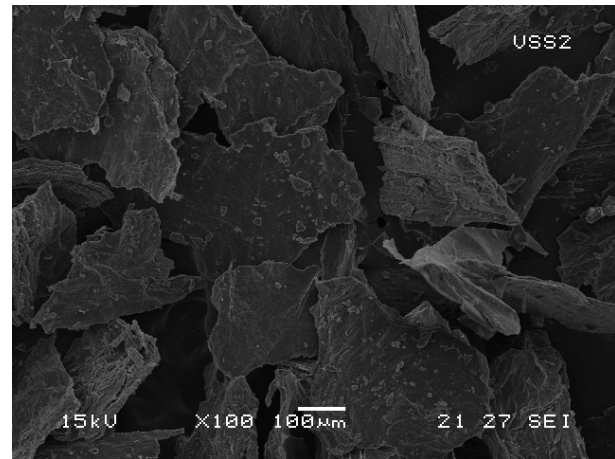


f) Membrana carpelar seco em leito fixo T3 (550x)

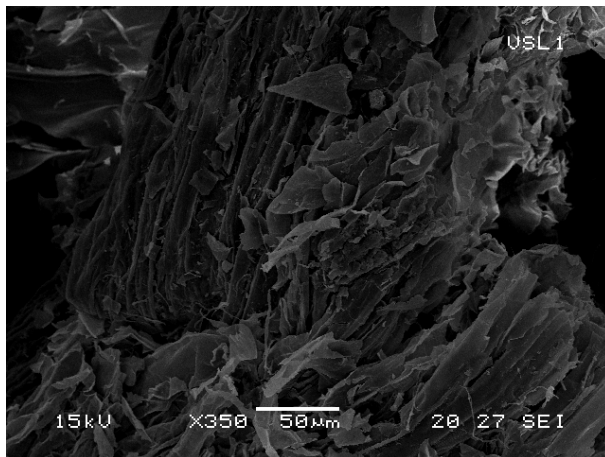
Figura 3.3. Microfotografias de fibra alimentar de membrana carpelar de laranja.



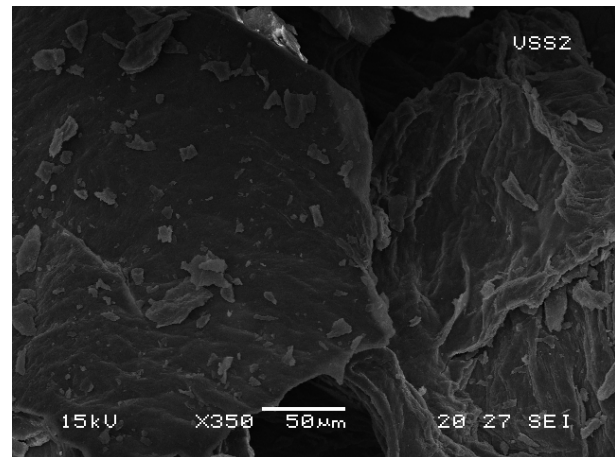
a) Vesícula de suco liofilizado T2 (150x)



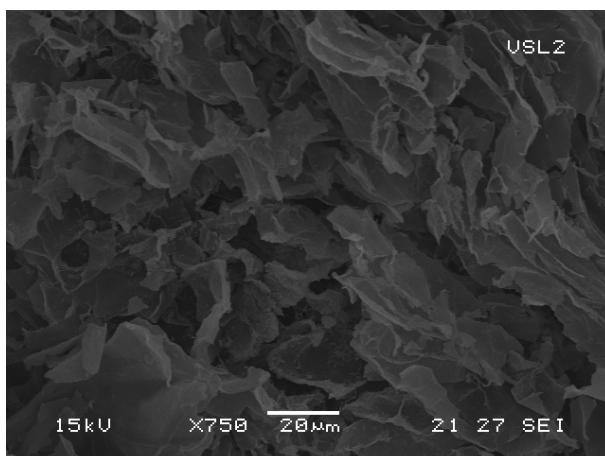
d) Vesícula de suco seco em leito fixo T2 (100x)



b) Vesícula de suco liofilizado T1 (350x)



e) Vesícula de suco seco em leito fixo T2 (350x)

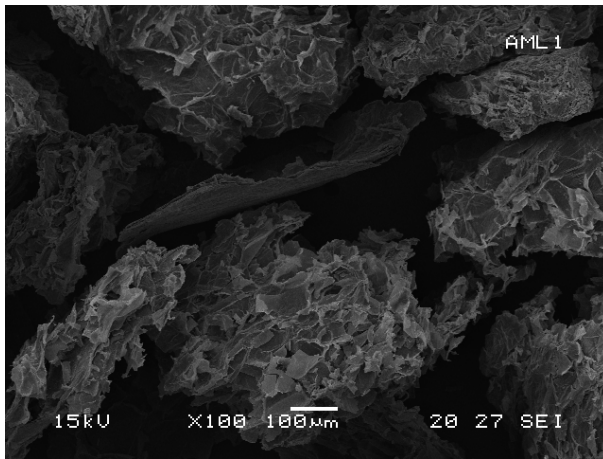


c) Vesícula de suco liofilizado T2 (750x)

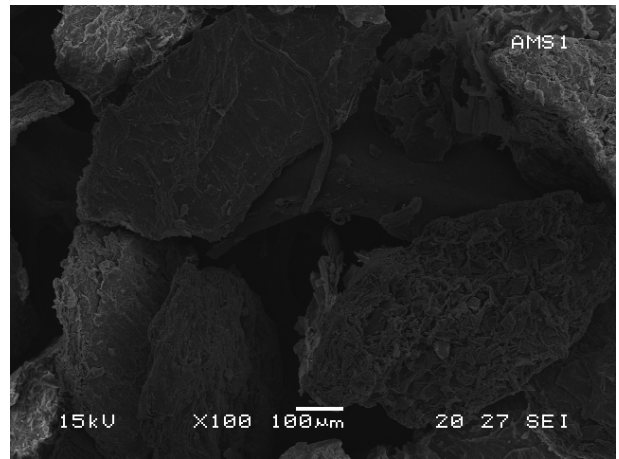


f) Vesícula de suco seco em leito fixo T2 (750x)

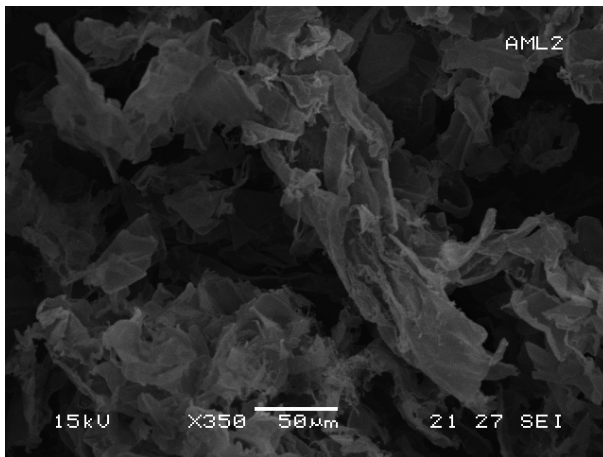
Figura 3.4. Microfotografias de fibra alimentar de vesícula de suco de laranja.



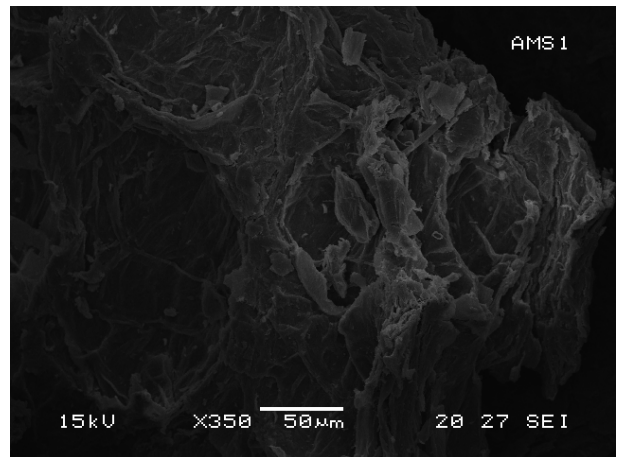
a) Albedo de Maracujá Liofilizado T1 (100x)



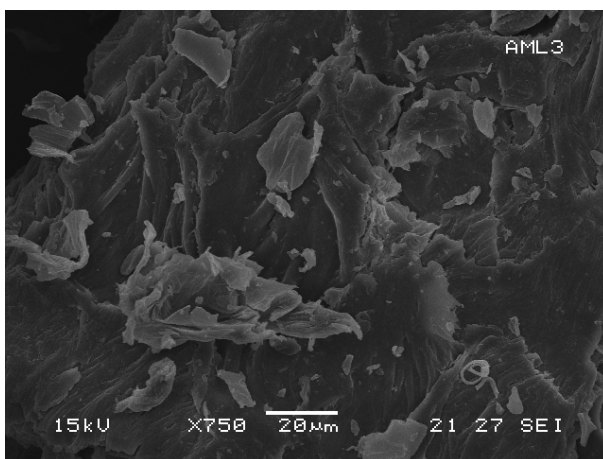
d) Albedo de Maracujá Seco em Leito Fixo T1 (100x)



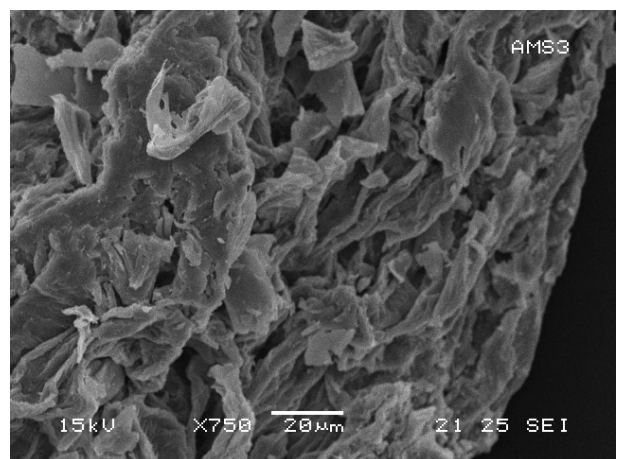
b) Albedo de Maracujá Liofilizado T2 (350x)



e) Albedo de Maracujá Seco em Leito Fixo T1 (350x)



c) Albedo de Maracujá Liofilizado T3 (750x)



f) Albedo de Maracujá Seco em Leito Fixo T3 (750x)

Figura 3.5. Microfotografias de fibra alimentar de albedo de maracujá.

Observando-se a microfotografias (Figuras 3.2 a 3.5), verifica-se a diferença na estrutura dos materiais submetidos à diferentes métodos de secagem. As fibras liofilizadas (primeira coluna) apresentam as paredes celulares mais folheadas, finas, menos densas, com várias dobras, e as partes côncavas podem ser visualizadas com clareza, as fibras desidratadas pelo método convencional em leite fixo aparentam mais densas, grossas, com mais nervuras e regiões compactadas. É necessário ressaltar que a magnitude das imagens de microscopia são diferentes, oferecendo visões diferenciadas dos materiais.

Avaliando a diferença entre os materiais é possível observar, nas microfotografia, as nervuras paralelas formadas na fibra da membrana carpelar e vesícula de suco de laranja, bem como, a espessura das partículas, diferentes dos albedos de laranja e maracujá, cujo aspecto é mais liso.

3.3.2. Porosidade

Os resultados para porosidade total, calculada pela Equação 3.4 e a determinada pelo porosímetro de mercúrio, são apresentados na Tabela 3.2.

É possível observar que a porosidade calculada pela Equação 3.4 foi, para todos os materiais, inversamente proporcional ao tamanho da partícula, o que está em concordância com a literatura, apresentando-se duas a três vezes maior para a fibra liofilizada. Como a porosidade é calculada através da densidade real e *bulk* que são obtidas no picnômetro e porosímetro, respectivamente, e por sua vez são calculadas pela massa e o volume, refletindo uma relação inversamente proporcional a este último, conseqüentemente, o método de secagem em leite fixo favoreceu um menor volume de gás hélio e do mercúrio injetado na amostra, revelando que o espaço vazio existente interpartícula e intrapartícula foi reduzido devido ao efeito de encolhimento provocado pelo tratamento térmico, como verificado nas microfotografias acima (Figuras 3.2 a 3.5) que apresenta, principalmente na magnitude de 750x (Figuras c e f), o nível de redução característico e da irregularidade de cada material.

Tabela 3.2. Comparação das porosidades calculadas pela Equação 3.4 e obtidas pelo porosímetro.

<i>Porosidades</i>						
	<i>AL L 1</i>	<i>AL L 2</i>	<i>AL L 3</i>	<i>AL S 1</i>	<i>AL S 2</i>	<i>AL S 3</i>
<i>Calculada Eq. 3.4</i>	59,11	70,58	72,77	19,36	24,51	35,03
<i>Porosímetro de Hg</i>	70,88	56,50	61,09	31,42	43,81	41,65
	<i>MC L 1</i>	<i>MC L 2</i>	<i>MC L 3</i>	<i>MC S 1</i>	<i>MC S 2</i>	<i>MC S 3</i>
<i>Calculada Eq. 3.4</i>	59,68	64,48	80,24	6,682	20,84	23,23
<i>Porosímetro de Hg</i>	49,51	49,70	97,34	12,95	20,10	20,40
	<i>VS L 1</i>	<i>VS L 2</i>	<i>VS L 3</i>	<i>VS S 1</i>	<i>VS S 2</i>	<i>VS S 3</i>
<i>Calculada Eq. 3.4</i>	76,44	87,14	84,83	26,67	7,59	30,80
<i>Porosímetro de Hg</i>	96,01	71,44	85,91	23,65	30,49	26,24
	<i>AM L 1</i>	<i>AM L 2</i>	<i>AM L 3</i>	<i>AM S 1</i>	<i>AM S 2</i>	<i>AM S 3</i>
<i>Calculada Eq. 3.4</i>	89,34	84,52	89,81	29,28	21,23	22,92
<i>Porosímetro de Hg</i>	82,40	86,62	73,05	26,94	44,69	47,14

AL - albedo de laranja, MC- membrana carpelar de laranja; VS - vesícula de suco de laranja; AM - albedo de maracujá; L- secagem em liofilizador; S- secagem em leito fixo; 1 - intervalo granulométrico de 0,30 a 0,42mm; 2 - intervalo granulométrico de 0,21 a 0,30mm; 3 - intervalo granulométricos 0,14 a 0,21mm.

A diferença entre os resultados calculados pela Equação 3.4 e os obtidos pelo porosímetro de mercúrio deve-se ao fato de que o porosímetro utiliza a mesma equação para o cálculo da porosidade, mas usando o valor de densidade real obtido de uma maneira mais precisa pelo picnômetro, devido à maior capacidade do gás hélio em penetrar os microporos dos materiais. Ainda, com a utilização da Equação 3.4 que corrige o volume da massa de sólido obtido pelo picnômetro, sempre existirá uma diferença entre estas duas formas de obtenção da porosidade. Quando se utiliza a densidade real fornecida pelo picnômetro, o resultado obtido para porosidade estará menos sujeito a erros e será mais confiável do que aquele fornecido pelo porosímetro, particularmente no caso de microporos, devido à limitação do porosímetro em detectar microporos.

Panchev e Karageorgiev (2000) encontraram valores de 31,40% de porosidade para casca de laranja liofilizada, este valor está bem abaixo dos encontrados para fibra de albedo da laranja neste trabalho.

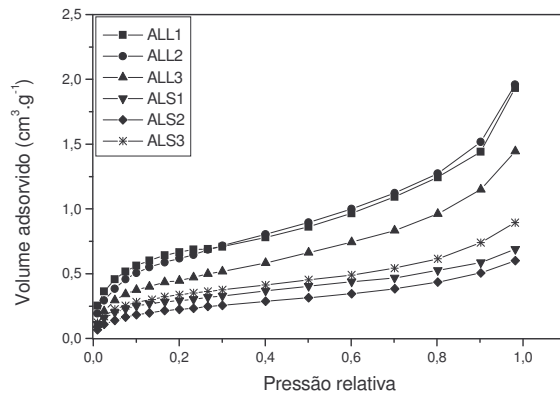
3.3.3. *Isotermas de adsorção de nitrogênio*

As isotermas de adsorção de nitrogênio para fibra alimentar de albedo, membrana carpelar e vesícula de suco de laranja e albedo de maracujá são apresentadas nas Figuras 3.6. A forma obtida para as curvas é característica de uma isoterma tipo II, de acordo com a classificação da IUPAC (SING et al., 1985). Curvas similares foram obtidas para outros materiais biológicos.

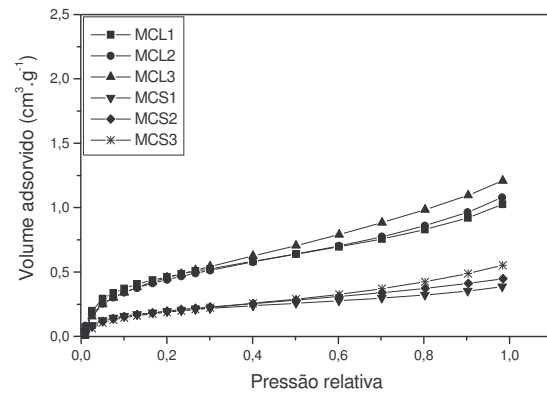
A isoterma tipo II tem como característica duas inflexões, a primeira é côncavo para o eixo P/P_o , corresponde à adsorção em monocamada, isto é, revela que a monocamada foi preenchida. O volume adsorvido até o ponto B (da primeira inflexão) expressa uma estimativa da quantidade de adsorbato requerido para a cobertura da unidade de massa da superfície sólida com uma completa monocamada, isto representa a capacidade da monocamada. Com aumento da pressão relativa, mais camadas vão se depositando, até a saturação, quando então o número de camadas pode ser considerado infinito. Se a curvatura (inflexão) no ponto B é brusca (raio de curvatura muito pequeno), vai aparecer a seguir, uma região com tendência à linearidade, que é considerada como a região de formação da multicamada. Após esta fase quase linear, aparece a segunda inflexão, esta convexa para o eixo P/P_o , indica a formação de uma camada adsorvida cuja espessura aumenta progressivamente igual à pressão de vapor de saturação. Quando, a camada adsorvida torna-se um volume líquido ou sólido (condensação capilar), pode haver escoamento por condensação nos poros preenchidos com adsorbato líquido, isto ocorre quando formou o capilar. Este tipo de isoterma é obtido em materiais mesoporosos e macroporosos, que permite adsorção irrestrita de monocamada para acontecer em alta pressão relativa (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999; JUSZCZAK; FORTUNA; WODNICKA, 2002).

Isotermas do tipo II, obtidas experimentalmente, muitas vezes mostram uma porção linear. O ponto onde esta região começa foi chamada por BET como o ponto B e a extrapolação deste valor na ordenada fornece a capacidade da monocamada, isto é, este ponto indica o término da formação de uma monocamada completa de adsorbato sobre o adsorvente (I). As fases seguintes são de formação da multicamada (II) e condensação capilar (III).

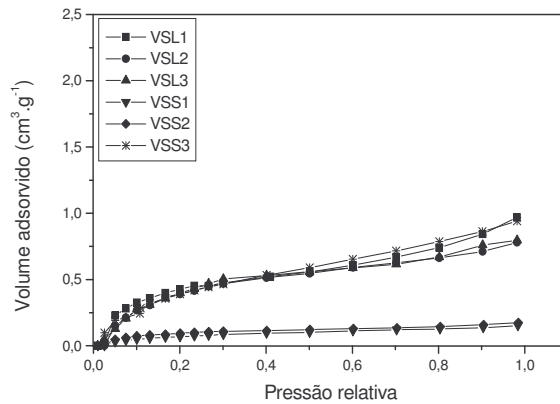
Nos ensaios realizados para o albedo de laranja (Figura 3.6) submetidas à secagem em leito fixo, as fases de formação da monocamada e de preenchimento dos poros, correspondem a 30% do volume total adsorvido e para a fibra liofilizada, aproximadamente 25% do total. Nas curvas obtidas para amidos por Juszczak, Fortuna e Wodnicka (2000), este percentual foi de 14%.



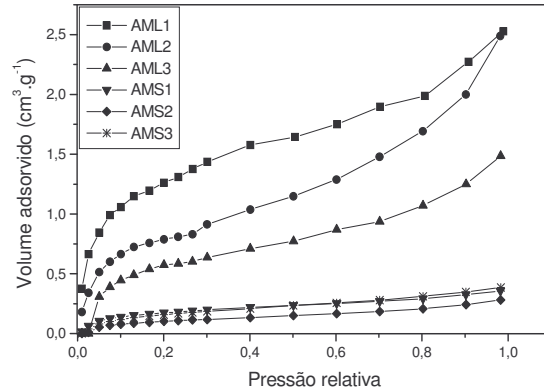
a) Albedo de laranja



b) Membrana carpelar de laranja



c) Vesícula de suco de laranja



d) Albedo de maracujá

Figura 3.6. Isoterma de adsorção de nitrogênio para fibra alimentar.

Para a isoterma de fibra de albedo da laranja, verifica-se que até o ponto B, o volume adsorvido foi alto, aproximadamente $0,6 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, para membrana carpelar e vesícula de suco foi abaixo de $0,5 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ e para albedo de maracujá, quase $1,0 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Estes, quando comparados com os amidos estudados por Juszczak, Fortuna e Wodnicka (2002), que encontrou valores de $0,1 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, revela que existem mais microporos na fibra alimentar do que nos amidos.

Os volumes adsorvidos para fibras liofilizadas foram maiores, com exceção da vesícula de suco desidratada em leito fixo com tamanho 3 (VS S 3) que obteve valores próximos aos da fibra liofilizada. Cadden (1988) estudou isotermas de adsorção de água de fibras alimentares e relata que estas são mais influenciadas pelo tipo de fibra do que pelo tamanho de partícula. Entretanto, mudanças estruturais podem ocorrer devido às propriedades de retenção de água de certas fibras.

Pode-se observar que em todos os materiais submetidos à desidratação por liofilização, resultou em maior adsorção de nitrogênio do que as fibras desidratadas em secadores de leito fixo devido às características do processo de desidratação. Teoricamente, o processo de secagem por liofilização proporciona menor dano ao material.

O volume de adsorção foi quase duas vezes maior para fibra liofilizada do que para fibra desidratada pelo método convencional em leito fixo. Quanto ao tamanho de partícula pode-se estabelecer uma relação inversamente proporcional, isto é, a adsorção aumentou com a diminuição do tamanho de partícula.

Sing e colaboradores (1985) dizem que se o sólido não contém macroporos, a isoterma permanece próxima à horizontal através da mudança de P/P_o e o volume total de poro é bem definido. Na presença de macroporos a curva da isoterma sobe rapidamente, próximo de $P/P_o = 1$ e, se os macroporos são muito extensos, pode exibir uma inclinação essencialmente vertical. Esse comportamento não foi verificado nos materiais estudados.

Na Figura 3.6 (b), observa-se as isotermas de adsorção das fibras da membrana carpelar da laranja. O volume de adsorção foi quase duas vezes maior para fibra liofilizada do que para fibra desidratada pelo método convencional em leito fixo. Para esta amostra, o volume adsorvido obteve 40 e 36 %, até o ponto B (arbitrado em P/P_o igual a 0,1) no

tamanho de partícula 1 (0,42 a 0,30mm) para fibra liofilizado e seca em leito fixo, respectivamente.

Pode-se observar que a fibra alimentar de laranja, submetida à desidratação por liofilização, obteve maior adsorção de nitrogênio do que as fibras desidratadas em secadores de leito fixo devido às características do processo de desidratação.

A vesícula de suco foi o material, dentre os estudados, que apresentou o menor valor de volume adsorvido ($1,0 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). Os volumes adsorvidos para fibras liofilizadas foram maiores, com exceção da vesícula de suco seca em leito fixo com tamanho 3 (VS S 3), que obteve valores próximos aos da liofilizada.

O albedo de maracujá foi a amostra que apresentou maior volume adsorvido para as amostras submetidas a liofilização. Avaliado o percentual até o ponto B (P/P_0 igual a 0,1) obtiveram entre 28 e 30 % para os tamanhos 1 e 2, e 39 e 42% para as amostras secas em leito fixo e liofilizada, respectivamente.

Com relação ao tamanho de partícula as fibras de albedo de laranja, vesícula de suco e albedo de maracujá não apresentaram tendência de comportamento. Apenas para a amostra de membrana carpelar o volume adsorvido apresentou-se inversamente proporcional ao tamanho das partículas, provavelmente influenciado pela geometria plana do material.

3.3.4. *Área superficial específica*

Os resultados de área superficial específica obtidos a partir dos dados de adsorção de nitrogênio e calculados pelo método BET (Equação. 3.9), para as fibras obtidas de albedo, membrana carpelar e vesícula de suco de laranja e albedo de maracujá, são apresentados na Tabela 3.3.

Comparando os métodos de secagem, verifica-se que as fibras liofilizadas apresentaram valores maiores de área superficial específica. Este resultado está de acordo com a literatura sobre materiais liofilizados, por constituir um método de secagem em vácuo intenso, promovendo a sublimação do gelo formado, preserva a integridade física do material e garante as propriedades originais do produto.

Tabela 3.3. Resultados da área superficial específica, em $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, calculada a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio.

Amostras	<i>Área superficial específica S_{BET}</i>					
	L 1	L 2	L 3	S 1	S 2	S 3
AL	2,2447	2,3016	1,6491	0,8248	1,0338	1,1989
MC	1,6961	1,6957	1,8197	0,6966	0,7502	0,7379
VS	1,5933	1,7617	2,0073	0,3034	0,3676	1,6147
AM	2,0914	2,8243	4,5253	0,644	0,3974	0,6367

AL - albedo de laranja, MC – membrana carpelar, VS – vesícula de suco, AM - albedo de maracujá, L – liofilizado, S – secagem em leito fixo; 1, 2 e 3 tamanhos de partículas

Comparando a mesma granulometria e diferentes métodos de secagem, verifica-se que as amostras liofilizadas obtiveram mais que o dobro da área superficial da fibra seca em leito fixo. Isto indica que o processamento ao qual foi submetido (secagem em leito fixo com temperatura de 75°C e velocidade de ar de 1 m.s^{-1}) promoveu uma considerável redução de área superficial específica nas fibras estudadas, sendo necessário avaliar estes materiais em um método de secagem mais brando, sem perder de vista a viabilidade econômica.

A área superficial específica, para a maioria das amostras, apresentou-se crescente com relação ao tamanho de partícula, estando de acordo com a literatura. Este parâmetro assegura grande diferença na adsorção de diversas substâncias como água, óleo, entre outros, e nas reações quando adicionar partículas de fibra em alimentos. O conhecimento desse comportamento é indispensável nos cálculos e definições dos processos de engenharia.

É necessário ressaltar que a fibra alimentar é um material orgânico, sem forma geométrica definida (como pode ser visualizado nas Figuras 3.2 a 3.5) e que, segundo Svarovsky (1987), a forma da partícula afeta a interação entre sólido poroso e o gás. Partículas como pós, flocos e materiais fibrosos apresentam certa obstrução do fluxo, devido ao arranjo de partículas, que promove maior área de contato entre partículas menores, de modo que, a área superficial obtida com métodos de interação como a

adsorção de gás é menor. Comparando com os dados das amostras de casca de laranja obtidos por Panchev e Karageorgiev (2000) verifica-se que os valores de área superficial determinadas no presente trabalho para albedo de laranja apresentam-se maiores.

Com exceção das amostras AL L, AM S e MC S, que não apresentaram área superficial maior quando reduziu o tamanho, este resultado pode ser justificado pelo tamanho e forma das partículas, que promoveu arranjos complexos, onde partículas menores podem ter se arranjado nos espaços vazios, proporcionando uma área de contato entre faces das partículas ou promovendo fendas com dimensões dentro do limite de leitura do equipamento, resultando em uma baixa área superficial.

É necessário considerar que o segundo e terceiro estágios do processo de adsorção (formação da multicamada e condensação capilar) tem evidente dependência do tamanho da partícula e do nível de empacotamento. Segundo Rouqueirol, Rouqueirol e Sing (1999), alguns estudos teóricos e experimentais têm sido desenvolvidos por pesquisadores nos últimos anos para avaliar a área superficial de esferas não-porosas, com diferentes tamanhos que promovem diferentes níveis de empacotamentos. Entretanto, as esferas têm formas geométricas conhecidas, diferentes de materiais biológicos, em que, geralmente, não se conhece a geometria nem as interações químicas.

Comparando estes dados com outros trabalhos com materiais biológicos, verifica-se que as fibras possuem área superficial específica próxima as da maltodextrina (SCHOONMAN et al., 2001) encontrando um intervalo de 0,01 a 1,52 m².g⁻¹. Berlin, Howard, e Pallansch (1964) determinaram a área superficial de leite em pó, pela teoria BET em isoterma de nitrogênio, em diferentes métodos de secagem, encontrando valores de 0,10 a 0,64 m².g⁻¹. A área superficial total da palha e de frações do grão de trigo, para uso como fibra alimentar foram determinadas por Chesson, Gardner e Wood (1997), usando o método de adsorção de gás, encontraram para internódio 3,3 m².g⁻¹; totalidade do grão 0,7 m².g⁻¹, grão moído 1,0 m².g⁻¹, fração do farelo 1,1 m².g⁻¹, fração aleurone 1,5 m².g⁻¹ e para fração do endosperma 1,6 m².g⁻¹. Estes valores apresentam-se próximos dos encontrados para as fibras estudadas neste trabalho.

3.3.5. *Distribuição de tamanho de poro por adsorção de nitrogênio*

Na Tabela 3.4, observa-se os resultados da estimativa de porosidade por adsorção de nitrogênio, calculados pelos métodos de BET e BJH, descritos na revisão bibliográfica.

O volume de mesoporos das fibras submetidas ao processo de liofilização foram duas a três vezes maior que para as fibras secas em leito fixo. Isto indica que o processamento ao qual foi submetido promoveu danos aos poros.

Para a fibra alimentar submetida ao processo de secagem em leito fixo, a superfície específica (Tabela 3.3) apresentou-se diretamente proporcional ao volume de mesoporos (Tabela 3.4), isto é, aumentou quando a área superficial aumentou e apresentou-se inversamente proporcional ao tamanho da partícula.

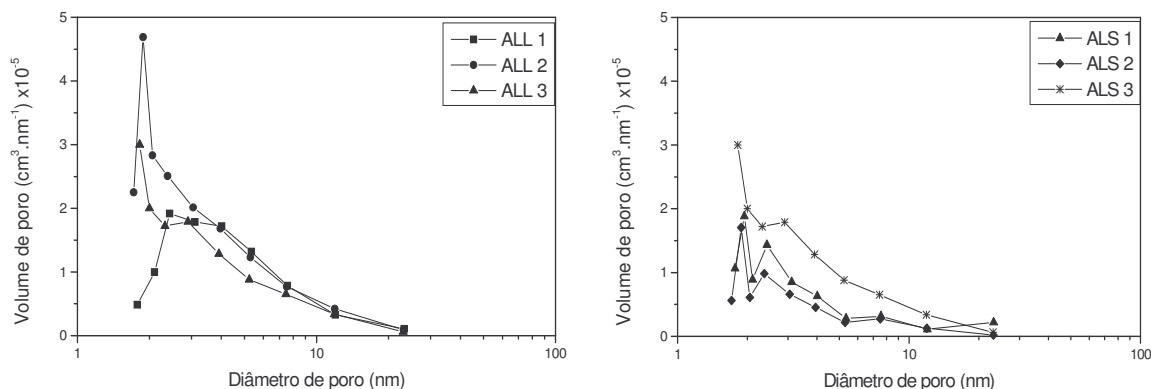
O volume de mesoporos, calculado pelo método BET, mostrou-se próximo aos de BJH para poros cumulados.

Tabela 3.4. Caracterização dos poros das fibras pelo método BET e BJH.

Amostra	<i>Volume de mesoporos</i> $\text{cm}^3.\text{g}^{-1} \times 10^3$	<i>Diâmetro médio de mesoporos</i> nm	<i>Área superficial acumulativo de poros</i> $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	<i>Volume acumulativo de poros</i> $\text{cm}^3.\text{g}^{-1} \times 10^3$	<i>Diâmetro médio de poros</i> nm
AL L 1	3,00	6,122	1,235	1,812	9,823
AL L 2	3,00	5,027	1,605	2,422	9,363
AL L 3	2,20	5,312	1,120	1,322	9,814
AL S 1	0,90	4,672	0,506	0,689	9,743
AL S 2	1,10	4,212	0,603	0,759	10,174
AL S 3	1,40	4,823	0,681	1,026	10,504
MC L 1	1,60	3,434	0,833	1,008	8,653
MC L 2	1,70	3,286	0,942	1,133	8,963
MC L 3	1,90	3,195	1,173	1,336	8,463
MC S 1	0,60	3,337	0,296	0,344	8,413
MC S 2	0,70	3,145	0,393	0,446	8,643
MC S 3	0,90	3,966	0,500	0,634	9,973
VS L 1	1,50	3,224	0,635	0,889	9,193
VS L 2	1,20	1,943	0,511	0,573	7,203
VS L 3	1,20	1,762	0,477	0,557	10,289
VS S 1	0,20	1,898	0,115	0,123	7,283
VS S 2	0,30	2,739	0,087	0,119	8,979
VS S 3	1,50	2,701	0,876	0,943	6,762
AM L 1	3,90	3,587	1,481	3,944	8,473
AM L 2	3,80	6,453	2,034	3,016	9,603
AM L 3	2,30	4,211	1,027	1,501	8,823
AM S 1	0,50	2,857	0,285	0,219	5,216
AM S 2	0,40	3,192	0,199	0,288	9,183
AM S 3	0,60	2,892	0,334	0,388	10,194

AL - albedo de laranja, MC – membrana carpelar, VS – vesícula de suco, AM - albedo de maracujá, L – liofilizado, S – secagem em leito fixo; 1, 2 e 3 tamanhos de partículas

As Figuras 3.7 a e b apresentam as curvas de frequência de poro ou distribuição de tamanho de poro em função do volume, para fibra alimentar de albedo de laranja liofilizada e desidratada em leito fixo, respectivamente. Observa-se que o maior volume de poro encontra-se em 1,7 a 20 nm de diâmetro em todas as amostras estudadas, caracterizando-se, por esta análise, um material predominantemente mesoporoso.



a) Albedo de laranja liofilizado

b) Albedo de laranja seco em leito fixo

Figura 3.7. Distribuição de tamanho de poro ($\Delta V_p/\Delta d_p$ versus d_p) para fibra alimentar de albedo de laranja liofilizado (a) e desidratado em leito fixo (b), obtida pelo método BJH com base na adsorção de nitrogênio.

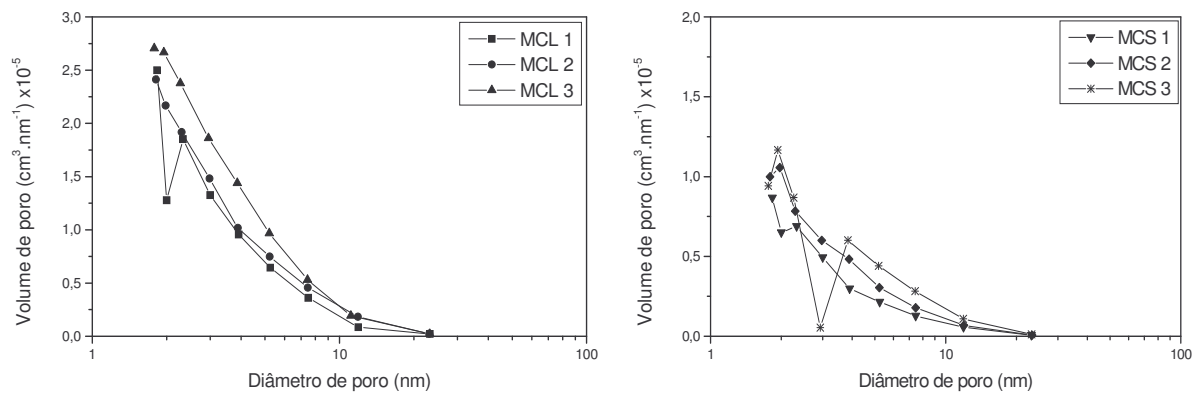
Para o albedo de laranja liofilizado (Figura 3.7 a) o tamanho 1, com partículas entre 0,30 a 0,42 mm, obteve maior volume de poros com diâmetro entre 1,7 e 5 nm. O tamanho 2, com partícula intermediária entre 1,7 e 3 nm, tamanho 3, com menores partículas, destacou-se dos demais com volume de poro próximo de 5 cm³.nm⁻¹ com diâmetro de 2 nm.

Para albedo de laranja submetido ao processo de secagem convencional por leito fixo, o tamanho 1 e 2 (maiores partículas) apresentou 2 picos de volume com 2 nm e 2,5 nm, e o tamanho 3 com maior número de poros em 2 nm.

Comparando os métodos de secagem, observa-se que o convencional em leito fixo obteve valores 40% menor que o liofilizado. Quanto à diferença de diâmetro não foi possível estabelecer tendência de comportamento.

A distribuição de tamanho de poro em função do volume, da membrana carpelar de laranja apresentou na amostras de tamanhos 1,7 e 3 nm (Figura 3.8 a) um volume de poro decrescente com diâmetro entre 1,7 e 10 nm. A amostra de tamanho 1 apresentou dois picos, correspondente a um volume de poro foi de $2,5 \times 10^{-5}$ a $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^3.\text{nm}^{-1}$ para fibra liofilizada. Para a fibra desidratada em leito fixo não ultrapassou $1,25 \times 10^{-5} \text{ cm}^3.\text{nm}^{-1}$.

Para a membrana carpelar de laranja é possível observar diferenças de volume de poro com relação ao tamanho das partículas, que de forma geral pode ser descrito como inversamente proporcional. Quanto a diferença entre os métodos de secagem, obteve o mesmo comportamento com 40% menos volume de poros para material desidratado em leito fixo.



a) Membrana carpelar liofilizada

b) Membrana carpelar seco em leito fixo

Figura 3.8. Distribuição de tamanho de poro ($\Delta V_p/\Delta d_p$ versus d_p) para fibra alimentar de membrana carpelar de laranja liofilizada (a) e desidratada em leito fixo (b), obtida pelo método BJH com base na adsorção de nitrogênio.

Na Figura 3.9 (a) verifica-se a distribuição de tamanho de poro em função do volume, para fibra alimentar de vesícula de suco de laranja liofilizada. Observa-se que o tamanho 3 obteve maior volume de poros com diâmetro de 2 nm.

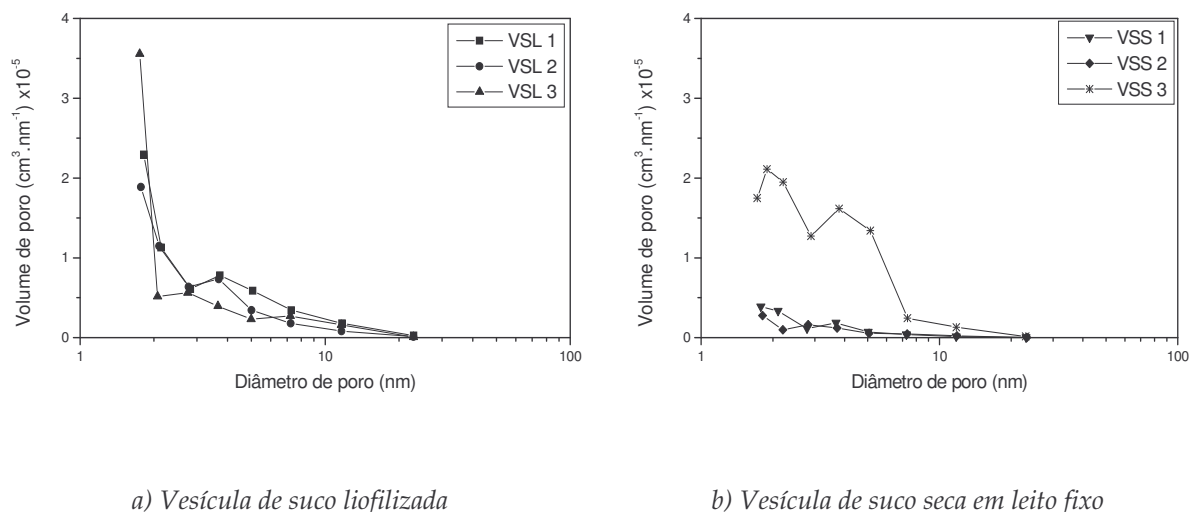


Figura 3.9. Distribuição de tamanho de poro ($\Delta V_p/\Delta d_p$ versus d_p) para fibra alimentar de vesícula de suco de laranja liofilizada (a) e desidratada em leito fixo (b), obtida pelo método BJH com base na adsorção de nitrogênio.

Na Figura 3.9 (b), observa-se que o menor tamanho (VSS 3) foi a amostra que apresentou maior absorção, com valores próximos as amostras liofilizadas ($2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3.\text{nm}^{-1}$). Os demais tamanhos obtiveram valores bem abaixo. Portanto, é possível descrever diferenças apenas entre os métodos de secagem.

Nas Figuras 3.10 (a) e (b) verifica-se a distribuição de tamanho de poro em função do volume, para fibra alimentar de albedo de maracujá liofilizada que ficou ressaltada uma diferença na ordem de quase 10 vezes mais volume de poro para liofilizada que para secagem em leito fixo.

Avaliando os materiais, observa-se que a fibra alimentar de albedo de maracujá obteve um maior volume de poro com diâmetro entre 1,7 e 20 nm dentre os demais nas condições estudadas, verificou-se que houve diferenças entre os métodos de secagem e para tamanho de partícula não foi possível estabelecer tendência de comportamento.

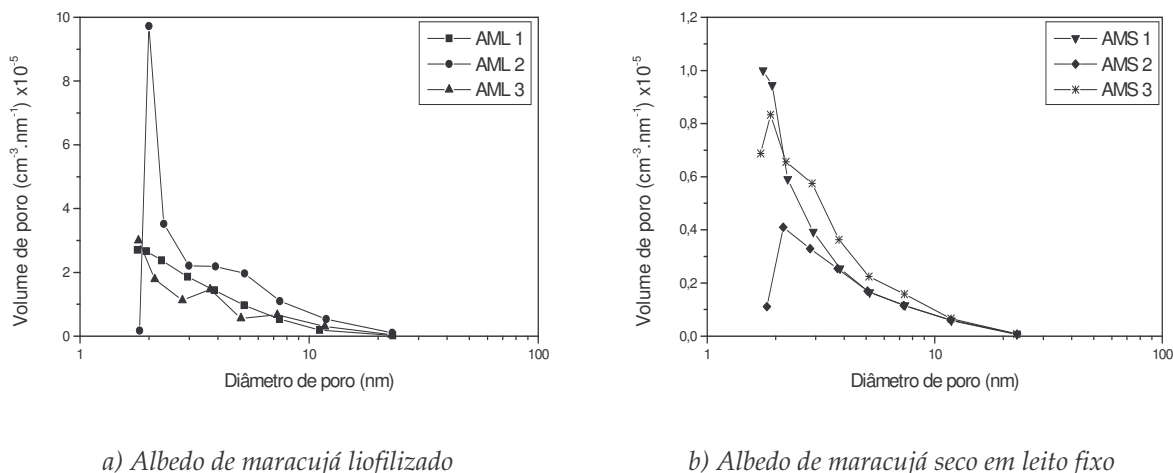


Figura 3.10. Distribuição de tamanho de poro ($\Delta V_p/\Delta d_p$ versus d_p) para fibra alimentar de albedo de maracujá liofilizado (a) e desidratado em leito fixo (b), obtida pelo método BJH com base na adsorção de nitrogênio.

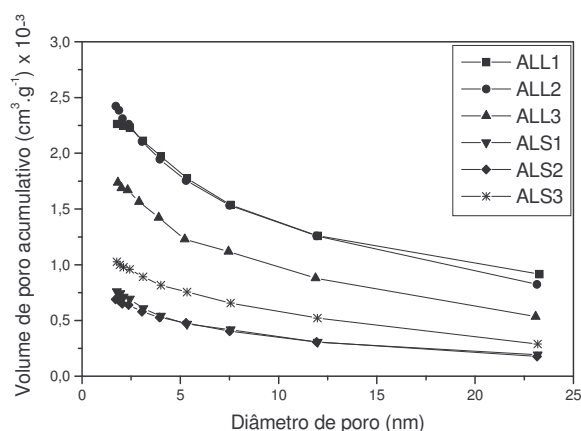
Analisando o comportamento dos materiais para o volume de poro, os resultados apontam que o tratamento de secagem em leito fixo promoveu danos consideráveis na microestrutura, possivelmente devido ao encolhimento dos poros.

As curvas de volume acumulativo de poro *versus* diâmetro de poro para fibra alimentar de albedo, membrana carpelar e vesícula de suco de laranja e albedo de maracujá são mostradas na Figura 3.11. O volume de poro acumulativo indica a quantidade de poro existente com um diâmetro respectivo. Para todas as amostras, um maior volume de poros encontra-se abaixo de 12 nm de diâmetro.

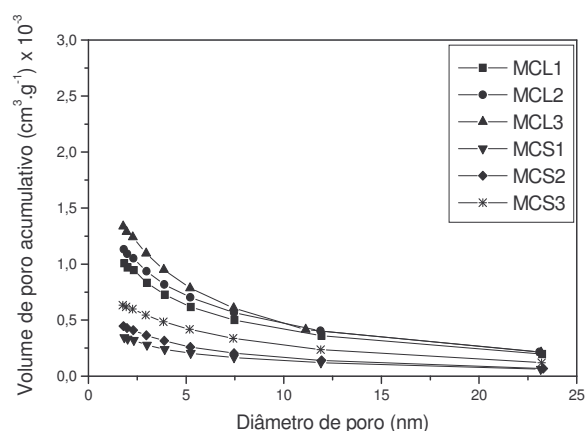
Verifica-se que as fibras de albedo de laranja liofilizada, Figura 3.11 (a), apresentaram volume de poro acima das fibras desidratadas pelo método convencional em leito fixo. Portanto, possui diferenças entre os métodos de secagem, mas não revela tendência com a diferença de tamanho da partícula.

As curvas das amostras de membrana carpelar de laranja, Figura 3.11 (b), revelam diferenças entre métodos de secagem e tamanhos de partículas. Os valores máximos alcançados para este material seco em leito fixo foram de aproximadamente $0,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e para liofilizada foi de $1,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

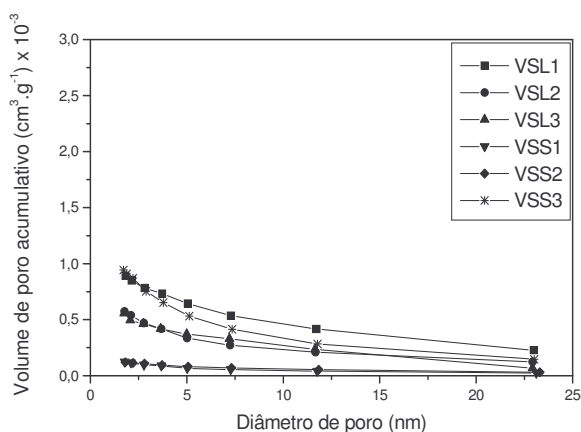
Na Figura 3.11 (c), verifica-se que a vesícula de suco de laranja seca em leite fixo com tamanho 3 (VS S 3) apresentou valores bem acima das fibras liofilizadas. Menores volumes de poros foram apresentados pelas amostras VS S 2 e VS S 1. Comparando-se os métodos de secagem, observa-se que a amostra liofilizada apresenta 9 vezes maior que a amostra seca em leite fixo.



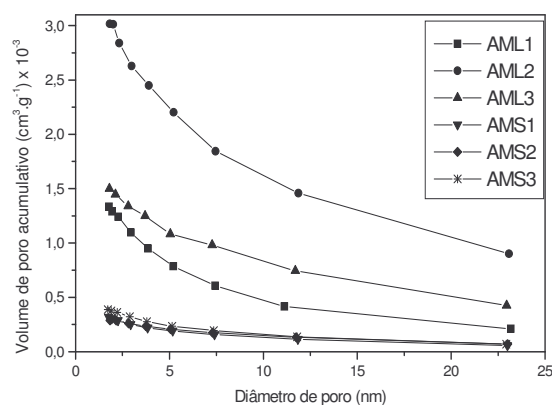
a) Albedo de laranja



b) Membrana carpelar de laranja



c) Vesícula de suco de laranja



d) Albedo de maracujá

Figura 3.11. Distribuição de tamanho de poro por adsorção de nitrogênio para fibra alimentar.

Para fibra de albedo de maracujá seco em leito fixo (Figura 3.11 d), as curvas de volume cumulativo de poro se sobrepõe e a liofilizada apresentou valores bem acima. Ambas não apresentaram diferenças quanto aos intervalos granulométricos.

As amostras de albedo de maracujá e laranja apresentaram os maiores volumes de poros cumulativos, aproximadamente $3,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, as amostras de membrana carpelar e vesícula de suco obtiveram valores bem abaixo, indicando um menor número de poros.

3.3.6. *Distribuição de tamanho de poro por porosimetria de mercúrio*

Os resumos dos relatórios fornecidos pela análise experimental das fibras com seus respectivos resultados estão apresentados na Tabela 3.5. As análises apresentaram volume de intrusão de mercúrio dentro da faixa ideal (25 a 90%), com exceção da MC S 1, que apresentou 14%.

O volume total de intrusão foi maior para as fibras liofilizadas em todas as amostras estudadas. A amostra MC L 3 obteve um alto valor devido ao seu menor tamanho de partícula ou ao seu alto volume de poro.

A área total de poro e o diâmetro médio de poro, este calculado pela relação entre o volume e a área, apresentaram-se duas vezes maior para fibra liofilizada, provavelmente devido ao efeito de encolhimento provocado pelo método de secagem em leito fixo. Os maiores valores de área foram obtidos pelas amostras de vesícula de suco de laranja e albedo de maracujá.

O gráfico básico da porosimetria é a intrusão de mercúrio em função do diâmetro, a mudança na inclinação da curva e na sua forma geral oferece uma visão de como a porosidade está distribuída na amostra, como aconteceu o preenchimento, se ocorreu colapso da estrutura e indica se o material sofreu compressão com a aplicação de alta pressão.

Tabela 3.5. Resultados das análises no porosímetro de mercúrio para as fibras alimentares.

<i>Amostras</i>	<i>Volume total de intrusão</i>	<i>Área total de poro</i>	<i>Diâmetro médio de poro</i>	<i>Diâmetro mediano de poro</i>		<i>Volume usado da haste</i>
			4V/A	Volume	Área	
	cm ³ .g ⁻¹	m ² .g ⁻¹		nm		%
AL L 1	1,119	43,545	102,8	6.484,9	9,50	60,0
AL L 2	1,225	39,307	124,6	8.656,5	9,30	56,0
AL L 3	1,393	89,820	62,0	7.816,7	8,50	39,0
AL S 1	0,257	19,160	53,7	5.017,7	8,80	44,0
AL S 2	0,382	24,565	62,2	7.284,2	8,70	42,0
AL S 3	0,422	20,587	82,0	7.887,5	8,90	49,0
MC L 1	0,800	40,933	78,1	1.880,4	9,50	65,0
MC L 2	0,893	40,645	87,8	4.792,8	9,10	64,0
MC L 3	3,055	106,235	115,0	8.002,0	8,80	62,0
MC S 1	0,092	17,665	20,7	38,4	8,70	14,0
MC S 2	0,166	16,565	20,0	1.503,0	4,40	27,0
MC S 3	0,170	14,007	24,3	2.175,6	4,50	29,0
VS L 1	2,473	117,941	83,9	6.339,1	9,10	44,0
VS L 2	3,130	113,037	110,8	8.106,7	8,60	65,0
VS L 3	3,995	136,760	116,9	8.863,3	9,20	60,0
VS S 1	0,219	23,461	37,4	2.285,2	8,60	25,0
VS S 2	0,222	21,475	41,4	3.349,0	8,90	28,0
VS S 3	0,253	24,154	21,0	2.715,1	4,40	30,0
AM L 1	3,872	193,794	79,9	7.370,5	8,80	53,0
AM L 2	3,396	166,055	81,8	7.811,7	8,80	42,0
AM L 3	3,751	239,880	62,6	8.299,7	8,50	44,0
AM S 1	0,249	22,251	44,8	2.619,1	8,80	36,0
AM S 2	0,369	27,548	53,6	5.554,9	8,80	42,0
AM S 3	0,396	27,619	57,5	6.393,1	8,90	40,0

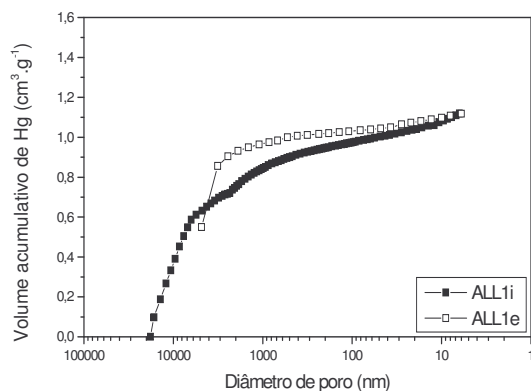
Nas Figura de 3.12 a 3.15, observam-se as curvas de intrusão e extrusão em função do diâmetro de poro para as fibras de albedo, membrana carpelar e vesícula de suco de laranja e albedo de maracujá, respectivamente, liofilizada e seco em leite fixo em diferentes tamanhos de partículas.

A histerese característica é mostrada e tem sido encontrada por outros sistemas de alimentos. O fenômeno de histerese pode ser explicado pela existência de poros tipo ‘gargalo’ ou ‘garrafa’, que retém o volume de mercúrio injetado durante a extrusão devido à forma geométrica dos poros que dificulta o seu esvaziamento. Para o albedo de laranja verifica-se uma maior histerese na amostra AL L 1, como esta possui maior tamanho de partículas (intervalo granulométrico de 0,42 a 0,30 mm) provavelmente represente a saída de mercúrio nos espaços vazios.

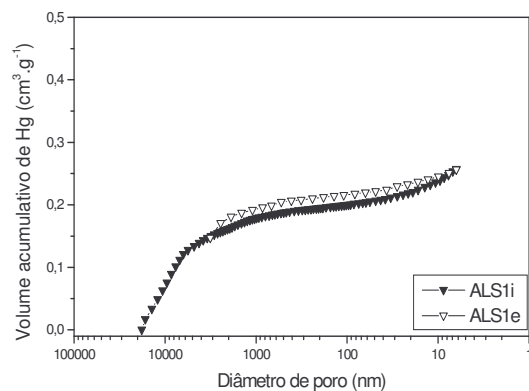
Devido à inexistência de alterações bruscas na inclinação a alta pressão, as curvas para albedo de laranja liofilizado e seco em leito fixo não apontam a ocorrência de colapso do material, portanto, podendo ser consideradas como volumes de poro.

As curvas apresentam uma diferença de volume injetado entre a fibra de albedo de laranja liofilizada e seca em leito fixo. Intervalos de 1,0 a 1,6 cm³.g⁻¹ foi injetado no material submetido à liofilização (Figura 3.12 a, b e c), enquanto que o material desidratado em leito fixo o máximo de mercúrio injetado foi de 0,4 cm³.g⁻¹. Estes valores revelam uma maior porosidade nas amostras liofilizadas devido à secagem lenta sob vácuo, que promove o mínimo de encolhimento.

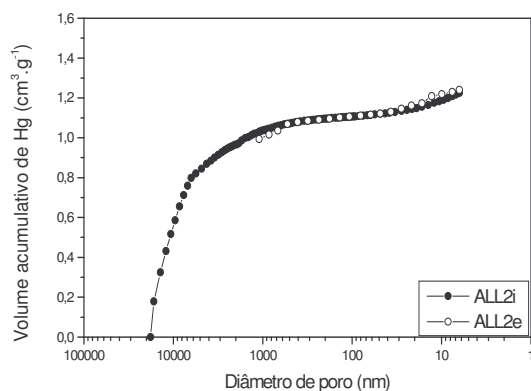
Na Figura 3.2 é possível verificar as diferenças microestruturais da fibra do albedo de laranja. Na magnitude de 750x, observa-se que a fibra liofilizada apresenta a parede celular mais fina com aspecto folheado e os poros estão mais abertos do que na fibra submetida à desidratação por leito fixo, que mostra aspecto encolhido mais grosseiro.



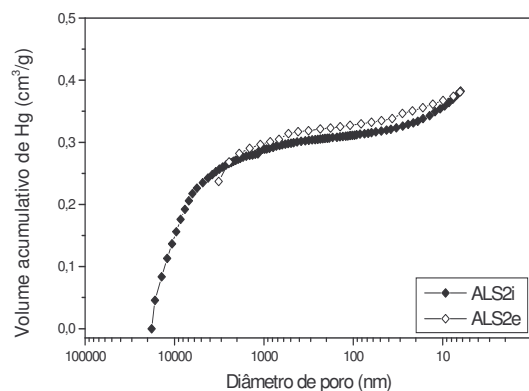
a) Albedo de laranja liofilizado (0,42 a 0,30 mm)



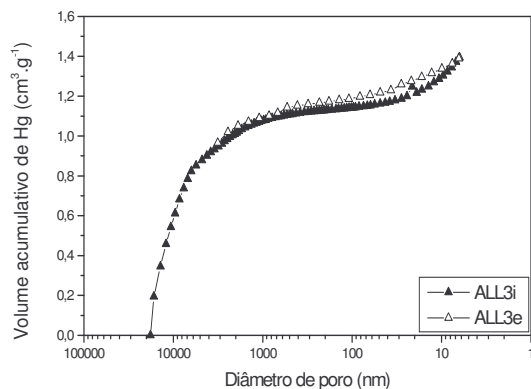
d) Albedo de laranja seco em leito fixo (0,42 a 0,30 mm)



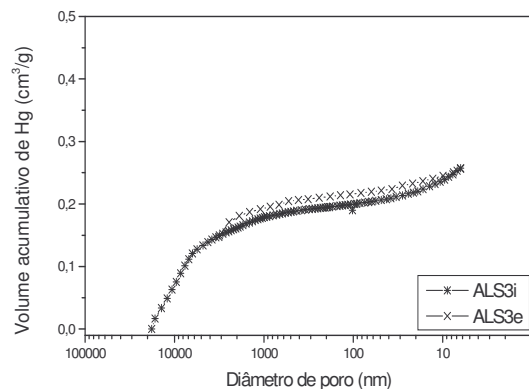
b) Albedo de laranja liofilizado (0,30 a 0,21 mm)



e) Albedo de laranja seco em leito fixo (0,30 a 0,21 mm)



c) Albedo de laranja liofilizado (0,21 a 0,14 mm)



f) Albedo de laranja seco em leito fixo (0,21 a 0,14 mm)

Figura 3.12. Curvas de intrusão (i) e extrusão (e) obtidas através da porosimetria de mercúrio para fibra alimentar de albedo da laranja liofilizada e seca em leito fixo.

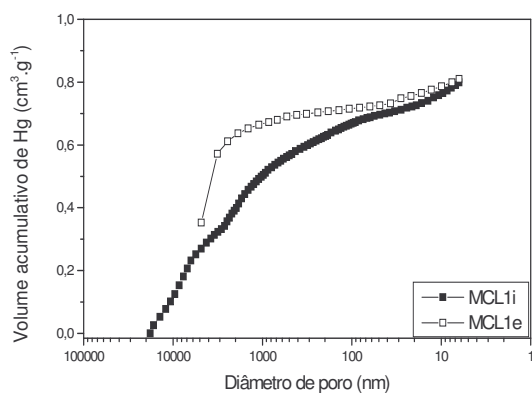
Para as fibras de membrana carpelar de laranja liofilizada (Figura 3.13 a, b, c), o volume acumulativo de mercúrio foi de 0,8 a 3,0 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ e para fibras secas em leito fixo (Figura 3.13 d, e, f) de 0,09 a 0,18 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, estando esta diferença numa ordem 10 vezes menor. A diferença no volume injetado revela o dano causado pelo método de secagem. Para esta amostra observa-se que a histerese foi maior para as amostras MC L 1 e MC L 2, esta última a curva de extrusão cruza a de intrusão apontando para poros com gargalos ou interconectados.

Na Figura 3.14 (a, b, c) apresentam-se às curvas para a vesícula de suco de laranja liofilizada, os valores de volume cumulativo estão entre 2,5 a 4,0 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$. E para fibra submetida a secagem em leito fixo de 0,20 a 0,25 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$.

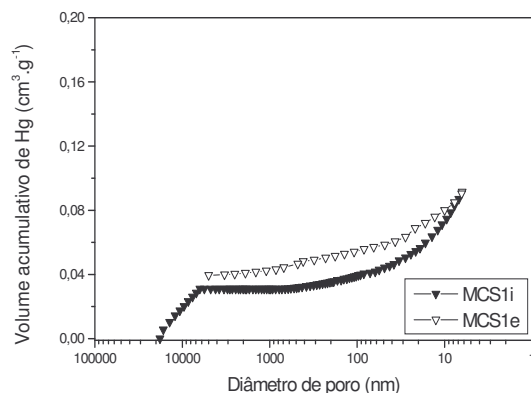
Os valores de volume cumulativo de mercúrio para a fibra de albedo de maracujá liofilizado foram de 3,0 a 4,0 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ e para a fibra seca em leito fixo de 0,25 a 0,40 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$.

Comparando os métodos de secagem, constata-se que, em geral, a fibra seca pelo método convencional em leito fixo apresentou redução de aproximadamente 90% no volume cumulativo. Quanto à diferença de tamanho, não se verificaram alterações para a faixa estudada. A estrutura deste material pode ser analisada nas microfotografias mostradas nas Figuras 3.3, verificando que esta amostra tem aspecto mais folheado, com partículas mais finas e apresenta rugas mais definidas.

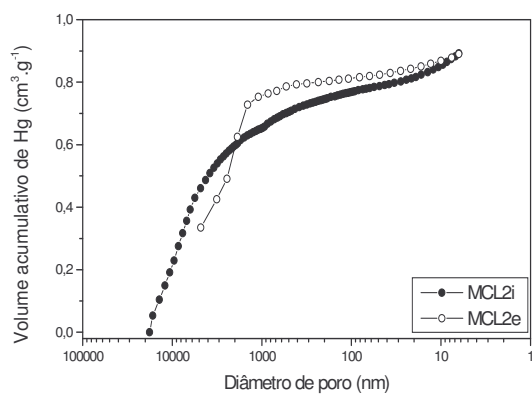
A amostra de membrana carpelar de laranja seca em leito fixo com maior tamanho de partícula (MC S 1), obteve um baixo percentual de volume de Hg utilizado (de 14%), como verificado na Tabela 5.6, observa-se que a curva é diferente das demais. Isto provavelmente justificado pela geometria do material que proporcional um maior arranjo entre as partículas.



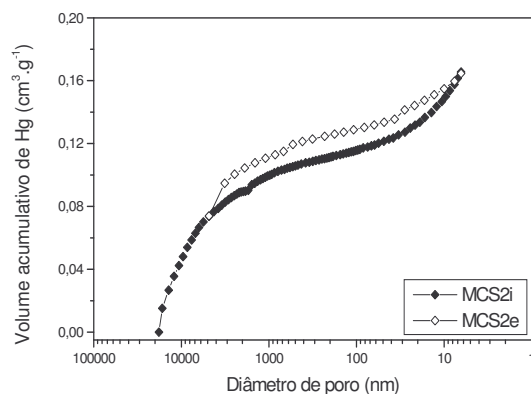
a) Membrana carpelar liofilizada (0,42 a 0,30 mm)



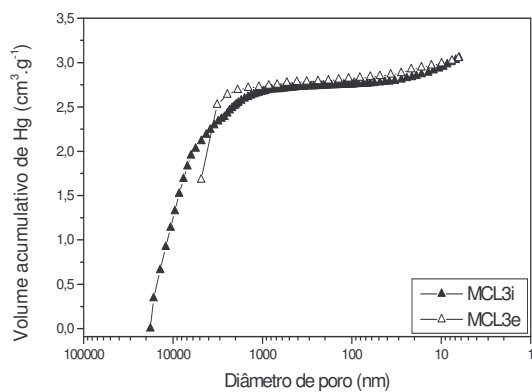
d) Membrana carpelar seco em leito fixo (0,42 a 0,30 mm)



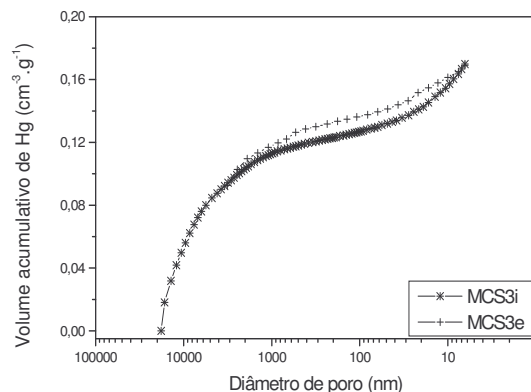
b) Membrana carpelar liofilizada (0,30 a 0,21 mm)



e) Membrana carpelar seco em leito fixo (0,30 a 0,21mm)

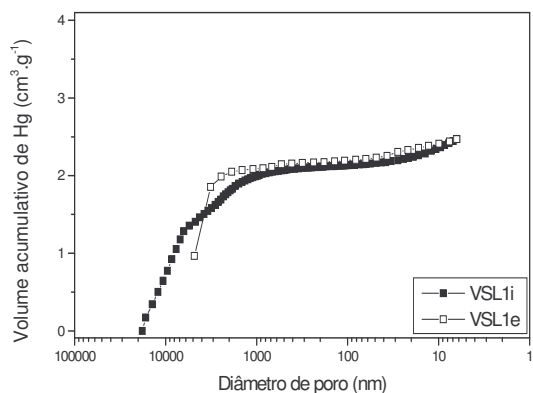


c) Membrana carpelar liofilizada (0,21 a 0,14 mm)

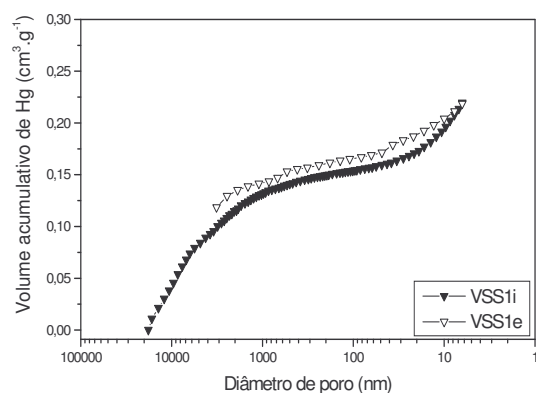


f) Membrana carpelar seco em leito fixo (0,21 a 0,14 mm)

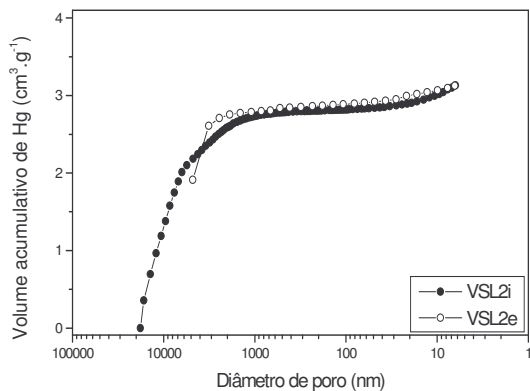
Figura 3.13. Curva de intrusão e extrusão de obtidas através da porosimetria de mercúrio para fibra alimentar de membrana carpelar da laranja liofilizado e seco em leito fixo.



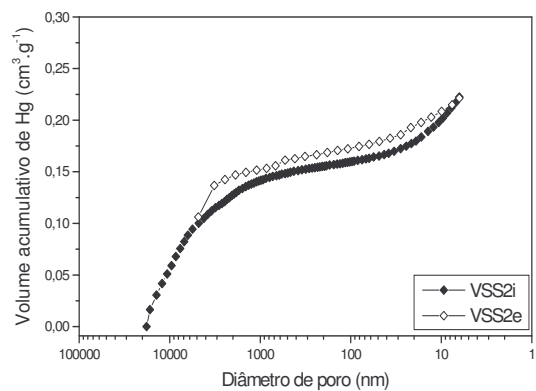
a) Vesícula de suco liofilizada (0,42 a 0,30 mm)



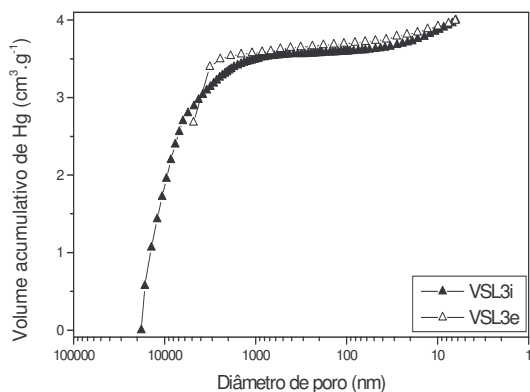
d) Vesícula de suco seco em leito fixo (0,42 a 0,30 mm)



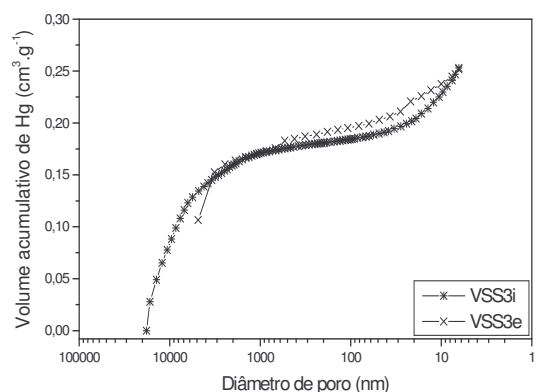
b) Vesícula de suco liofilizada (0,30 a 0,21 mm)



e) Vesícula de suco seco em leito fixo (0,30 a 0,21 mm)

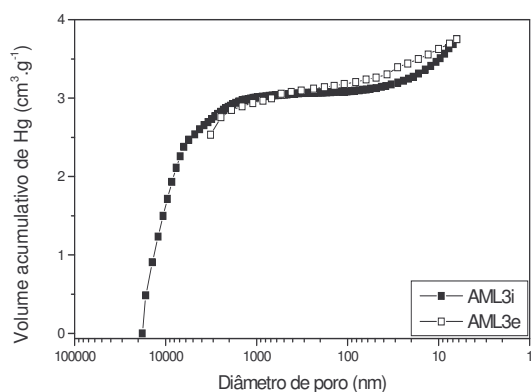


c) Vesícula de suco liofilizada (0,21 a 0,14 mm)

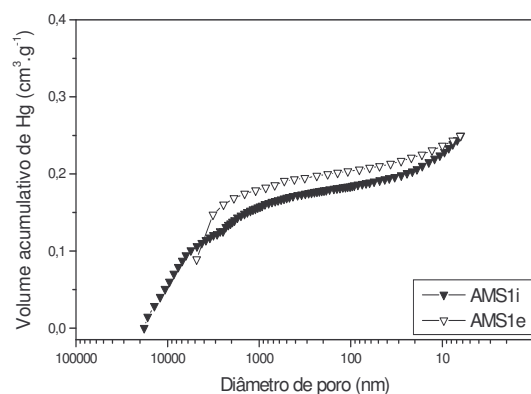


f) Vesícula de suco seco em leito fixo (0,21 a 0,14 mm)

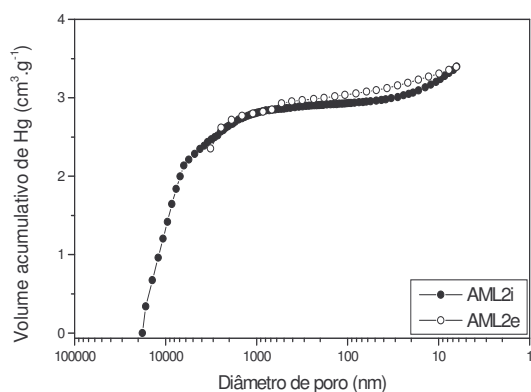
Figura 3.14. Curva de intrusão e extrusão de obtidas através da porosimetria de mercúrio para fibra alimentar de vesícula de suco da laranja liofilizado e seco em leito fixo.



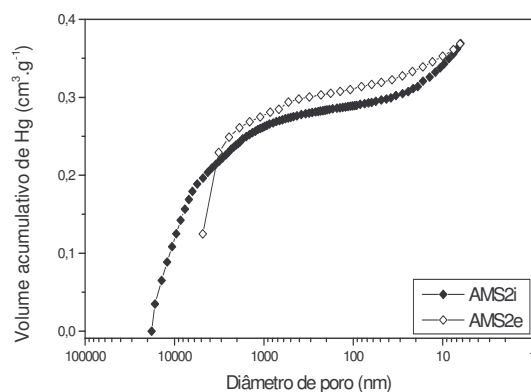
a) Albedo de maracujá liofilizado (0,42 a 0,30 mm)



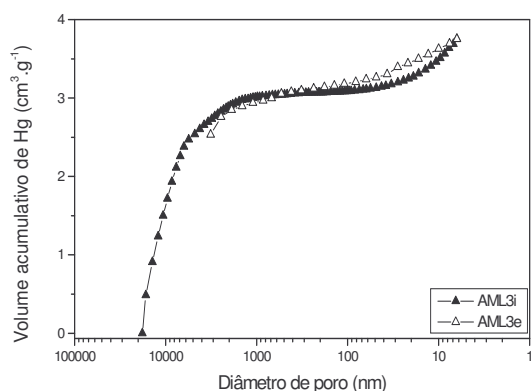
d) Albedo de maracujá seco em leito fixo (0,42 a 0,30 mm)



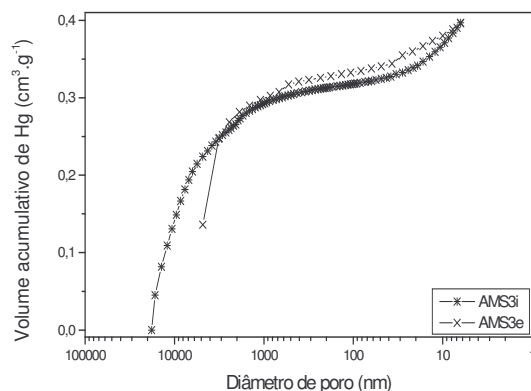
b) Albedo de maracujá liofilizado (0,30 a 0,21 mm)



e) Albedo de maracujá seco em leito fixo (0,30 a 0,21 mm)



c) Albedo de maracujá liofilizado (0,21 a 0,14 mm)



f) Albedo de maracujá seco em leito fixo (0,21 a 0,14 mm)

Figura 3.15. Curva de intrusão e extrusão de obtidas através da porosimetria de mercúrio para fibra alimentar de albedo de maracujá liofilizado e seco em leito fixo.

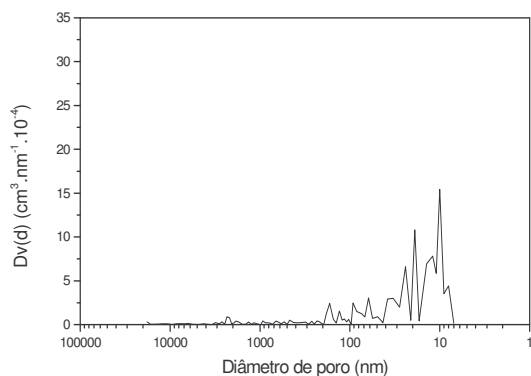
A comparação entre a intrusão e extrusão mostra uma histerese pouco significativa. Comparando as curvas obtidas neste estudo e as apresentadas por Panchev e Karageorgiev (2000) para casca e polpa de maçã e casca de laranja, observa-se uma diferença considerável no comportamento, a histerese obtida pelos autores indicou que a rede de poros cilíndricos possuíam dimensões constantes, mas não eram os principais elementos estruturais que constituem a estrutura de poros capilares. Alguns autores têm estudado o fenômeno da histerese obtida pela porosimetria de mercúrio e sugerem métodos para avaliar o uso da teoria da percolação, simulações de computador ou outras técnicas adicionando com parâmetros como a forma do poro tipo 'gargalo', distribuição de tamanho ao longo do corpo do poro, a forma da secção transversal do 'gargalo' do poro e outros (IOANNIDIS; CHARTZ, 1993; LEE et al., 1994; MATTHEWS et al., 1995).

Rouquerol, Rouquerol e Sing (1994) comentam que materiais vegetais são classificados como 'organização de substâncias que estão sob a ação da vida e onde vários processos físico-químicos complexos estão geralmente envolvidos' e para estes, não são conhecidos os parâmetros da estrutura de poros capilares. Entretanto, pode-se utilizar a metodologia da porosimetria de mercúrio como uma descrição qualitativa dos materiais.

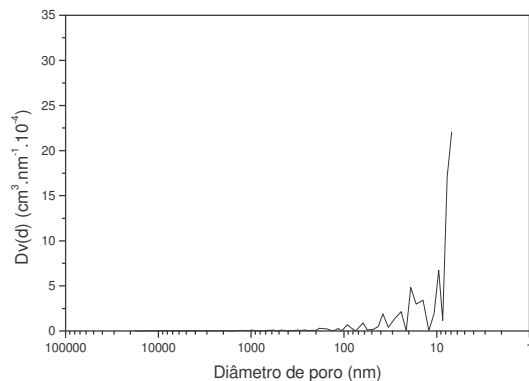
Na Figura 3.16, verifica-se a distribuição de tamanho de poro para albedo de laranja, por porosimetria de mercúrio. O gráfico revela que o material é mesoporoso com maior volume na faixa entre 7 e 200 nm para a fibra liofilizada e na faixa de 7 a 100 nm para o material submetido a desidratação pelo método convencional em leito fixo. Esta redução no volume é justificada pela severidade do método de secagem que proporcionou redução do volume de poros.

Quanto ao tamanho de partícula, a fibra liofilizada apresentou-se inversamente proporcional ao volume em função do diâmetro. A fibra submetida a secagem em leito fixo não revelou tendência de comportamento.

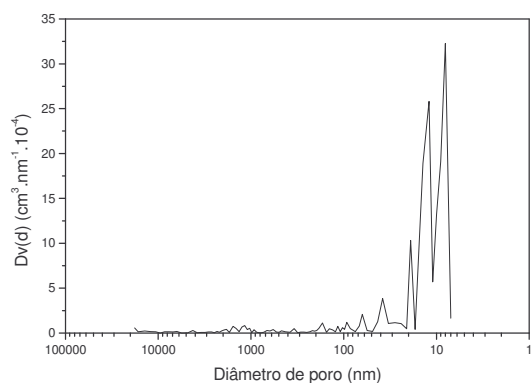
Em todas as amostras de laranja, observa-se que os maiores picos de volume encontram-se nos menores diâmetros. O maior valor de volume foi de $35 \times 10^{-4} \text{ cm}^3.\text{nm}^{-1}$ para o intervalo granulométrico de 0,21 a 0,14 mm da fibra liofilizada (AL L 3).



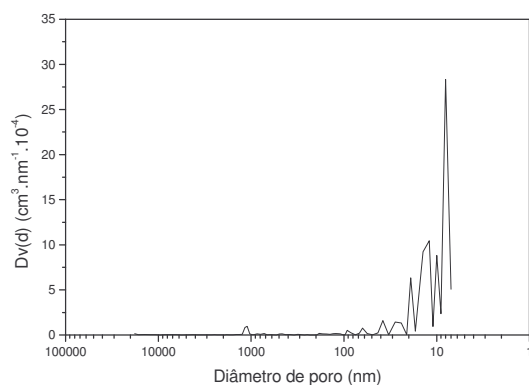
a) Albedo de laranja liofilizado (0,42 a 0,30 mm)



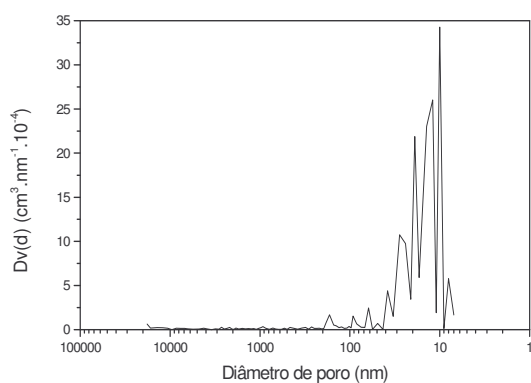
d) Albedo de laranja seco em leito fixo (0,42 a 0,30 mm)



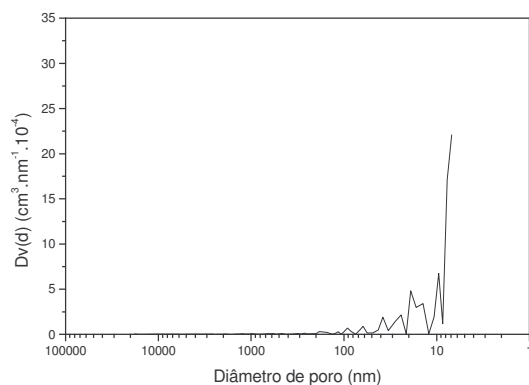
b) Albedo de laranja liofilizado (0,30 a 0,21 mm)



e) Albedo de laranja seco em leito fixo (0,30 a 0,21 mm)



c) Albedo de laranja liofilizado (0,21 a 0,14 mm)



f) Albedo de laranja seco em leito fixo (0,21 a 0,14 mm)

Figura 3.16. Distribuição de tamanho de poro de fibra alimentar de albedo de laranja liofilizado e seco em leito fixo por porosimetria de mercúrio.

A análise microestrutural da isoterma de adsorção de nitrogênio revelou que o material possui poucos poros em comparação com o albedo de maracujá. A área superficial e porosidade da fibra do albedo de laranja apresentaram-se crescentes com a redução do tamanho de partícula nos intervalos, e está de acordo com a absorção de água, apontando que esta propriedade é dependente da superfície e não do volume de poros que é dado pelos espaços vazios, como é, para o índice de absorção de óleo. A análise de distribuição de tamanho de poro para albedo de laranja não revelou grande diferença no volume de adsorção, como também, na porosimetria de mercúrio.

Para a fibra obtida da membrana carpelar de laranja (Figura 3.17) verifica-se diâmetro de poro na faixa de 7 a 500 nm, com predominância até 200nm para o material liofilizado.

Para o material submetido à secagem em leito fixo é possível verificar volume de poros na faixa de diâmetro de 7 a 200 nm. Observa-se que a fibra liofilizada apresentou volume bem maior que a fibra seca em leito fixo.

Para todas as amostras, observa-se uma maior concentração de poros nos menores diâmetros. É importante ressaltar que o porosímetro utilizado tem o limite de 7 nm como leitura de diâmetro de poro.

Quanto aos tamanhos de partículas não foi possível estabelecer tendência de comportamento, mas verificou-se que as amostras com menores intervalos granulométricos obtiveram maior volume em função do diâmetro.

A amostra MC S 1 apesar de ter obtido o menor volume cumulativo de poro, não apresentou diferenças quanto ao volume em função do diâmetro.

Observou-se que o volume máximo para as amostras foi de $60 \text{ a } 120 \times 10^{-4} \text{ cm}^3.\text{nm}^{-1}$ para a fibra liofilizada e de $8 \text{ a } 10 \times 10^{-4} \text{ cm}^3.\text{nm}^{-1}$ para a fibra desidratada em leito fixo. A diferença entre os métodos está na ordem de 10 vezes maior para a fibra liofilizada. Revelando uma redução em número e volume de mesoporos significativa com o método convencional em leito fixo. A predominância do diâmetro de poro ficou entre 7 e 100 nm. Esta amostra também aponta o efeito de encolhimento provocado pela combinação de temperatura e velocidade do ar no tratamento térmico.

As isotermas mostram um material com poucos microporos, revela uma diferença entre os métodos de secagem e uma concordância inversamente proporcional ao tamanho de partícula.

A área superficial específica influenciou diretamente o índice de absorção de água e este não mostrou grande diferença quanto aos métodos de secagem, apontando que a desidratação em leito fixo é viável.

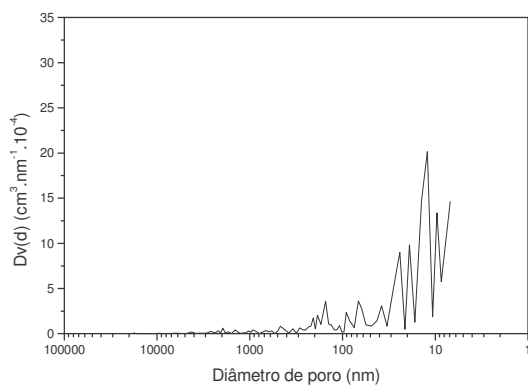
A porosidade foi igual ao albedo de laranja, diretamente proporcional ao índice de absorção de água, inverso a solubilidade em água.

A fibra da membrana carpelar de laranja apresenta uma diferença considerável de distribuição de tamanhos de poro com relação aos métodos de secagem que se revela num menor índice de absorção de óleo, e não tem grande influência na absorção de água, solubilidade e volume de intumescimento.

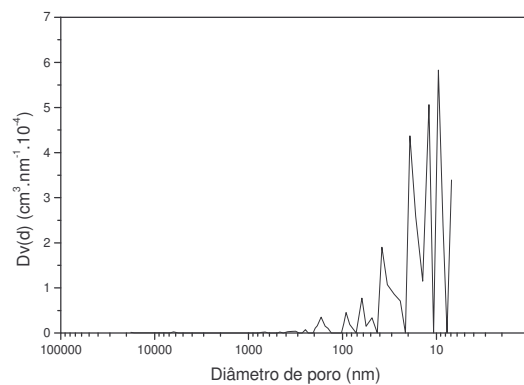
Na Figura 3.18, apresentam-se às curvas de variação de volume em função do diâmetro para a fibra alimentar de vesícula de suco de laranja. Este material foi, dentre os estudados, o que precisou de mais tempo para equilíbrio de secagem. O índice de absorção de água para a fibra seca pelo método convencional obteve menores valores do que a liofilizada e mostrou-se diretamente proporcional à área superficial específica. Não foi possível estabelecer comportamento com o tamanho de partículas.

A porosidade apresentou-se maior do que o albedo e a membrana carpelar de laranja. Obtiveram os menores valores de volume de adsorção nas isotermas e como mostra as microfotografias (Figuras 3.2 e 3.3) possuem menor reentrâncias que as demais, conseqüentemente menor área superficial específica, tanto para as amostras liofilizadas quanto para as secas em bandeja.

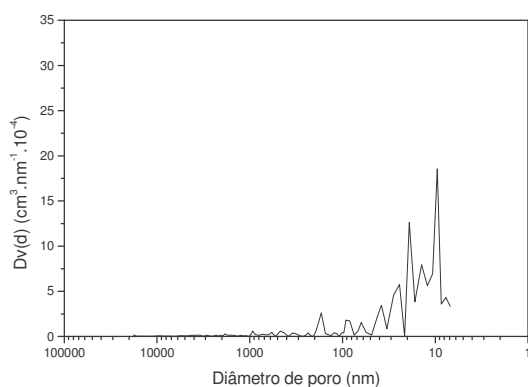
A distribuição de tamanho de poro revelou uma diferença duas vezes maior de volume de poro para a fibra desidratada por liofilização, pelo método de adsorção de nitrogênio (Figura 3.9). Quanto aos volumes em função do diâmetro obtidos por intrusão de mercúrio é possível observar uma diferença na ordem de 10 vezes maior para a fibra liofilizada. Contudo, esta amostra mostrou que a redução na microestrutura não afetou as propriedades tecnológicas a ponto de inviabilizar o método de secagem convencional como processo de preparação das fibras alimentares.



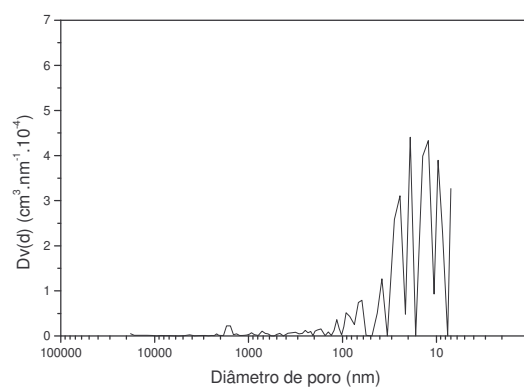
a) Membrana carpelar liofilizada (0,42 a 0,30mm)



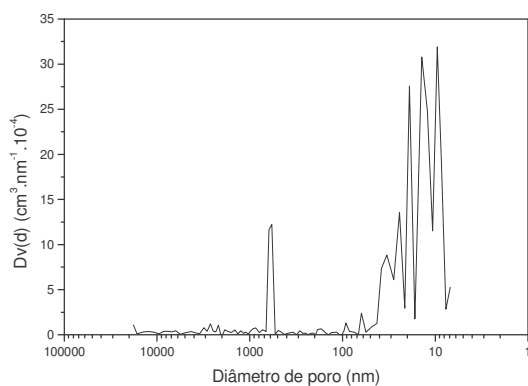
d) Membrana carpelar seca em leito fixo (0,42 a 0,30mm)



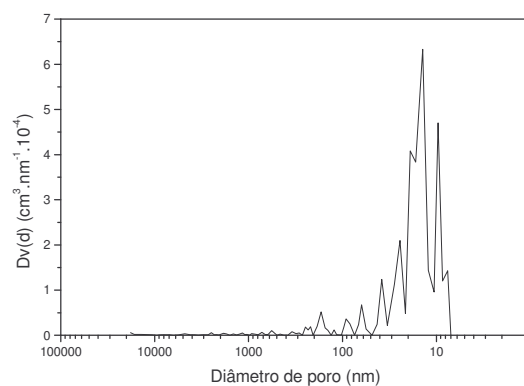
b) Membrana carpelar liofilizada (0,30 a 0,21mm)



e) Membrana carpelar seca em leito fixo (0,30 a 0,21mm)

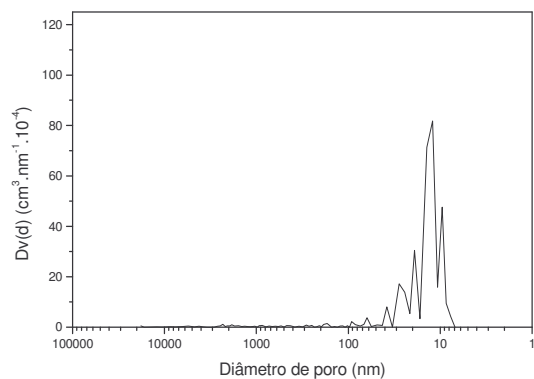


c) Membrana carpelar liofilizada (0,21 a 0,14mm)

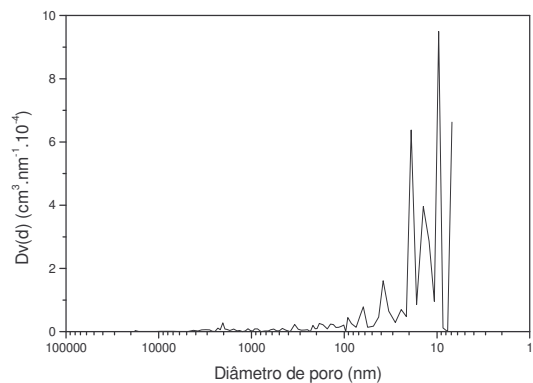


f) Membrana carpelar seca em leito fixo (0,21 a 0,14mm)

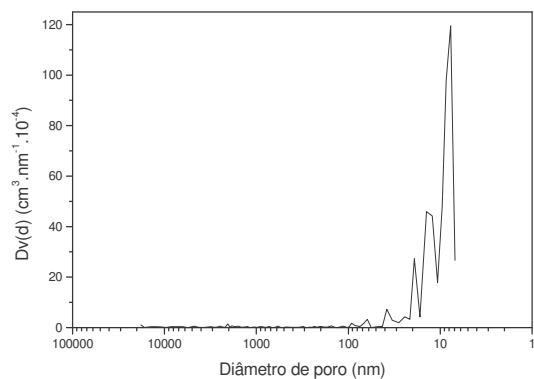
Figura 3.17. Distribuição de tamanho de poro de fibra alimentar de membrana carpelar de laranja liofilizada e seca em leito fixo, por porosimetria de mercúrio.



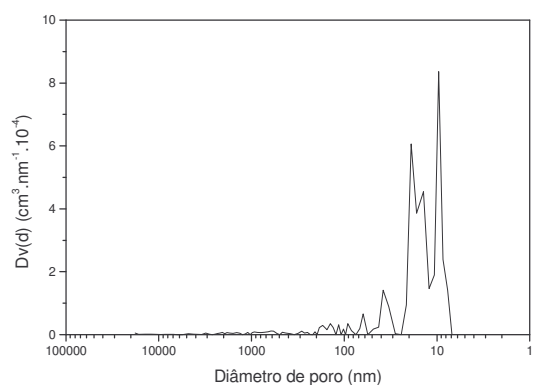
a) Vesícula de suco liofilizado (0,42 a 0,31mm)



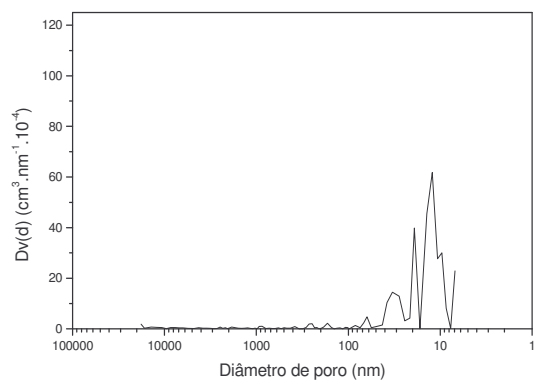
d) Vesícula de suco seco em leite fixo (0,42 a 0,31mm)



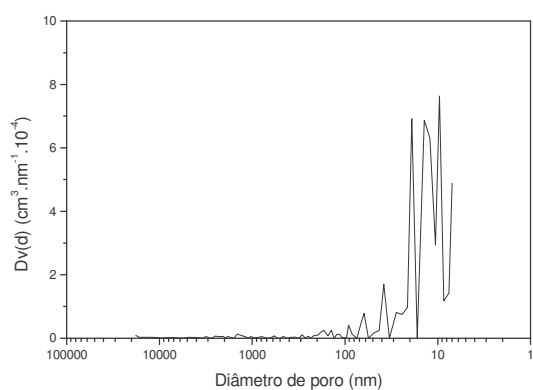
b) Vesícula de suco liofilizado (0,30 a 0,21mm)



e) Vesícula de suco seco em leite fixo (0,30 a 0,21mm)



c) Vesícula de suco liofilizado (0,21 a 0,14mm)



f) Vesícula de suco seco em leite fixo (0,21 a 0,14mm)

Figura 3.18. Distribuição de tamanho de poro de fibra alimentar de vesícula de suco de laranja liofilizada e seca em leite fixo por porosimetria de mercúrio

As curvas de intrusão e extrusão de mercúrio apresentaram uma histerese características de poro com poucas reentrâncias. Também visualizado na microscopia.

Para a fibra de albedo de maracujá (Figura 3.19), verificam-se valores entre 80 e $120 \times 10^{-4} \text{ cm}^3.\text{nm}^{-1}$ para liofilizada e de 7,5 a $15 \times 10^{-4} \text{ cm}^3.\text{nm}^{-1}$ para a fibra desidratada em leite fixo. A predominância de diâmetro de poro foi entre 7 e 200 nm.

Também se verifica o efeito de encolhimento do poro provocado pelo tratamento térmico para o albedo de maracujá.

A fibra submetida à secagem em leite fixo obteve uma redução de aproximadamente 90% na sua estrutura porosa, verificada em função do volume.

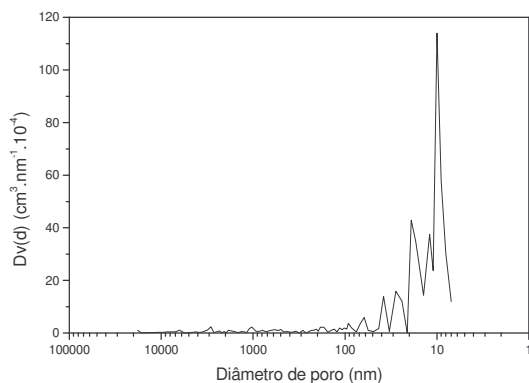
Quanto à diferença com relação ao tamanho da partícula, não foi possível estabelecer tendência de comportamento.

Em quase todas os materiais de fibra submetidos à desidratação em leite fixo, é possível observar que os picos apresentam-se nos menores diâmetros da faixa de distribuição.

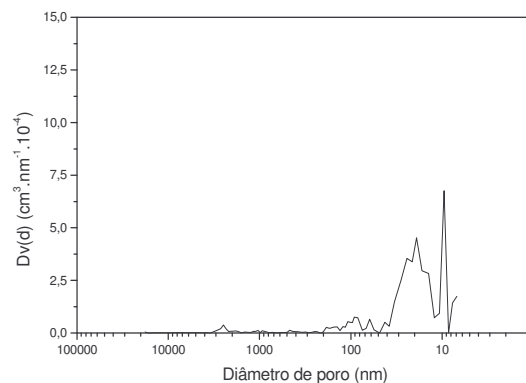
Avaliando os resultados obtidos para microestrutura das fibras, observa-se que o tratamento térmico em leite fixo reduziu mais que a metade da estrutura física dos materiais, estes dados são coerentes com a literatura sobre materiais submetidos à secagem com temperatura alta e uso de corrente de ar. Esta alteração proporciona mudanças nos cálculos de engenharia e no desenvolvimento de máquinas e processos de alimentos. Pela comparação dos métodos, pode-se verificar a veracidade dos dados obtidos pelas técnicas clássicas de tecnologia de sistemas particulados que, em geral, são utilizadas para materiais inorgânicos. Apesar das considerações que devem ser feitas para os materiais orgânicos estas técnicas oferecem resultados efetivos.

As características microestruturais da fibra alimentar de albedo de maracujá determinadas foram de densidade superior as de laranja. A porosidade apresentou-se alta, com valores próximos aos da vesícula de suco. Mas não apresentaram correlação com os intervalos granulométricos.

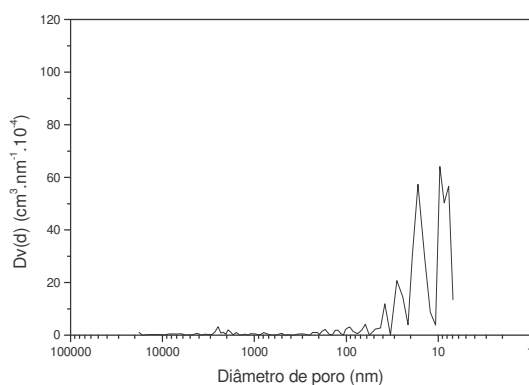
As isotermas de nitrogênio mostraram uma alta quantidade de microporos, para fibra liofilizada, o que favoreceu uma área superficial específica alta e foi a característica que mais influenciou o índice de absorção de água e o volume de intumescimento.



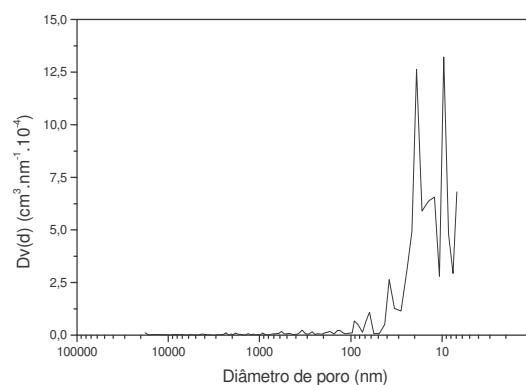
a) Albedo de maracujá liofilizado (0,42 a 0,30 mm)



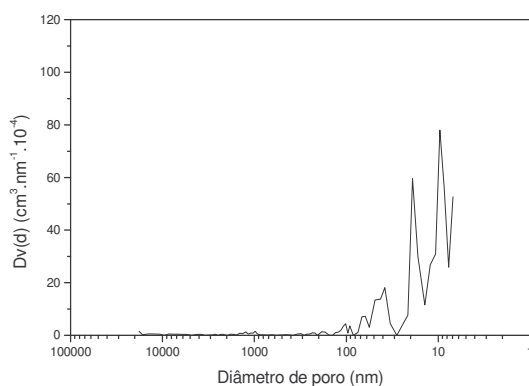
d) Albedo de maracujá seco em leito fixo (0,42 a 0,30 mm)



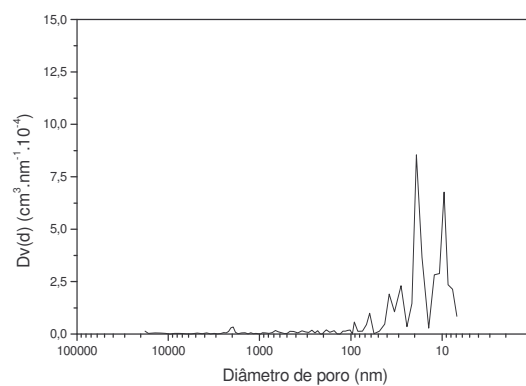
b) Albedo de maracujá liofilizado (0,30 a 0,21 mm)



e) Albedo de maracujá seco em leito fixo (0,30 a 0,21 mm)



c) Albedo de maracujá liofilizado (0,21 a 0,14 mm)



f) Albedo de maracujá seco em leito fixo (0,21 a 0,14 mm)

Figura 3.19. Distribuição de tamanho de poro de fibra alimentar de albedo de maracujá liofilizado e seco em leito fixo, por porosimetria de mercúrio.

A análise da distribuição de tamanho de poro por porosimetria e adsorção de nitrogênio revela um dano significativo nos volumes de poro (numa ordem 10 vezes menor) para a fibra submetida à secagem em leito fixo, mas igual aos outros materiais, não afetou as características de absorção nesta proporção.

Avaliando todos os materiais, nos processos submetidos e nas determinações realizadas, podemos considerar os materiais com ótimas qualidades para serem incorporados a alimentos tradicionais.

A incorporação destas fibras em produtos deve tomar alguns cuidados. Céspedes (1999) cita vários trabalhos que determinaram alterações nos produtos com a adição de fibra em pães, dentre eles: a hidratação desuniforme e incompleta de partículas, diminuição de volume, sensação de arenosidade ou coesividade no paladar, baixa qualidade tecnológica, escurecimento do produto, dureza, coloração, redução de expansão, crocância, qualidade sensorial, variação de peso, aumento de vida de prateleira, aumento no tempo de mistura.

3.4. Conclusões

1. A densidade real e a porosidade das fibras liofilizadas foram maiores do que das fibras desidratadas em leito fixo.
2. As isotermas apresentaram diferenças significativas em volume adsorvido quando comparados os métodos de secagem (liofilização e leito fixo) e, consequentemente, a área superficial apresentou-se duas vezes maior para a fibra liofilizada e comportamento inversamente proporcional ao intervalo granulométrico.
3. A distribuição de tamanho de poro por adsorção e porosimetria de mercúrio caracterizaram os materiais como mesoporosos. O intervalo granulométrico não apresentou diferenças nos materiais estudados para distribuição de tamanho de poros. Este comportamento é melhor compreendido quando avalia-se que os tamanhos das partículas estão numa ordem de milímetros e os poros na ordem de nanômetros.

4. As características físicas determinadas neste trabalho não apresentaram tendência de comportamento quanto aos intervalos granulométricos, com exceção para área superficial que foi inversamente proporcional ao tamanho das partículas.
5. Com base nos resultados de distribuição de tamanho de poros por porosimetria e adsorção de nitrogênio, é possível observar uma significativa redução na microestrutura da fibra desidratada em leito fixo.

3.5. Referências Bibliográficas

BARRET, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA P.P, **Journal of American Chemistry Society**. v. 73, 373, 1951.

BERLIN, E.; HOWARD, N.M.; PALLANSCH, M. J. Specific surface áreas of milk powders produced by different drying methods. **Journal of Dairy Science**. v.17, p. 12-138. 1964.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemistry Society**, v.60, p.309-319, 1938

CADDEN, A. Comparative effects of particles size reduction on physical structure and water binding properties of several plants fibers. **Journal of Food Science**, v.52, n.6, p.1595-1599, 1987.

CHESSON, A.; GARDNER, P. T.; WOOD, T.J. Cell wall porosity ad available surface area of wheat strw and wheat grain fractions. **Journal of Science Food and Agriculture**, v.75, p.289-295, 1997.

COHAN, L. H. Hysteresis and the vapor pressure of concave surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, p.443-445, 1938

COLLARES, F. P. **Desprendimento de filmes de pastas alimentícias durante a secagem sobre superfícies de sólidos e sua relação com a transição vítrea**. Campinas, 2001. 190p. Tese (Doutorado em Tecnologia de alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

DEES, P. J.; POLDERMAN, J. Mercury porosimetry in pharmaceutical technology. **Powder Technology: a special issue devoted to mercury porosimetry**. v.29, n.1, 1981, p.53-73. 1981.

JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; WODNICKA, K. Characteristics of cereal starch granules surface using nitrogen adsorption. **Journal of Food Engineering**. v.54, p.103-110, 2002.

IOANNIDIS, M.; CHARTIZ, I. A mixed-percolation model of capillary hysteresis and entrapment in mercury porosimetry. **Journal of Colloid and Science**. v. 161, p.278-291, 1993.

LEE, K.H.; KIM, S.Y.; YOO, K.P. Evaluation of the pore-size distribution in mercury porosimetry using computer simulations of porous media. **Journal of chemistry Engineering**. v.11, p. 131-135, 1994.

MATTHEWS, G.P.; RIDGWAY, C.J.; SPEARING, M.C. Void space modeling of mercury-intrusion hysteresis in sandstone, paper coating and other porous media. **Journal of Colloid and Science**, v.171, p.8-27, 1995.

PANCHEV, I.; KARAGEORGIEV, S. Investigations of some physical characteristics of plant structure which are used as sources of pectic substances. **Internacional Journal of Food Science and Technology**, v.35, n.3, june, 2000.

PELEG, M. Physical characteristics of food powders. In: **Physical properties of food**. Ed. Peleg & Bagley. AVI Publishing Company, Inc. Westport, 1983. Cap.10, p.293-323.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. London, Academic press, 1999, 467p.

SCHOONMAN, A.; MAYOR, G.; DILLMANN, M., BISPERINK, C.; UBBINK, J. The microstructure of foamed maltodextrin/sodium caseinate powders: a comparative study by microscopy and physical techniques. **Food Research International**, v.34, p.913-929, 2001.

SING, K.S.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEIROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems: with specil reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**. v.57, n.4, p.603-619, 1985.

SVAROVSKY, L. **Powder Testing Guide Methods of Measuring the Physical Properties of Bulk Powders**. London: British Materials Handling Board 1987. 146p.

WEBB, P.A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Micromeritics Instrument Corporation , Norcross, 1997. 301p.

WEBB, P. **An introduction to the physical characterization of materials by mercury intrusion porosimetry with emphasis on reduction and presentation**, 2001 www.micromeritics.com. Acessado em 02/06/2003.

WEBB, P. A. **Volume and Density Determinations for Particle Technologists**, 2001a, www.micromeritics.com. Acessado em 02/06/2003.

Conclusões gerais e sugestões

1. Conclusões gerais

As principais conclusões obtidas neste trabalho são:

As propriedades químicas e físicas das fibras de albedo, membrana carpelar e vesícula de suco de laranja e albedo de maracujá foram influenciadas pelo tratamento térmico e intervalos granulométricos.

A fibra de maracujá revelou propriedades de hidratação superiores quando comparadas as frações de laranja.

Apesar do método de secagem convencional em leito fixo provocar uma considerável redução nos poros das amostras, as propriedades tecnológicas não foram afetadas na mesma proporção, portanto, o método é viável como tratamento de desidratação.

A aplicação de tecnologias que permitam o aproveitamento de resíduos das indústrias é uma forma de agregar valor e possibilitar a diversificação de novos produtos alimentícios com alto valor nutritivo.

Foi possível verificar que as fibras do albedo, membrana carpelar e vesícula de suco de laranja e albedo de maracujá, apresentaram diferentes propriedades físico-químicas, sendo, portanto, aplicáveis para diversas finalidades como ingrediente rico em fibra alimentar.

2. Sugestões

Este trabalho apresentou uma caracterização física e química de fibra alimentar de frações de laranja e maracujá e constitui uma base de informações para trabalhos científicos, para processamento destes produtos e cálculos de engenharia. Pela experiência adquirida alguns itens devem ser levados em consideração:

Do ponto de vista da caracterização, é necessário complementar o perfil das fibras com relação às modificações físicas, químicas e termomecânicas. Estes podem alterar as propriedades de algumas fibras, desta maneira, permitirá um melhor uso na elaboração de produtos alimentícios.

Apesar do método de secagem convencional em leito fixo tenha se apresentado viável, sugere-se avaliar outros métodos e outras condições de secagem, pois podem oferecer diferentes características físico-químicas.

Os resultados da avaliação granulométrica apontam para a necessidade de estudos com a ampliação dos intervalos de tamanho de partículas, para um melhor aproveitamento do resíduo, bem como, otimização das etapas de secagem, moagem e das características mecânicas.

Faz-se necessário a avaliação de diferentes tamanhos de partícula, devido a influência na palatabilidade dos produtos alimentícios, levando-se em consideração a concentração e a inativação dos componentes bioativos.

APÊNDICE A

Dados experimentais da secagem em leito fixo, mostra os valores de umidade em base seca e adimensional de umidade para secagem da fibra alimentar de albedo de laranja.

<i>Tempo (min)</i>	<i>Peso das amostras (g)</i>	<i>Umidade (bu)</i>	<i>Umidade (bs)</i>	<i>Adimensional</i>
0	191,745	89,070	8,149	1,0000
15	116,155	53,956	1,171	0,1256
30	79,365	36,866	0,584	0,0519
45	50,025	23,237	0,302	0,0166
60	43,465	20,190	0,253	0,0104
75	40,745	18,927	0,233	0,0079
90	35,315	16,404	0,196	0,0033
120	37,725	17,524	0,212	0,0053
150	35,890	16,677	0,200	0,0038
180	34,410	15,984	0,190	0,0025
210	33,555	15,587	0,184	0,0018
240	33,265	15,452	0,182	0,0016
270	32,530	15,110	0,178	0,0010
330	31,615	14,685	0,172	0,0003
390	31,290	14,534	0,170	0,0000

Dados experimentais da secagem em leito fixo, mostrando os valores de umidade em base seca e adimensional de umidade para secagem da fibra alimentar de membrana carpelar de laranja.

<i>Tempo (min)</i>	<i>Peso das amostras (g)</i>	<i>Umidade (bu)</i>	<i>Umidade (bs)</i>	<i>Adimensional</i>
0	44,7367	89,0700	8,1491	1,0000
15	16,9400	33,7273	0,5089	0,0595
30	10,3867	20,6797	0,2607	0,0289
45	5,9200	11,7866	0,1336	0,0133
60	5,1867	10,3266	0,1152	0,0110
75	4,0867	8,1365	0,0886	0,0078
90	3,7067	7,3799	0,0797	0,0067
120	3,1333	6,2384	0,0665	0,0050
150	2,7600	5,4951	0,0581	0,0040
180	2,4133	4,8049	0,0505	0,0031
210	1,2533	2,4954	0,0256	0,0000

Dados experimentais da secagem em leito fixo, mostrando os valores de umidade em base seca e adimensional de umidade para secagem da fibra alimentar de vesícula de suco de laranja.

<i>Tempo (min)</i>	<i>Peso das amostras (g)</i>	<i>Umidade (bu)</i>	<i>Umidade (bs)</i>	<i>Adimensional</i>
0	193,510	89,070	8,149	1,0000
15	176,660	81,314	4,351	0,5310
30	162,085	74,605	2,937	0,3564
45	123,515	56,852	1,317	0,1562
60	112,655	51,853	1,077	0,1265
75	98,420	45,301	0,828	0,0958
90	88,205	40,599	0,683	0,0779
120	69,750	32,105	0,472	0,0519
150	55,560	25,573	0,343	0,0359
180	42,115	19,385	0,240	0,0232
210	30,665	14,114	0,164	0,0138
240	22,350	10,287	0,114	0,0077
270	18,770	8,639	0,094	0,0052
330	16,655	7,666	0,083	0,0038
390	12,960	5,965	0,063	0,0013
490	11,790	5,426	0,057	0,0006
510	11,380	5,238	0,055	0,0003
540	10,850	4,994	0,052	0,0000

Dados experimentais da secagem em leito fixo, mostrando os valores de umidade em base seca e adimensional de umidade para secagem da fibra alimentar de albedo de maracujá.

<i>Tempo (min)</i>	<i>Peso das amostras (g)</i>	<i>Umidade (bu)</i>	<i>Umidade (bs)</i>	<i>Adimensional</i>
0	225,200	89,070	8,149	1,0000
15	169,385	66,994	2,029	0,2480
30	131,240	51,907	1,079	0,1312
45	75,895	30,017	0,428	0,0513
60	46,225	18,282	0,223	0,0261
75	32,610	12,897	0,148	0,0168
90	22,055	8,723	0,095	0,0103
120	11,415	4,514	0,047	0,0044
150	9,070	3,587	0,037	0,0032
180	7,970	3,152	0,032	0,0026
210	6,700	2,650	0,027	0,0019
240	5,450	2,155	0,022	0,0013
270	5,150	2,036	0,020	0,0011
330	4,775	1,888	0,019	0,0010
390	4,015	1,588	0,016	0,0006
490	3,270	1,293	0,013	0,0002
510	2,875	1,137	0,011	0,0000

APÊNDICE B

APÊNDICE B 1**Resposta : umidade**

D E S C R I Ç Ã O D O A R Q U I V O

Tipo de Leitura - Microsoft Excel
 Observações Gravadas... 18
 Variáveis Totais..... 8
 Valores Perdidos..... 8

Variáveis	Mínimos	Máximos	Perdidos	Válidos
TRAT	1.000000	6.000000	0	18
SEC	1.000000	2.000000	0	18
TP	1.000000	3.000000	0	18
REP	1.000000	3.000000	0	18
VS	5.492424	9.827044	0	18
AL	6.383585	11.30890	0	18
AM	6.254691	11.45788	0	18

Procedimento = Arranjos Fatoriais

Objetivo = Análise de Variância para dados balanceados

Dependentes = MC AM AL VS

Efeitos = SEC TP REP

V a l o r e s O b s e r v a d o s

REP = 1 2 3
 TP = 1 2 3
 SEC = 1 2

Albedo de Laranja

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	17	45.02472			
Total de Redução	5	30.91052	6.182104	5.26	0.0087
SEC	1	0.6754142	0.6754142	0.57	*****
TP	2	20.15835	10.07918	8.57	0.0049
SEC*TP	2	10.07676	5.038379	4.28	0.0394
Resíduo	12	14.11420	1.176183		
Número de Dados	=	18			
Média Geral	=	8.7057			
Coef. de Variação	=	12.458			

T U K E Y

Variável = Albedo de Laranja (1.176183)			
TP	Dados	Médias	Comparações 5%
3	6	9.9489	A
2	6	8.8059	A B
1	6	7.3625	B

Q(.050, 12)= 3.770 Dms = 1.6692			

T U K E Y

Variável = AL (1.176183)			
SEC*TP	Dados	Médias	Comparações 5%
ALS3	3	10.6232	A
ALS2	3	9.5757	A
ALL3	3	9.2746	A B
ALL1	3	8.2255	A B
ALL2	3	8.0360	A B
ALS1	3	6.4995	B

Q(.050, 12)= 4.750 Dms = 2.9742			

Membrana Carpelar

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	17	44.53805			
Total de Redução	5	40.62410	8.124819	24.91	0.0000
SEC	1	20.55872	20.55872	63.03	0.0000
TP	2	8.725790	4.362895	13.38	0.0009
SEC*TP	2	11.33958	5.669792	17.38	0.0003
Resíduo	12	3.913953	0.3261627		

Número de Dados = 18
Média Geral = 6.5425
Coef. de Variação = 8.7292

T U K E Y

Variável = MC (0.3261627)			
TP	Dados	Médias	Comparações 5%
3	6	7.1535	A
1	6	6.9057	A
2	6	5.5683	B

Q(.050, 12)= 3.770 Dms = 0.8790			

T U K E Y

Variável = MC (0.3261627)

SEC*TP	Dados	Médias	Comparações 5%
MCS3	3	9.1981	A
MCS1	3	7.0062	B
MCL1	3	6.8053	B
MCS2	3	6.6295	B C
MCL3	3	5.1089	C D
MCL2	3	4.5072	D

Q(.050, 12)= 4.750 Dms = 1.5662

Albedo de Maracujá

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	17	45.47725			
Total de Redução	5	33.30925	6.661849	6.57	0.0036
SEC	1	1.034130	1.034130	1.02	0.3325
TP	2	2.397663	1.198831	1.18	0.3399
SEC*TP	2	29.87745	14.93873	14.73	0.0006
Resíduo	12	12.16800	1.014000		

Número de Dados = 18
Média Geral = 9.1646
Coef. de Variação = 10.988

T U K E Y

Variável = AM (1.014000)

SEC*TP	Dados	Médias	Comparações 5%
AMS1	3	10.9883	A
AML3	3	10.1108	A B
AMS2	3	10.0092	A B
AML2	3	9.0325	A B C
AML1	3	7.6314	B C
AMS3	3	7.2152	C

Q(.050, 12)= 4.750 Dms = 2.7615

Vesícula de Suco

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	17	28.36775			
Total de Redução	5	26.00866	5.201732	26.46	0.0000
SEC	1	12.05835	12.05835	61.34	0.0000
TP	2	5.451750	2.725875	13.87	0.0008
SEC*TP	2	8.498556	4.249278	21.61	0.0001
Resíduo	12	2.359092	0.1965910		
Número de Dados =	18				
Média Geral =	8.2571				
Coef. de Variação =	5.3698				

T U K E Y

Variável = VS (0.1965910)

TP	Dados	Médias	Comparações 5%
3	6	8.7558	A
1	6	8.5251	A
2	6	7.4902	B

Q(.050, 12)= 3.770 Dms = 0.6824

T U K E Y

Variável = VS (0.1965910)

SEC*TP	Dados	Médias	Comparações 5%
VSL3	3	9.5299	A
VSL2	3	9.1716	A B
VSL1	3	8.5251	A B
VSS1	3	8.5251	A B
VSS3	3	7.9817	B
VSS2	3	5.8089	C

Q(.050, 12)= 4.750 Dms = 1.2159

APÊNDICE B 2**Resposta : pH****D E S C R I Ç Ã O D O A R Q U I V O**

Tipo de Leitura - Microsoft Excel
 Observações Gravadas... 18
 Variáveis Totais..... 8
 Valores Perdidos..... 8

Variáveis	Mínimos	Máximos	Perdidos	Válidos
TRAT	1.000000	6.000000	0	18
SEC	1.000000	2.000000	0	18
TP	1.000000	3.000000	0	18
REP	1.000000	3.000000	0	18
VS	4.300000	4.800000	0	18
AL	4.800000	5.200000	0	18
AM	4.600000	5.600000	0	18

Procedimento = Arranjos Fatoriais

Objetivo = Análise de Variância para dados balanceados
 Dependentes = MC AM AL VS
 Efeitos = SEC TP REP

V a l o r e s O b s e r v a d o s
 REP = 1 2 3
 TP = 1 2 3
 SEC = 1 2

Membrana Carpelar

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	17	0.8612500			
Total de Redução	5	0.5762500	0.1152500	4.85	0.0117
SEC	1	0.2112500	0.2112500	8.89	0.0114
TP	2	0.3325000	0.1662500	7.00	0.0097
SEC*TP	2	0.3250000E-01	0.1625000E-01	0.68	*****
Resíduo	12	0.2850000	0.2375000E-01		

Número de Dados = 18
 Média Geral = 4.3583
 Coef. de Variação = 3.5360

T U K E Y

Variável = MC (0.2375000E-01)

TP	Dados	Médias	Comparações 5%
1	6	4.5500	A
2	6	4.2750	B
3	6	4.2500	B

Q(.050, 12)= 3.770 Dms = 0.2372

Albedo de Maracujá

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	17	1.130000			
Total de Redução	5	0.760000	0.152000	4.93	0.0110
SEC	1	0.245000	0.245000	7.95	0.0155
TP	2	0.332500	0.166250	5.39	0.0213
SEC*TP	2	0.182500	0.912500E-01	2.96	0.0902
Resíduo	12	0.370000	0.308333E-01		

Número de Dados = 18

Média Geral = 4.8167

Coef. de Variação = 3.6456

T U K E Y

Variável = AM (0.308333E-01)

TP	Dados	Médias	Comparações 5%
2	6	5.0000	A
3	6	4.7750	A B
1	6	4.6750	B

Q(.050, 12)= 3.770 Dms = 0.2703

Albedo de Laranja

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	17	0.196250			
Total de Redução	5	0.161250	0.322500E-01	11.06	0.0004
SEC	1	0.612500E-01	0.612500E-01	21.00	0.0006
TP	2	0.300000E-01	0.150000E-01	5.14	0.0244
SEC*TP	2	0.700000E-01	0.350000E-01	12.00	0.0014
Resíduo	12	0.350000E-01	0.291667E-02		

Número de Dados = 18

Média Geral = 5.0250

Coef. de Variação = 1.0747

T U K E Y

Variável = AL (0.2916667E-02)

TP	Dados	Médias	Comparações 5%
3	6	5.0750	A
2	6	5.0250	A B
1	6	4.9750	B

Q(.050, 12)= 3.770 Dms = 0.0831

T U K E Y

Variável = AL (0.2916667E-02)

SEC*TP	Dados	Médias	Comparações 5%
ALL3	3	5.1500	A
ALL1	3	5.1000	A B
ALS2	3	5.0500	A B
ALL2	3	5.0000	B
ALS3	3	5.0000	B
ALS1	3	4.8500	C

Q(.050, 12)= 4.750 Dms = 0.1481

Vesícula de Suco

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	17	0.2862500			
Total de Redução	5	0.2512500	0.5025000E-01	17.23	0.0000
SEC	1	0.1512500	0.1512500	51.86	0.0000
TP	2	0.7500000E-02	0.3750000E-02	1.29	0.3119
SEC*TP	2	0.9250000E-01	0.4625000E-01	15.86	0.0004
Resíduo	12	0.3500000E-01	0.2916667E-02		

Número de Dados = 18
Média Geral = 4.5250
Coef. de Variação = 1.1935

T U K E Y

Variável = VS (0.2916667E-02)

SEC*TP	Dados	Médias	Comparações 5%
10002	3	4.7000	A
10003	3	4.6000	A B
10001	3	4.5500	B
20001	3	4.5500	B
20003	3	4.4000	C
20002	3	4.3500	C

Q(.050, 12)= 4.750 Dms = 0.1481

APÊNDICE B 3**Resposta : acidez****D E S C R I Ç Ã O D O A R Q U I V O**

Tipo de Leitura - Microsoft Excel
 Observações Gravadas... 18
 Variáveis Totais..... 8
 Valores Perdidos..... 8

Variáveis	Mínimos	Máximos	Perdidos	Válidos
TRAT	1.000000	6.000000	0	18
SEC	1.000000	2.000000	0	18
TP	1.000000	3.000000	0	18
REP	1.000000	3.000000	0	18
VS	0.1344000	0.3200000	0	18
AL	0.7680000E-01	0.2176000	0	18
AM	0.1408000	0.4320000	0	18

Procedimento = Arranjos Fatoriais

Objetivo = Análise de Variância para dados balanceados
 Dependentes = MC AM AL VS
 Efeitos = SEC TP REP

V a l o r e s O b s e r v a d o s

REP = 1 2 3
 TP = 1 2 3
 SEC = 1 2

Membrana Carpelar

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	17	0.8566912E-01			
Total de Redução	5	0.5086848E-01	0.1017370E-01	3.51	0.0347
SEC	1	0.1752320E-02	0.1752320E-02	0.60	*****
TP	2	0.2106624E-01	0.1053312E-01	3.63	0.0584
SEC*TP	2	0.2804992E-01	0.1402496E-01	4.84	0.0288
Resíduo	12	0.3480064E-01	0.2900053E-02		

Número de Dados = 18
 Média Geral = 0.17520
 Coef. de Variação = 30.738

T U K E Y
Variável = MC (0.2900053E-02)

SEC*TP	Dados	Médias	Comparações 5%
MCL2	3	0.2880	A
MCS1	3	0.1760	A B
MCS3	3	0.1632	A B
MCS2	3	0.1568	A B
MCL1	3	0.1456	A B
MCL3	3	0.1216	B

Q(.050, 12)= 4.750 Dms = 0.1477

Albedo de Maracujá

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	17	0.1172698			
Total de Redução	5	0.1117555	0.2235110E-01	48.64	0.0000
SEC	1	0.4193408E-01	0.4193408E-01	91.26	0.0000
TP	2	0.1306368E-01	0.6531840E-02	14.21	0.0007
SEC*TP	2	0.5675776E-01	0.2837888E-01	61.76	0.0000
Resíduo	12	0.5514240E-02	0.4595200E-03		

Número de Dados = 18
Média Geral = 0.23280
Coef. de Variação = 9.2081

T U K E Y
Variável = AM (0.4595200E-03)

TP	Dados	Médias	Comparações 5%
3	6	0.2616	A
1	6	0.2400	A
2	6	0.1968	B

Q(.050, 12)= 3.770 Dms = 0.0330

T U K E Y
Variável = AM (0.4595200E-03)

SEC*TP	Dados	Médias	Comparações 5%
AML3	3	0.3824	A
AMS1	3	0.2560	B
AML2	3	0.2368	B
AML1	3	0.2240	B
AMS2	3	0.1568	C
AMS3	3	0.1408	C

Q(.050, 12)= 4.750 Dms = 0.0588

Albedo de Laranja

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	17	0.1900544E-01			
Total de Redução	5	0.1214464E-01	0.2428928E-02	4.25	0.0187
SEC	1	0.2949120E-02	0.2949120E-02	5.16	0.0424
TP	2	0.5601280E-02	0.2800640E-02	4.90	0.0278
SEC*TP	2	0.3594240E-02	0.1797120E-02	3.14	0.0799
Resíduo	12	0.6860800E-02	0.5717333E-03		

Número de Dados = 18
Média Geral = 0.10667
Coef. de Variação = 22.417

T U K E Y

Variável = AL (0.5717333E-03)

TP	Dados	Médias	Comparações 5%
2	6	0.1280	A
3	6	0.1072	A B
1	6	0.0848	B

Q(.050, 12)= 3.770 Dms = 0.0368

Vesícula de Suco

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	17	0.3852288E-01			
Total de Redução	5	0.3168256E-01	0.6336512E-02	11.12	0.0004
SEC	1	0.5120000E-03	0.5120000E-03	0.90	
TP	2	0.2243584E-01	0.1121792E-01	19.68	0.0002
SEC*TP	2	0.8734720E-02	0.4367360E-02	7.66	0.0072
Resíduo	12	0.6840320E-02	0.5700267E-03		

Número de Dados = 18
Média Geral = 0.20693
Coef. de Variação = 11.538

T U K E Y

Variável = VS (0.5700267E-03)

TP	Dados	Médias	Comparações 5%
2	6	0.2560	A
3	6	0.1904	B
1	6	0.1744	B

Q(.050, 12)= 3.770 Dms = 0.0367

T U K E Y

Variável = VS (0.5700267E-03)

SEC*TP	Dados	Médias	Comparações 5%
VSS2	3	0.2816	A
VSL2	3	0.2304	A B
VSL3	3	0.2080	B C
VSL1	3	0.1984	B C
VSS3	3	0.1728	B C
VSS1	3	0.1504	C

Q(.050, 12)= 4.750 Dms = 0.0655

APÊNDICE B 4

Resposta : atividade de água (aw)

D E S C R I Ç Ã O D O A R Q U I V O

Tipo de Leitura - Microsoft Excel
 Observações Gravadas... 18
 Variáveis Totais..... 8
 Valores Perdidos..... 8

Variáveis	Mínimos	Máximos	Perdidos	Válidos
TRAT	1.000000	6.000000	0	18
SEC	1.000000	2.000000	0	18
TP	1.000000	3.000000	0	18
REP	1.000000	3.000000	0	18
VS	0.322000	0.508000	0	18
AL	0.263000	0.549000	0	18
AM	0.339000	0.479000	0	18

Procedimento = Arranjos Fatoriais

Objetivo = Análise de Variância para dados balanceados
 Dependentes = MC AM AL VS
 Efeitos = SEC TP REP

V a l o r e s O b s e r v a d o s

REP = 1 2 3
 TP = 1 2 3
 SEC = 1 2

Membrana Carpelar

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	17	0.9116950E-01			
Total de Redução	5	0.8597550E-01	0.1719510E-01	39.73	0.0000
SEC	1	0.8080200E-01	0.8080200E-01	186.68	0.0000
TP	2	0.2606250E-02	0.1303125E-02	3.01	0.0872
SEC*TP	2	0.2567250E-02	0.1283625E-02	2.97	0.0898
Resíduo	12	0.5194000E-02	0.4328333E-03		
Número de Dados	=	18			
Média Geral	=	0.40050			
Coef. de Variação	=	5.1947			

Albedo de Maracujá

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	17	0.4452912E-01			
Total de Redução	5	0.4449662E-01	0.8899325E-02	3285.90	0.0000
SEC	1	0.3315312E-01	0.3315312E-01		*****
TP	2	0.6301750E-02	0.3150875E-02	1163.40	0.0000
SEC*TP	2	0.5041750E-02	0.2520875E-02	930.78	0.0000
Resíduo	12	0.3250000E-04	0.2708333E-05		

Número de Dados = 18
Média Geral = 0.43292
Coef. de Variação = 0.38014

T U K E Y

Variável = AM (0.2708333E-05)

TP	Dados	Médias	Comparações 5%
3	6	0.4520	A
2	6	0.4393	B
1	6	0.4075	C

 $Q(.050, 12) = 3.770$ Dms = 0.0025

T U K E Y

Variável = AM (0.2708333E-05)

SEC*TP	Dados	Médias	Comparações 5%
AML2	3	0.4785	A
AML3	3	0.4765	A B
AML1	3	0.4725	B
AMS3	3	0.4275	C
AMS2	3	0.4000	D
AMS1	3	0.3425	E

 $Q(.050, 12) = 4.750$ Dms = 0.0045

Albedo de Laranja

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	17	0.1285465			
Total de Redução	5	0.1275675	0.2551350E-01	312.73	0.0000
SEC	1	0.9288050E-01	0.9288050E-011	138.47	0.0000
TP	2	0.5706750E-02	0.2853375E-02	34.97	0.0000
SEC*TP	2	0.2898025E-01	0.1449013E-01	177.61	0.0000
Resíduo	12	0.9790000E-03	0.8158333E-04		

Número de Dados = 18
Média Geral = 0.42500
Coef. de Variação = 2.1253

T U K E Y

Variável = AL (0.8158333E-04)

TP	Dados	Médias	Comparações 5%
3	6	0.4483	A
2	6	0.4218	B
1	6	0.4050	C

 $Q(.050, 12) = 3.770$ Dms = 0.0139

T U K E Y

Variável = AL (0.8158333E-04)

SEC*TP	Dados	Médias	Comparações 5%
ALL1	3	0.5330	A
ALL3	3	0.4850	B
ALL2	3	0.4725	B
ALS3	3	0.4115	C
ALS2	3	0.3710	D
ALS1	3	0.2770	E

 $Q(.050, 12) = 4.750$ Dms = 0.0248

Vesícula de Suco

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	17	0.6801800E-01			
Total de Redução	5	0.6753900E-01	0.1350780E-01	338.40	0.0000
SEC	1	0.5184200E-01	0.5184200E-01	1298.76	0.0000
TP	2	0.1010100E-01	0.5050500E-02	126.53	0.0000
SEC*TP	2	0.5596000E-02	0.2798000E-02	70.10	0.0000
Resíduo	12	0.4790000E-03	0.3991667E-04		

Número de Dados = 18
Média Geral = 0.41450
Coef. de Variação = 1.5242

T U K E Y

Variável = VS (0.3991667E-04)

TP	Dados	Médias	Comparações 5%
3	6	0.4315	A
2	6	0.4310	A
1	6	0.3810	B

 $Q(.050, 12) = 3.770$ Dms = 0.0097

T U K E Y

Variável = VS (0.3991667E-04)

SEC*TP	Dados	Médias	Comparações 5%
VSL2	3	0.5050	A
VSL3	3	0.4625	B
VSL1	3	0.4370	C
VSS3	3	0.4005	D
VSS2	3	0.3570	E
VSS1	3	0.3250	F

 $Q(.050, 12) = 4.750$ Dms = 0.0173

APÊNDICE C

Densidades experimentais e corrigidas

<i>Amostras</i>	<i>Densidade experimental</i>	<i>Densidade corrigida</i>	<i>ERRO (%)</i>
AL L 1	1,5491	1,5496	0,0003
AL L 2	1,5688	1,5694	0,0004
AL L 3	1,6104	1,6108	0,0003
AL S 1	1,5196	1,5198	0,0001
AL S 2	1,5142	1,5144	0,0001
AL S 3	1,5200	1,5202	0,0001
MC L 1	1,5360	1,5364	0,0003
MC L 2	1,5676	1,5681	0,0003
MC L 3	1,6135	1,6140	0,0003
MC S 1	1,5102	1,5103	0,0001
MC S 2	1,5344	1,5345	0,0001
MC S 3	1,5645	1,5647	0,0001
VS L 1	1,6485	1,6489	0,0003
VS L 2	1,7652	1,8657	0,0570
VS L 3	1,7430	1,7684	0,0145
VS S 1	1,4904	1,4904	0,0000
VS S 2	1,4847	1,4847	0,0001
VS S 3	1,4798	1,4801	0,0003
AM L 1	1,9976	1,9982	0,0003
AM L 2	2,1053	2,1062	0,0004
AM L 3	1,9915	1,9930	0,0008
AM S 1	1,5286	1,5287	0,0001
AM S 2	1,5383	1,5384	0,0001
AM S 3	1,5407	1,5408	0,0001