



**Obtenção das isotermas de sorção das
farinhas das cascas de jabuticaba (*Plinia
cauliflora*), jambo (*Syzygium malaccense*) e
jamelão (*Syzygium cumini*)**

Rafael Siqueira da Silva

Monografia em Engenharia de Alimentos

Orientadoras

Profa. Suely Pereira Freitas, DSc

Regina Isabel Nogueira, DSc

Julho de 2017

Obtenção das isotermas de sorção das farinhas das cascas de jaboticaba (*Plinia cauliflora*), jambo (*Syzygium malaccense*) e jamelão (*Syzygium cumini*)

Rafael Siqueira da Silva

Monografia em Engenharia de Alimentos submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro de Alimentos.

Aprovado por:

Karen Signori Pereira, DSc

Juliana Ferreira Gonçalves, MSc

Louise de Aguiar Sobral, Engenheira de Alimentos

Orientado por:

Suely Pereira Freitas, DSc

Regina Isabel Nogueira, DSc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2017

Da Silva, Rafael Siqueira

Obtenção das isotermas de sorção das farinhas das cascas de jabuticaba (*Plinia cauliflora*), jambo (*Syzygium malaccense*) e jamelão (*Syzygium cumini*) / Rafael Siqueira da Silva. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ. 2017.

xi, 78 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2017.

Orientadora: Suely Pereira Freitas.

1. Corantes naturais. 2. Modelo de GAB. 3. Frutais tropicais. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Suely Pereira Freitas. I. Obtenção das isotermas de sorção das farinhas das cascas de jabuticaba, jambo e jamelão.

“Que seu remédio seja seu alimento e que seu alimento seja seu remédio.”

Hipócrates

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais, que sempre fizeram de tudo para que eu alcançasse meus objetivos pessoais e profissionais. Que nunca desistiram ou pouparam esforços para meu sucesso. Que nunca deixaram de dizer uma não ou me repreender por algum erro ou escolha errada, algo extremamente necessário na construção do caráter de qualquer pessoa.

Não menos importante, o restante de minha família, que sempre esteve presente e me dando apoio a qualquer hora ou ocasião. Tudo estaria pela metade e mal construído se não fosse por cada um deles.

A todos os amigos que estiveram comigo ao longo dessa jornada profissional, mas que correspondeu a uma vida. Um período longo, que parecia não ter fim. Não se formam bons profissionais sem aquela festa da faculdade na sexta-feira, recheada de amigos que ficarão guardados eternamente por todos os momentos vividos nesse lugar, que mais parece nossa primeira casa a cada período que passa.

Aos meus orientadores e professores ao longo da faculdade, que me transmitiram não só conhecimento, mas muita experiência, paciência, oportunidades e carinho. Também não se formam bons profissionais sem professores a altura.

Aos colegas e orientadores da EMBRAPA, onde tive a oportunidade e o prazer de trabalhar e conseguir realizar a maior parte deste trabalho. Minha experiência não poderia ter sido melhor.

Aos que já se foram, mas que, inexplicavelmente, continuam me dando força a cada dia para chegar sempre mais longe.

Finalmente, agradeço a todos que passaram pela minha vida nesses anos de estudo e construção, seja de uma forma boa ou não tão boa quanto eu esperava. Precisamos entender que qualquer acerto ou erro faz parte de nossa formação e que tudo possui grande potencial para nos transformar sempre em pessoas melhores.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia de Alimentos.

OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO DAS FARINHAS DAS CASCAS DE JABUTICABA (*PLINIA CAULIFLORA*), JAMBO (*SYZYGIUM MALACCENSE*) E JAMELÃO (*SYZYGIUM CUMINI*)

Rafael Siqueira da Silva
Julho, 2017

Orientadoras: Profa. Suely Pereira Freitas, DSc

Dra. Regina Isael Nogueira, DSc.

O uso de antocianinas na formulação de novos alimentos, devido às suas propriedades funcionais à saúde e possível aplicação como corantes alimentícios, tem despertado grande interesse no setor industrial. O Brasil é favorecido devido à grande biodiversidade de frutos, alguns já amplamente estudados, porém, inúmeros outros ainda pouco explorados e que podem ser considerados potenciais fontes de compostos bioativos. A indústria de alimentos gera e descarta grande quantidade de resíduos, como as cascas de frutas, que podem ser utilizadas como matéria-prima para a obtenção de pós ricos em nutrientes. As cascas de jabuticaba (*Plinia cauliflora*), jamelão (*Syzygium cumini*) e jambo (*Syzygium malaccense*) são ricas em antocianinas e podem vir a ser uma opção viável para obtenção de um material em pó, com características desejadas para aplicação como corantes alimentícios. Para serem estabelecidas as melhores formas de utilização desse insumo, deve-se avaliar seu comportamento frente às condições de armazenamento, embalagem e formulações, sistematizando as informações a respeito da atividade de água, umidade de equilíbrio, densidade, solubilidade e pH. A atividade de água existente em um alimento pode afetar sua estrutura e provocar a deterioração ao longo do tempo, fazendo-se necessário o controle deste parâmetro para garantir a qualidade do produto. A melhor forma de obter essas informações é por meio da obtenção das isotermas de sorção do produto em pó, pois fornecem informações sobre a interação da atividade de água no alimento e sua umidade relativa. O objetivo geral deste trabalho foi comparar as isotermas de sorção de umidade das farinhas das cascas de jabuticaba, jambo e jamelão, quando avaliadas pelo métodos gravimétrico estático e pela técnica de sorção dinâmica de vapor. As farinhas foram obtidas por desidratação em secador por convecção forçada, seguido de moagem das cascas. As isotermas foram avaliadas a 25 ± 1 °C e os dados experimentais foram ajustados pelo modelo de Guggenheim-Andersen-de Boer (GAB). Todas as curvas de sorção apresentaram isotermas do tipo III, mas o teor de umidade no equilíbrio diferiu significativamente para a atividade da água entre 0,2 e 0,8, com a proporção de sítios polares menor para a farinha de casca de jabuticaba em comparação com as farinhas de jambo e jamelão.

Palavras Chave: Corantes naturais, Modelo de GAB, Antocianinas

Abstract of a Monograph presented to Escola de Química as partial fulfillment of
the requirements for the degree of Food Engineer

SORPTION ISOTHERMS FROM JABUTICABA, JAMBO AND JAMELÃO PEEL POWDER

Rafael Siqueira da Silva

July, 2017

Supervisors: Prof. Suely Pereira Freitas, DSc

Regina Isabel Nogueira, DSc

The use of anthocyanins in formulation of new foods, due to their functional health properties and possible application as food colorants, has aroused great interest in the industrial sector. Brazil is favored due to the great biodiversity of fruits, some already widely studied. A number of others are still under-explored and may be considered as potential sources of bioactive compounds. The food industry discards large amounts of waste, such as fruit peels, which can be used as raw material for obtaining nutrient-rich powders. Jabuticaba (*Plinia cauliflora*), jamelão (*Syzygium cumini*) and jambo (*Syzygium malaccense*) peels are rich in anthocyanins and may be a viable option to obtain a powdered material with desired characteristics for application as food colorings. In order to establish the best forms of use of this input, it is necessary to evaluate its behavior in relation to the conditions of storage, packaging and formulations, systematizing the information regarding the water activity, equilibrium humidity, density, solubility and pH. An existing water activity in an environment can affect its structure and cause deterioration over time, making it necessary to control this parameter to ensure the quality of the product. The best way to obtain this information is by obtaining the sorption isotherms of the powdered product, as they provide information on the interaction of water activity in the food and its relative humidity. The general objective of this work was to compare the moisture sorption isotherms of the jabuticaba, jambo and jamelão peels powders when evaluated by the static gravimetric method and the dynamic vapor sorption technique. Flours were obtained by dehydration in a forced convection dryer, followed by milling of the peels. The isotherms were evaluated at 25 ± 1 ° C and the experimental data were adjusted by the Guggenheim-Andersen-de-Boer (GAB) model. All sorption curves showed sigmoidal characteristics, but the equilibrium moisture content differed significantly for water activity between 0,2 and 0,8, with the proportion of smaller polar sites for the jabuticaba peel flour compared to the jambo and jamelão flours.

Keywords: Natural food coloring, GAB model, Anthocyanins

SUMÁRIO

Capítulo I – Introdução	1
Capítulo II – Objetivos	3
II.1. Objetivo Geral	3
II.2. Objetivos Específicos	3
Capítulo III – Revisão Bibliográfica	4
III.1. Corantes na indústria de alimentos	4
III.2. Antocianinas	5
III.3. Jabuticaba	6
III.4. Jambo	9
III.5. Jamelão	11
III.6. Atividade de água	14
III.6.1. Conceito e água livre ou disponível	15
III.6.2. Conceito de água de constituição	15
III.6.3. Conceito de atividade de água	16
III.6.4. Atividade de água e crescimento microbiano	17
III.7. Desidratação	19
III.8. Adsorção e dessorção	20
III.9. Isotermas	21
III.9.1. Modelos cinéticos	24
III.9.1.1. Langmuir	24
III.9.1.2. BET	25
III.9.1.3. GAB	26
III.9.1.4. Modelo ideal para alimentos	27
Capítulo IV – Metodologia	28
IV.1. Preparo das amostras	28
IV.2. Determinação da composição centesimal	31
IV.3. Determinação do tempo de dissolução	31

IV.4. Determinação da densidade	32
IV.4.1. Densidade aparente	32
IV.4.2. Densidade absoluta	32
IV.5. Tamanho e partícula	33
IV.6. Isotermas de sorção	34
IV.6.1. Método gravimétrico estático	34
IV.6.2. Método dinâmico	36
IV.7. Análise de antocianinas	38
Capítulo V – Resultados e Discussão	39
V.1. Características das farinhas	39
V.2. Composição centesimal	39
V.3. Tempo de dissolução	40
V.4. Densidade	40
V.4.1. Densidade aparente	40
V.4.2. Densidade absoluta	41
V.5. Tamanho de partícula	41
V.6. Antocianinas	44
V.7. Isotermas	45
V.7.1. Método gravimétrico	45
V.7.1.1. Observações microbiológicas	52
V.7.2. Método Dinâmico	52
V.7.3. Comparação dos métodos estático e dinâmico	56
Capítulo VI – Conclusões	61
Referências	62
Apêndice A – Trabalho apresentado no Eurodrying 2017	71
Figuras Complementares	77

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Estrutura química de uma antocianidina _____	5
FIGURA 2. Jabuticaba _____	7
FIGURA 3. Jabuticabeira _____	9
FIGURA 4. Jambo _____	10
FIGURA 5. Jambeiro _____	11
FIGURA 6. Jamelão _____	12
FIGURA 7. Árvore do jamelão _____	14
FIGURA 8. Taxas generalizadas de deterioração em alimentos _____	17
FIGURA 9. Isotermas de sorção e dessorção _____	22
FIGURA 10. Tipos de isotermas _____	23
FIGURA 11. Jabuticabas lavadas e selecionadas _____	28
FIGURA 12. Cascas de jabuticaba em processo de secagem _____	28
FIGURA 13. Processo de moagem das cascas _____	29
FIGURA 14. Acondicionamento do produto em pó seco _____	29
FIGURA 15. Fluxograma geral simplificado do processo de secagem das cascas _____	30
FIGURA 16. Picnômetro _____	33
FIGURA 17. Analisador de partículas a laser _____	34
FIGURA 18. Método gravimétrico utilizado _____	35
FIGURA 19. Analisador de sorção de vapor _____	37
FIGURA 20. Farinhas das cascas de jabuticaba, jamelão e jambo _____	39
FIGURA 21. Distribuição em duplicata do tamanho de partículas da amostra de jabuticaba _____	42
FIGURA 22. Distribuição em duplicata do tamanho de partículas da amostra de jambo _____	43
FIGURA 23. Distribuição em duplicata do tamanho de partículas da amostra de jamelão _____	43
FIGURA 24. Curva cinética de sorção da farinha de jabuticaba _____	47
FIGURA 25. Curva cinética de sorção da farinha de jambo _____	47

FIGURA 26. Curva cinética de sorção da farinha de jamelão	48
FIGURA 27. Isoterma de sorção da farinha de jabuticaba obtida por ajuste não linear (STATISTICA v.13.1 – Método Quasi-Newton)	49
FIGURA 28. Isoterma de sorção da farinha de jambo obtida por ajuste não linear (STATISTICA v.13.1 – Método Quasi-Newton)	50
FIGURA 29. Isoterma de sorção da farinha de jamelão obtida por ajuste não linear (STATISTICA v.13.1 – Método Quasi-Newton)	50
FIGURA 30. Modelo de GAB para a farinha de jabuticaba, obtido pelo método dinâmico (DVS)	52
FIGURA 31. Rampa de umidade para a farinha de jabuticaba, obtida pelo método DVS	53
FIGURA 32. Modelo de GAB para a farinha de jambo, obtido pelo método dinâmico (DVS)	53
FIGURA 33. Rampa de umidade para a farinha de jambo, obtida pelo método DVS	54
FIGURA 34. Modelo de GAB para a farinha de jamelão, obtido pelo método dinâmico (DVS)	54
FIGURA 35. Rampa de umidade para a farinha de jamelão, obtida pelo método DVS	55
FIGURA 36. Isotermas de sorção sobrepostas para as três farinhas, obtidas pelos métodos gravimétrico e dinâmico	57
FIGURA 37. Comparação dos métodos para a amostra de jabuticaba	58
FIGURA 38. Comparação dos métodos para a amostra de jambo	58
FIGURA 39. Comparação dos métodos para a amostra de jamelão	59
FIGURA B1. Isotermas de sorção das farinhas de jabuticaba, jamelão e jambo (pontos experimentais)	77
FIGURA B2. Crescimento de fungos em amostras de jabuticaba armazenadas a 25 °C em $a_a=1$	77
FIGURA B3. Crescimento de fungos em amostras de jambo armazenadas a 25 °C em $a_a=1$	78
FIGURA B4. Crescimento de fungos em amostras de jamelão armazenadas a 25 °C em $a_a=1$	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Substituintes R e R' nas antocianidinas _____	6
TABELA 2. Composição centesimal, mineral e vitamínica de jabuticaba crua/100g de parte comestível _____	8
TABELA 3. Composição centesimal, mineral e vitamínica de jambo cru/100g de parte comestível _____	10
TABELA 4. Composição centesimal, mineral e vitamínica de jamelão cru/100g de parte comestível _____	13
TABELA 5. a_m mínima para crescimento e produção de toxina por bactérias que causam preocupação à saúde pública _____	19
TABELA 6. Dados para preparo de soluções saturadas _____	34
TABELA 7. Composição centesimal das farinhas das cascas de jamelão, jambo e jabuticaba _____	40
TABELA 8. Tempos de dissolução das três amostras _____	40
TABELA 9. Valores de densidade aparente para as três amostras _____	41
TABELA 10. Valores de densidade absoluta para as três amostras _____	41
TABELA 11. Diâmetro de partícula das três farinhas _____	42
TABELA 12. Concentrações total e monomérica das antocianinas presentes nas farinhas de jabuticaba, jambo e jamelão _____	44
TABELA 13. Massa de farinha de jabuticaba no dessecador ao longo de 12 dias _____	45
TABELA 14. Massa de farinha de jambo no dessecador ao longo de 12 dias _____	46
TABELA 15. Massa de farinha de jamelão no dessecador ao longo de 12 dias _____	46
TABELA 16. Principais parâmetros sobre os modelos de GAB obtidos nos dois métodos _____	56

Capítulo I – Introdução

Uma grande variedade de frutas nativas ou exóticas é consumida por todo o Brasil, mas há poucos estudos sobre a viabilidade de introduzir algumas dessas matérias-primas no mercado. São frutos que populações locais consomem há vários anos, estando adaptados ao clima brasileiro e constituindo uma boa fonte de nutrientes e antioxidantes. Apesar de possuírem características tecnológicas com apelo comercial, são explorados apenas em escala artesanal (CLERICI; CARVALHO, 2011).

Estudos desenvolvidos por Brito et al.(2007), com alguns frutos nativos do Brasil, indicaram a presença de diversos antioxidantes benéficos para a saúde, em especial das antocianinas, com destaque para açaí, jamelão e acerola. Antocianinas são substâncias pertencentes à classe dos flavonoides, pigmentos de coloração que variam de tons avermelhados a roxos e azuis, sendo mais acentuadas em condições mais ácidas. São solúveis em água e responsáveis pela coloração de diversos frutos e folhas. Devido às suas propriedades bioativas, as antocianinas possuem importante papel na redução do risco de várias doenças crônicas como, por exemplo, as doenças cardiovasculares (GLOVER; MARTIN, 2012). Comercialmente, as cascas destes frutos podem resultar em produtos e contribuir significativamente para a substituição e futura eliminação de corantes sintéticos na industrialização de produtos alimentícios, com impacto positivo na qualidade dos mesmos e na sustentabilidade dos processos agroindustriais.

Jaboticaba (*Plinia cauliflora*), jamelão (*Syzygium cumini*) e jambo (*Syzygium malaccense*) são frutas tropicais que possuem cascas ricas em antocianinas. O beneficiamento em escala industrial destas matérias-primas para fins de corantes naturais resulta da desidratação e moagem, sendo obtido um produto em pó, que se caracteriza como um insumo agroindustrial, que poderá ser utilizado em formulações

alimentícias ou mesmo como suplemento nutricional. Para serem conhecidas as melhores condições de utilização dessas farinhas, deve-se avaliar sua integridade em relação aos parâmetros de armazenamento, embalagem ou aplicação em formulações. Portanto, torna-se necessário obter informações sobre propriedades físicas dos produtos, como densidade, solubilidade, atividade de água e umidade de equilíbrio. São medidas importantes para as aplicações em formulações alimentícias e estabelecimento de embalagens e condições de armazenamento.

A medida de atividade de água (a_a ou a_w) caracteriza a quantidade de “água livre” nas matrizes biológicas. Essa água está relacionada com a água mantida por forças de absorção de baixa intensidade, ou seja, trata-se da água que demanda menos energia para ser evaporada durante um processo de secagem. Suas moléculas geralmente estão presentes na superfície externa do alimento e entre os poros e espaços vazios do material. Portanto, podem contribuir para o crescimento microbiano, com maior disponibilidade para reações química de oxidação e hidrólise (BRAGA, 2015). Dessa forma, a determinação de a_a das matérias-primas e seus efeitos na qualidade e integridade dos produtos derivados, são fundamentais para o setor industrial.

A isoterma de sorção de vapor de água dos materiais biológicos é um gráfico que relaciona a atividade de água com a umidade do material, a uma mesma temperatura. Trata-se de uma propriedade associada às características físico-químicas destes materiais. Uma das principais aplicações dos modelos matemáticos de isotermas consiste na relação entre a energia de ligação da água com os constituintes do meio, traduzida como energia de adsorção. Os valores de teor de água na monocamada molecular indicam sua relação com as reações químicas ou com outras interações com o meio ambiente, determinantes para a deterioração dos materiais biológicos, através das superfícies mais expostas do material (PARK et al., 2008).

Capítulo II – Objetivos

II.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo determinar as principais características físico-químicas e as isothermas de sorção de farinhas das cascas de três frutas: jaboticaba, jamelão e jambo.

II.2. Objetivos Específicos

Para as farinhas de jambo, jamelão e jaboticaba:

- Determinar a densidade, diâmetro de partícula e tempo de dissolução em água;
- Determinar a concentração e o perfil de antocianinas;
- Determinar as isothermas de sorção método gravimétrico estático;
- Determinar as isothermas de sorção pelo método dinâmico

Capítulo III – Revisão Bibliográfica

III.1. Corantes na indústria de alimentos

Nas etapas de processamento de um alimento, muitas vezes, sua cor natural é perdida de forma irreversível. Por se tratar de um atributo sensorial importante para a aceitação de um produto, torna-se necessário o uso de algum corante para resgatar ou criar essa cor. Corantes podem ser adicionados para corrigir esse problema, sendo usados diversos corantes sintéticos ou naturais. Os corantes sintéticos mais comuns são tartrazina, amarelo crepúsculo, ponceau 4R, vermelho 40, bordeaux S, eritrosina e indigotina (SILVA et al., 2010).

Os corantes artificiais possuem algumas vantagens em relação aos naturais, pois possuem maior poder de fixação do que os naturais, proporcionando cores mais intensas e variadas, com maior estabilidade e menor custo (CALIL; AGUIAR, 1999). Por outro lado, surgem grandes preocupações em relação à saúde, já que algumas dessas substâncias apresentam efeitos alergênicos comprovados, aumentando a necessidade da substituição dessas substâncias por corantes naturais, visando melhorar a qualidade dos alimentos a serem consumidos. Nesse sentido, pesquisadores têm estudado uma grande variedade de espécies cultivadas e exóticas, na tentativa de encontrar uma maior variedade de pigmentos com características que possam atender às exigências técnicas e mercadológicas (FILHO et al., 2000).

O uso das antocianinas como corante natural é uma alternativa saudável para a formulação de alimentos de cor vermelha. Sua alta solubilidade em água favorece sua utilização na maioria dos produtos alimentícios. O uso de antocianinas como corante é indicado apenas para alimentos não submetidos a temperaturas elevadas durante o processamento, com tempo curto de armazenamento e embalados de forma a minimizar

a exposição à luz, ao oxigênio e à umidade, para evitar sua decomposição (SILVA, 2010).

III.2. Antocianinas

As antocianinas são pigmentos de plantas, pertencentes à classe dos flavonoides. Derivados de sais flavílicos e solúveis em água, as antocianinas são as principais responsáveis pela variação de cores azul, violeta, vermelho e rosa das flores e de diversos frutos. Podem também ser encontradas em outros órgãos de plantas como folhas e raízes. Seu espectro de cor varia do vermelho ao azul, apresentando-se também como a mistura de ambas as cores resultando em tons de púrpura (DEGÁSPARI e WASZCZYNSKYJ, 2004; SIMÕES et al., 2001). São encontradas na natureza associadas a moléculas de açúcares e chamadas de antocianidinas quando na forma livre. Uma variedade de antocianidinas pode ser encontrada, seu tipo depende somente da posição do radical na estrutura principal, como pode ser visto na Figura 1, juntamente com a tabela 1.

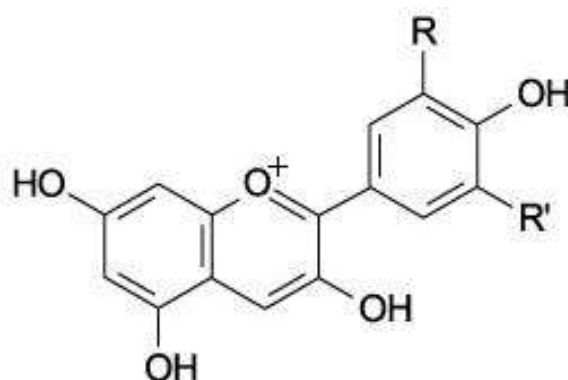


Figura 1. Estrutura química de uma antocianidina

Fonte: Adaptado de TIMBERLAKE & BRIDLE, 1975.

Tabela 1. Substituintes R e R' nas antocianidinas

Antocianidina	R	R'
Cianidina	OH	H
Delfinidina	OH	OH
Malvidina	OCH ₃	OCH ₃
Pelargonidina	H	H
Peonidina	OCH ₃	H
Petunidina	OCH ₃	OH

Fonte: Timberlake & Bridle, 1975.

Por ser também um antioxidante natural, alguns estudos relacionam as antocianinas como fatores de prevenção na formação de radicais livres no organismo, possuindo propriedades anticarcinogênicas, anti-inflamatórias, hipoglicemiantes e preventivas contra doenças cardiovasculares. Também há relação com a proteção contra a obesidade, melhoria da memória e proteção do tecido cerebral (BRITO et al., 2007).

Algumas frutas brasileiras, como jaboticaba (*Plinia cauliflora*), jambo (*Syzygium Malaccense*) e jamelão (*Syzygium cumini*) contém, particularmente, quantidades elevadas de antocianinas em suas cascas e sua aplicação pela indústria como um corante possui grande potencial para ser explorado (PEIXOTO et al., 2016).

III.3. Jaboticaba

A jaboticaba (*Plinia cauliflora*), ou jaboticaba, é um fruto tropical, nativa do Brasil, pertencente à família Myrtaceae. Pode ser encontrada desde o Estado do Pará até o do Rio Grande do Sul, mas é nos Estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais e Espírito Santo que ocorrem as maiores produções (ASCHERI et al., 2006). As flores nascem diretamente nos troncos e nos ramos da árvore. Seus frutos amadurecem entre 40 e 60 dias. Possuem formato redondo quando maduras, com um diâmetro de 2,0 a 3,5

cm, com a coloração do pericarpo variando de vermelho a um roxo bem escuro, até preto (Figura 2) (WU; KENELLY, 2013).



Figura 2. Jaboticaba

Fonte: Elaborada pelo autor

A produção dos frutos pode oscilar de 50 a 200 kg por planta, dependendo de fatores ambientais como quantidade de água e temperatura. A jaboticaba é consumida principalmente *in natura* ou sob a forma de geleia. Quando sua polpa é fermentada, produz licor, vinho, aguardente e vinagre (LIMA et al., 2008). O fruto possui relevantes teores de carboidratos, fibras, vitaminas, flavonoides, taninos, carotenoides e sais minerais quando comparado a outros frutos semelhantes (ASCHERI et al., 2007; CAVALCANTI, VEGGI e MEIRELES, 2011). A composição centesimal de minerais e vitaminas de jaboticabas cruas está descrita na Tabela 2.

Tabela 2. Composição centesimal, mineral e vitamínica de Jabuticaba crua/100g de parte comestível.

JABUTICABA	
Umidade (%)	83,6
Proteína (g)	0,60
Lipídios (g)	0,10
Carboidratos (g)	15,3
Fibra alimentar (g)	2,3
Cinzas (g)	0,40
Magnésio (mg)	18,0
Cálcio (mg)	8,0
Fósforo (mg)	15,0
Ferro (mg)	0,10
Manganês (mg)	0,30
Potássio (mg)	130,0
Cobre (mg)	0,070
Zinco (mg)	0,30
Tiamina (mg)	0,060
Vitamina C (mg)	16,2

Fonte: NEPA/UNICAMP, 2011

A jabuticabeira pode alcançar uma altura de 3 a 6 m, possuindo tronco liso de cor pardo-claro e manchado (Figura 3). Folhas de 3 a 7 cm de comprimento, com a nervura principal levemente impressa na face superior e saliente na inferior. Flores aglomeradas sobre o caule e ramos, com pedicelos uniflores curtíssimos, com botão floral e formadas na primavera e no verão (LORENZI et al., 2006).



Figura 3. Jaboticabeira

Fonte: [Portal](#) da Embrapa

III.4. Jambo

O jambo (*Syzygium malaccense*) é uma espécie originária da Malásia, pertencente à família Myrtaceae. No Brasil, a árvore pode ser encontrada principalmente na região Sudeste, Norte e Nordeste. Seu fruto tem formato piriforme, possui uma casca com cor variando de vermelho a roxo, polpa consistente e branca, adocicada e levemente ácida, e uma semente de formato esférico, ou duas hemisféricas no seu interior (Figura 4). Pode ser consumida *in natura* e é muito utilizada em preparos como compotas, doces em massa, geleia, licores e aguardentes (AUGUSTA et al., 2010). A composição centesimal de minerais e vitaminas de jambos crus está apresentada na Tabela 3.



Figura 4. Jambo

Fonte: Portal da Embrapa

Tabela 3. Composição centesimal, mineral e vitamínica de Jambo cru/100g de parte comestível.

JAMBO	
Umidade (%)	92,1
Proteína (g)	0,9
Lipídios (g)	0,1
Carboidratos (g)	6,5
Fibra alimentar (g)	5,1
Cinzas (g)	0,5
Magnésio (mg)	14,0
Cálcio (mg)	14,0
Fósforo (mg)	18,0
Ferro (mg)	0,1
Manganês (mg)	0,05
Potássio (mg)	135,0
Cobre (mg)	0,02
Zinco (mg)	0,1
Tiamina (mg)	0,08
Vitamina C (mg)	3,8

Fonte: NEPA/UNICAMP, 2011

A árvore do jambo-vermelho pode alcançar até 15 metros de altura e possui forma piramidal com folhas grandes verde-escuras e muito brilhantes (Figura 5). O jambeiro-vermelho tem sua floração de agosto a fevereiro, com frutificação de janeiro a maio, mas não é raro encontrarmos árvores frutificando fora desse período (BATISTA et al., 2016).



Figura 5. Jambeiro
Fonte: [Portal](#) da Embrapa

III.5. Jamelão

Jamelão (*Syzygium cumini*), também conhecido como jambolão, é uma espécie nativa da Índia, pertencente à família Myrtaceae, mas adaptada ao clima tropical do Brasil. (VEIGAS et al., 2007) (Figura 6). Seu fruto é pequeno, de forma oval, com casca de cor escura e polpa rosada, com sabor levemente adstringente, mas agradável ao paladar. Sua cor tradicional se deve graças às antocianinas presentes na sua casca (LAGO et al., 2006; SANTIAGO et al., 2016).



Figura 6. Jamelão

Fonte: Viveiro Ipê

O jamelão é muito utilizado pela medicina da Índia, devido a suas propriedades e efeitos antimicrobianos, diuréticos, antidiabéticos e pelo seu uso em pacientes com diarreia e aumento do baço (VEIGAS et al., 2007). O fruto possui elevado valor nutricional como revelado pela composição centesimal de minerais e vitaminas de jamelões crus apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Composição centesimal, mineral e vitamínica de Jamelão cru/100g de parte comestível.

JAMELÃO	
Umidade (%)	87,7
Proteína (g)	0,5
Lipídios (g)	0,1
Carboidratos (g)	10,6
Fibra alimentar (g)	1,8
Cinzas (g)	1,0
Magnésio (mg)	2,0
Cálcio (mg)	3,0
Fósforo (mg)	4,0
Ferro (mg)	0,0
Manganês (mg)	0,0
Potássio (mg)	394,0
Cobre (mg)	0,03
Zinco (mg)	0,0
Tiamina (mg)	0,17
Vitamina C (mg)	27,1

Fonte: NEPA/UNICAMP, 2011

A árvore do jamelão pode alcançar de 15 a 20 metros, com tronco geralmente torto e folhas simples (SARI *et al.*, 2012), como pode ser observado na Figura 7.



Figura 7. Árvore do jamelão

Fonte: https://pixabay.com/p-253248/?no_redirect

III.6. Atividade de água

A água afeta a estrutura, o sabor e contribui para a deterioração dos alimentos. Portanto, seu controle é importante para determinar as condições seguras para processamento, transporte e armazenamento do produto. Uma forma de fazer esse controle é por meio da atividade de água (a_w). Trata-se de uma medida sobre a eficiência com que a água é ligada em um material.

As moléculas de água podem estar presentes em uma matriz alimentar de variadas formas, devido às suas interações com outras moléculas dessa matriz. Devido a essas interações, a água presente pode ter diferentes propriedades físico-químicas. De acordo com o ambiente em que se encontram essas moléculas, a interação com os componentes do alimento e sua disponibilidade, a água nos alimentos pode ser classificada principalmente como “água livre” e “água de constituição” (MAKAWY; EL-SAYD, 2010).

III.6.1. Conceito de água livre ou disponível

A água livre é aquela considerada “disponível” para reações e crescimento de microrganismos. Este tipo de água apresenta grande mobilidade e pode ser facilmente retirada durante um processo de secagem, pois suas moléculas não estão ligadas a nenhum componente do alimento, ficando disponíveis para o crescimento microbiano e reações químicas. Essas moléculas se encontram nos espaços intergranulares e no interior dos poros do alimento, sendo mantida por forças de absorção de baixa intensidade. Por estar cercada somente por outras moléculas de água, a água livre apresenta propriedades físico-químicas muito semelhantes às da água pura, como o ponto de ebulição, ponto de fusão e densidade. Quando um produto é congelado, somente essa água se congela, ficando assim indisponível para reações (ATHIÉ et al., 1998; MAKAWY; EL-SAYD, 2010).

III.6.2. Conceito de água de constituição

A água de constituição é a água que está quimicamente ligada às principais moléculas da matriz (proteínas, carboidratos e minerais), não estando disponível para o crescimento microbiano e nem para reações químicas. Essas ligações são muito mais fortes do que as que ocorrem entre moléculas de água pura, logo, pode-se dizer que o estado de energia dessas moléculas é menor do que o da água livre, fazendo com que as moléculas fiquem mais próximas entre si e sua estrutura fique mais densa. Esse aumento da densidade da água leva à alteração em suas propriedades físico-químicas, como o aumento do ponto de ebulição e diminuição do ponto de fusão. Assim, para remover as moléculas dessa água, o produto precisa ser exposto a altas temperaturas. Esta água não pode ser congelada, não alterando então a estrutura do produto (ATHIÉ et al., 1998; MAKAWY; EL-SAYD, 2010).

III.6.3. Conceito de atividade de água

A atividade da água é definida como a razão entre a pressão de vapor de água num material (P_{vapor}) e a pressão de vapor de saturação de água pura na mesma temperatura (P_{SAT}), para pressões e temperaturas consideradas baixas (ambiente). É uma representação da quantidade de energia da água no sistema. Assim, a atividade de água está relacionada com a umidade relativa de equilíbrio sobre a amostra, quando colocado num recipiente fechado. A água livre é mais volátil que a água de constituição, portanto, numa evaporação em ambiente fechado, a água que muda de fase é a água livre, até atingir uma condição de equilíbrio (MAKAWY; EL-SAYD, 2010).

No equilíbrio, existe uma relação entre a a_a de um alimento e a umidade relativa no equilíbrio (UR) do ar no ambiente em que se encontram (COULTATE, 1996), como é mostrado na Equação 1:

$$a_a = \frac{P_{\text{vapor}}}{P_{\text{SAT}}} = \frac{\%UR}{100} \quad [\text{Eq. 1}]$$

A relação entre a UR e a a_a permite prever quais alimentos irão ganhar ou perder umidade, quando expostos a uma corrente de ar com umidade conhecida. O grau em que a água interage com os componentes químicos presentes e contribui para a textura do alimento é definido como teor de umidade (g de água/100g de sólidos) e seu estado termodinâmico é definido pela equação 2 (ZEUTHEN, 2005):

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln(aw) \quad [\text{Eq.2}]$$

onde:

μ_1 = potencial químico da água

μ_0 = potencial químico da água no estado padrão

R = constante dos gases

T = Temperatura absoluta em Kelvin

Assim, o principal fator na estabilidade de um alimento é sua disponibilidade de água para o crescimento de microrganismos e reações químicas, como pode ser observado na Figura 8:

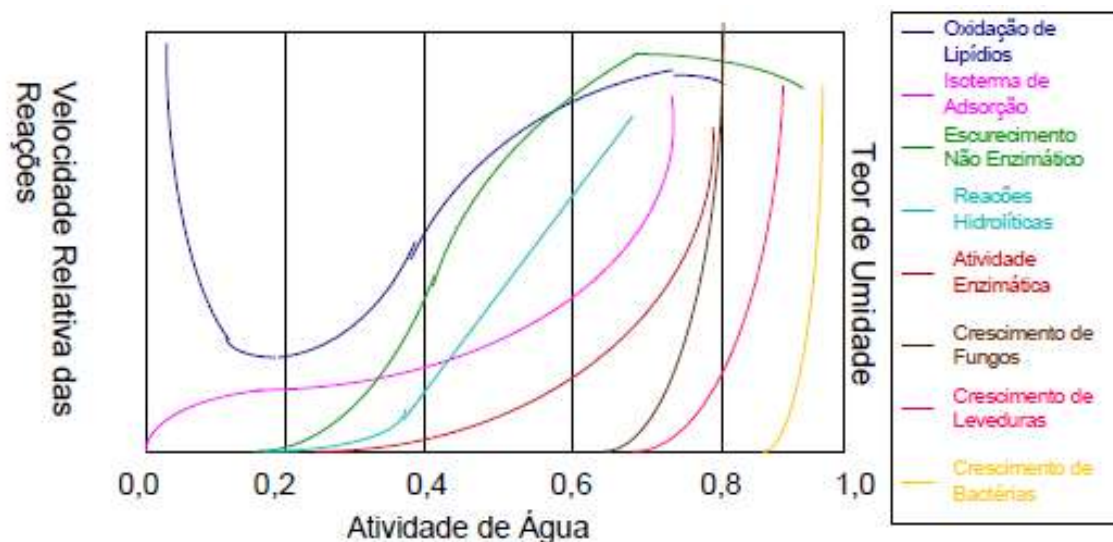


Figura 8. Taxas generalizadas de deterioração em alimentos (VAN DEN BERG; BRUIN, 1981).

Pode-se observar que as reações têm sua velocidade relativa reduzida com a diminuição de a_w , sendo que, para valores de a_w abaixo de 0,2, todas as reações estejam praticamente inibidas, com exceção da oxidação de lipídios. A oxidação de lipídios passa por um mínimo e depois sofre uma rápida elevação (VAN DEN BERG; BRUIN, 1981). Essas curvas são equações generalizadas para o comportamento dessas reações em uma matriz, como por exemplo, alimentos. Para estudar o comportamento real das reações, torna-se necessário um experimento com a matriz em questão (alimento) para levantar sua curva específica.

III.6.4. Atividade de água e crescimento microbiano

O crescimento de microrganismos está diretamente relacionado com a disponibilidade de água num alimento, pois essa água é necessária para diversas reações de metabolismo e crescimento. Isso ocorre porque a membrana celular das bactérias é muito permeável à água, mas seletivamente permeável aos solutos. Assim, com a

diminuição da a_a de um alimento por adição de sal ou açúcar, o microrganismo libera água do seu interior (por osmose) para atingir o equilíbrio com o ambiente externo, fazendo com que perca sua atividade metabólica, seu crescimento seja inibido e permaneça em estado de dormência celular, podendo chegar à morte (KAREL; LUND, 2003).

Cada microrganismo precisa de um valor de a_a mínimo para seu crescimento e desenvolvimento (Tabela 5), mas a maioria das bactérias e dos microrganismos patógenos não se desenvolvem em uma a_a menor que 0,86, independente de outros parâmetros como pH, temperatura e disponibilidade de nutrientes. Os fungos e leveduras xerofílicos e osmofílicos, conhecidos por se desenvolverem em ambientes com baixa disponibilidade de água, geralmente não se desenvolvem em ambientes com a_a menor que 0,62 (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2003; KAREL; LUND, 2003).

Assim, o valor da atividade de água trará informações fundamentais se o produto é suscetível ou não ao deterioramento, ou seja, sobre sua estabilidade ao longo do tempo (SANDULACHI, 2012). Com o controle desse fator, é possível evitar o crescimento de patógenos e aumentar assim a vida de prateleira de algum produto.

Tabela 5. a_a mínima para crescimento e produção de toxina por bactérias que causam preocupação à saúde pública

Microrganismo	a_a mínima para		Toxina
	Crescimento	Produção de toxina	
<i>Clostridium botulinum</i>	0,93		Tipo A
	0,95	0,95	Tipo A
		0,94	Tipo A
	0,93		Tipo B
	0,94	0,94	Tipo B
		0,94	Tipo B
	0,95		Tipo E
	0,97	0,97	Tipo E
	0,95		Tipo E
	0,972		Tipo E
	0,965	0,965	Tipo G
<i>Clostridium perfringis</i>	0,93 – 0,95		
<i>Bacillus cereus</i>	0,93 – 0,95		
<i>Salmonella sp.</i>	0,92-0,95		
<i>Staphylococcus aureus</i>	0,86	0,87-0,90	Enterotoxina A
<i>Penicillium cyclopiumm</i>	0,81-0,85	0,87-0,90	Ocratoxina A
<i>Salmonella sp.</i>	0,92-0,95		
Bactérias halofílicas	0,75		
Bolores xerofílicos	0,65		
Fungos osmofílicos	0,60		

Fonte: Adaptado de Beuchat et al.(1987).

III.7. Desidratação

A produção de frutas secas no Brasil ainda é muito praticada de forma artesanal. As técnicas de desidratação mais utilizadas na preservação de frutas são a secagem solar, secagem convectiva, micro-ondas, desidratação osmótica, atomização, liofilização e leite fluidizado (MARQUES et al., 2006; SILVA, 2012).

Os processos de secagem favorecem a conservação do produto, a estabilidade dos componentes aromáticos e protege contra degradação enzimática e oxidativa. A secagem ao sol é a mais antiga técnica para secagem de frutas, tradicionalmente usada por antigos povos como os persas, gregos e egípcios (PARK et al., 2001).

O processo de secagem é, ainda, o mais comum na preservação dos alimentos, usado para reduzir a perda pós-colheita, agregando valor ao produto. Os produtos desidratados podem ser diretamente consumidos ou utilizados na industrialização dos alimentos e representam uma fonte mais concentrada de calorias, fibras, açúcar natural e alguns nutrientes (SILVA, 2012).

Na secagem por convecção forçada em secador de bandeja, o alimento é distribuído sobre as bandejas perfuradas e a circulação do ar é feita por um ventilador situado atrás de resistências elétricas usadas para o aquecimento do ar de entrada. O controle de temperatura é realizado por meio de um termostato (CELESTINO, 2010).

III.8. Adsorção e dessorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico que ocorre em uma interface entre duas fases, onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida ou líquida. A adsorção envolve o acúmulo na interface, ou seja, a concentração de substâncias em uma superfície ou interface. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A dessorção é o oposto da adsorção, ou seja, ocorre a remoção das substâncias a partir da superfície. Tal fenômeno ocorre em circunstâncias diferentes da adsorção, como mudanças de temperatura, pH ou fase fluida do sistema (SILVA, 2005).

Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física (fisissorção) e a adsorção química (quimissorção). No entanto, em certas ocasiões os dois tipos podem

ocorrer simultaneamente. A adsorção física é causada principalmente por forças de Van der Waals ou forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorvato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente, ou seja, as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e a variação de entalpia do fenômeno de adsorção é baixa. Na adsorção química há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, onde há a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido (GUELFÍ; SCHEER, 2007).

Uma forma de relacionar o equilíbrio entre a concentração da fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura envolve a construção das isotermas de sorção.

III.9. Isotermas

Em um processo de secagem, a umidade de equilíbrio é a umidade final que o produto pode atingir, caso o processo tenha uma longa duração. A qualidade dos produtos industrializados depende diretamente da quantidade de água que o produto pode absorver ou perder durante sua estocagem, ou seja, sua umidade de equilíbrio. Uma forma de estudar o comportamento dessa absorção de água é a construção de isotermas de adsorção e dessorção, gráficos que fornecem informações detalhadas da interação entre uma grande quantidade de água adsorvida (ou dessorvida) em função da umidade relativa no equilíbrio ou atividade de água (DITCHFIELD, 2000).

A curva de uma isoterma pode se apresentar de duas formas: uma de sorção e outra de dessorção. Na primeira, um alimento totalmente seco é colocado em uma atmosfera com diferentes umidades relativas, sendo medido o aumento de peso desse alimento devido ao ganho de água. Na segunda, o alimento úmido é colocado nas mesmas condições atmosféricas e mede-se a diminuição do peso, referente à perda de

água dessa amostra (PARK et al., 2008). Curvas típicas de sorção e dessorção podem ser visualizadas na Figura 9.

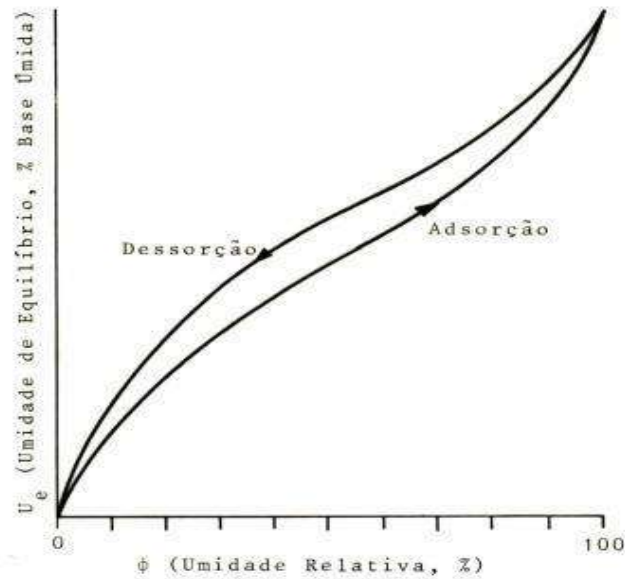


Figura 9. Isotermas de sorção e dessorção (adaptado de Park e Nogueira, 1992)

Como observado, as isotermas de adsorção e dessorção não percorrem o mesmo caminho, na maioria das vezes. Essa diferença é denominada histerese (PARK et al., 2008). Esse fenômeno se traduz em diferentes valores de a_a contra uma umidade na adsorção e dessorção, indicando alguma falta de equilíbrio. Algumas possibilidades podem ser a condensação capilar ou mudança de fase em sólidos porosos, mudança estrutural na matriz sólida ou supersaturação de alguns solutos durante a dessorção. Os principais tipos de isotermas são ilustradas na Figura 10.

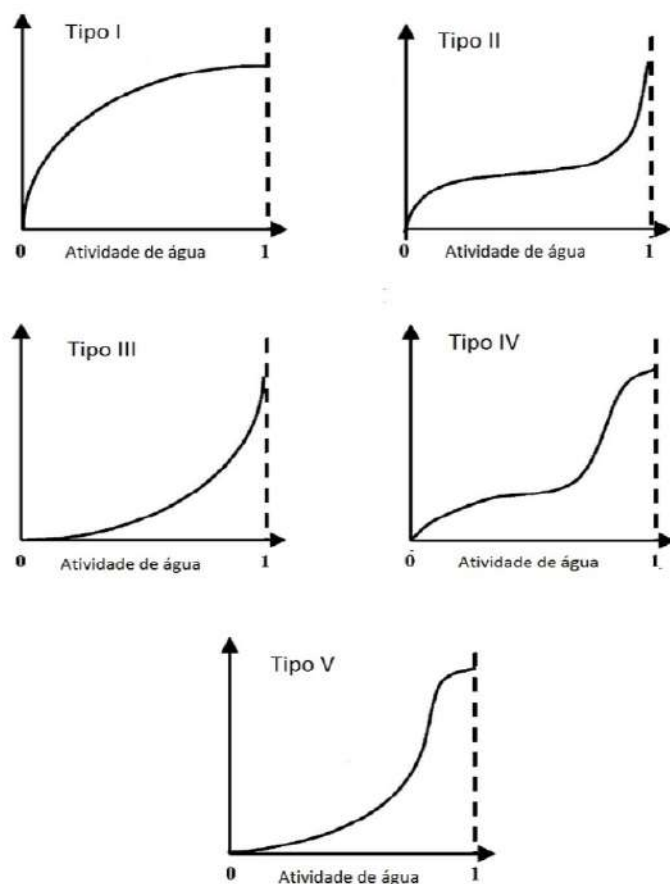


Figura 10. Tipos de isothermas (adaptado de Brunauer, Deming, & Teller, 1940)

Isoterma do tipo I: pode ser limitada a poucas camadas moleculares, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente.

Isotermas do tipo II e IV: são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção. Ocorrem em sistema não poroso ou com poros cujos diâmetros se encontram no intervalo de 2 a 50 nm (mesoporos) ou material poroso cujos poros têm diâmetro 50 a 7500 nm (macroporos). O ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Na isoterma do tipo IV indica a presença de microporos associados a mesoporos.

Isotermas do tipo III e V: estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos.

III.9.1. Modelos cinéticos

Muitas equações teóricas foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas. As equações de BET (Brunauer, Emmett e Teller) e GAB (Guggenheim, Anderson e De Bôer), são amplamente utilizadas para alimentos. Ambas são derivadas da equação de Langmuir, proposta inicialmente para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme.

III.9.1.1. Langmuir

Inicialmente, Langmuir propôs uma teoria para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa. O modelo baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície. O modelo utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção, que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. São utilizadas as seguintes aproximações: a adsorção é monomolecular, a superfície é energeticamente homogênea e não existe interação entre as partículas adsorvidas (PARK et al., 2008).

A equação de Langmuir na forma mais conhecida para o alimento é:

$$\frac{X_e}{X_m} = \frac{C \cdot a_w}{1 + C \cdot a_w} \quad [\text{Eq.3}]$$

onde:

X_e é o teor de água em equilíbrio, em base seca (kg/kg).

X_m é o teor de água da monocamada molecular (kg/kg).

a_w é a atividade de água.

$$C = A \cdot \exp(H_1 - H_L) / RT \quad [\text{Eq. 4}]$$

A é o coeficiente de primeira ordem.

H_1 é o calor de adsorção da primeira camada.

H_L é o calor de liquefação.

R é o constante universal de gases.

T é a temperatura absoluta.

Considerando $H_1 - H_L$ constante, da equação anterior, obtemos:

$$\frac{a_w}{(X_m/X_e)} = \frac{a_w}{(Ca_w/1 + Ca_w)} = \frac{1}{C} + a_w \quad [\text{Eq.5}]$$

Logo,

$$\frac{a_w}{X_e} = \frac{X_m}{C} + X_m a_w \quad [\text{Eq.6}]$$

Plotando-se os dados de a_w/X_e versus a_w obtém-se uma linha reta a partir da qual se determina os coeficientes angular e linear X_m e C.

III.9.1.2. BET

Brunauer, Emmett e Teller (BET) (1938) utilizam a teoria de polarização, que considera que as mesmas forças que produzem a condensação são as responsáveis pela energia das ligações de adsorção multimolecular, elaborando ainda mais a teoria de Langmuir. Dessa forma, obtém-se:

$$X_e = \frac{(X_m C_{\text{BET}} a_w) [1 - (n+1)a_w^n + n a_w^{n+1}]}{(1 - a_w) [1 + (C_{\text{BET}} - 1)a_w - C_{\text{BET}} a_w^{n+1}]} \quad [\text{Eq.7}]$$

onde:

n é o número da camada molecular da água.

a_w é a atividade de água.

$$C_{\text{BET}} = B \exp(H_1 - H_L)/RT \quad [\text{Eq.8}]$$

B é o coeficiente que engloba as energias de policamadas moleculares.

H₁ é o calor de adsorção da primeira camada.

H_L é o calor de liquefação.

R é o constante universal de gases.

T é a temperatura absoluta.

Quando n=1, a equação fica idêntica a de Langmuir. Se n tender ao infinito, a equação fica na forma linearizável de BET:

$$\frac{a_w}{(1 - a_w)X} = \frac{1}{X_m C_{BET}} + \frac{a_w (C_{BET} - 1)}{X_m C_{BET}} \quad [\text{Eq.9}]$$

Essa forma permite que, graficando o primeiro membro da equação versus atividade de água, obtenha-se o coeficiente linear igual a 1/X_mC e o coeficiente angular de (C-1)/X_mC, que permitem obter X_m e C (PARL et al., 2008).

III.9.1.3. GAB

Guggenheim, Anderson e de Bôer ampliaram os conceitos de adsorção de BET, resultando na comumente usada equação de GAB. Esse modelo permite um melhor ajuste de dados de sorção até uma atividade de água próxima a 0,9, tendo em vista que BET era um bom modelo apenas para atividade de água baixa.

A equação de GAB é definida como:

$$X_e = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad [\text{Eq.10}]$$

As constantes de adsorção C e K estão relacionadas com as interações energéticas entre as moléculas da monocamada e as subsequentes, num dado sítio de

sorção. Quando $K = 1$, a equação de GAB fica reduzida à equação de BET linearizável (PARL et al., 2008).

III.9.1.4. Modelo ideal para alimentos

Segundo Timmermann et al. (2001), estudando-se os modelos de GAB e BET para diversas matrizes alimentícias, o modelo de GAB se mostrou melhor para o ajuste de dados, tendo em vista sua ampla faixa de a_a . Diversos dados da literatura também apontam um melhor ajuste de GAB pelos seus três parâmetros e melhor ajuste de dados em comparação a BET.

Capítulo IV – Metodologia

IV.1. Preparo das amostras

As frutas maduras de jabuticaba, jamelão e jambo foram selecionadas, lavadas e descascadas manualmente ou em uma despoldadeira, separando-se as cascas das demais partes do fruto. A seguir, as cascas passam então pelo processo de desidratação em uma cabine de secagem convectiva a 60 °C, umidade relativa de 12±2% e uma velocidade de ar de 1 m/s durante 22 horas (NOGUEIRA et al., 2015) (Figuras 11 e 12).



Figura 11. Jabuticabas selecionadas e lavadas



Figura 12. Cascas de jabuticaba em processo de secagem

O material desidratado foi moído em um moinho de martelos LM3100 (Perten, Hägersten, Suécia) produzindo amostras em pó com tamanho de partícula inferior a 0,1 mm. As farinhas foram imediatamente embaladas em PET metalizado, com selamento a vácuo e estocadas a 25 °C e baixa umidade (Figuras 13 e 14). A Figura 15 ilustra um fluxograma geral de todo o processo de obtenção dos pós.



Figura 13. Processo de moagem das cascas



Figura 14. Acondicionamento do produto em pó seco

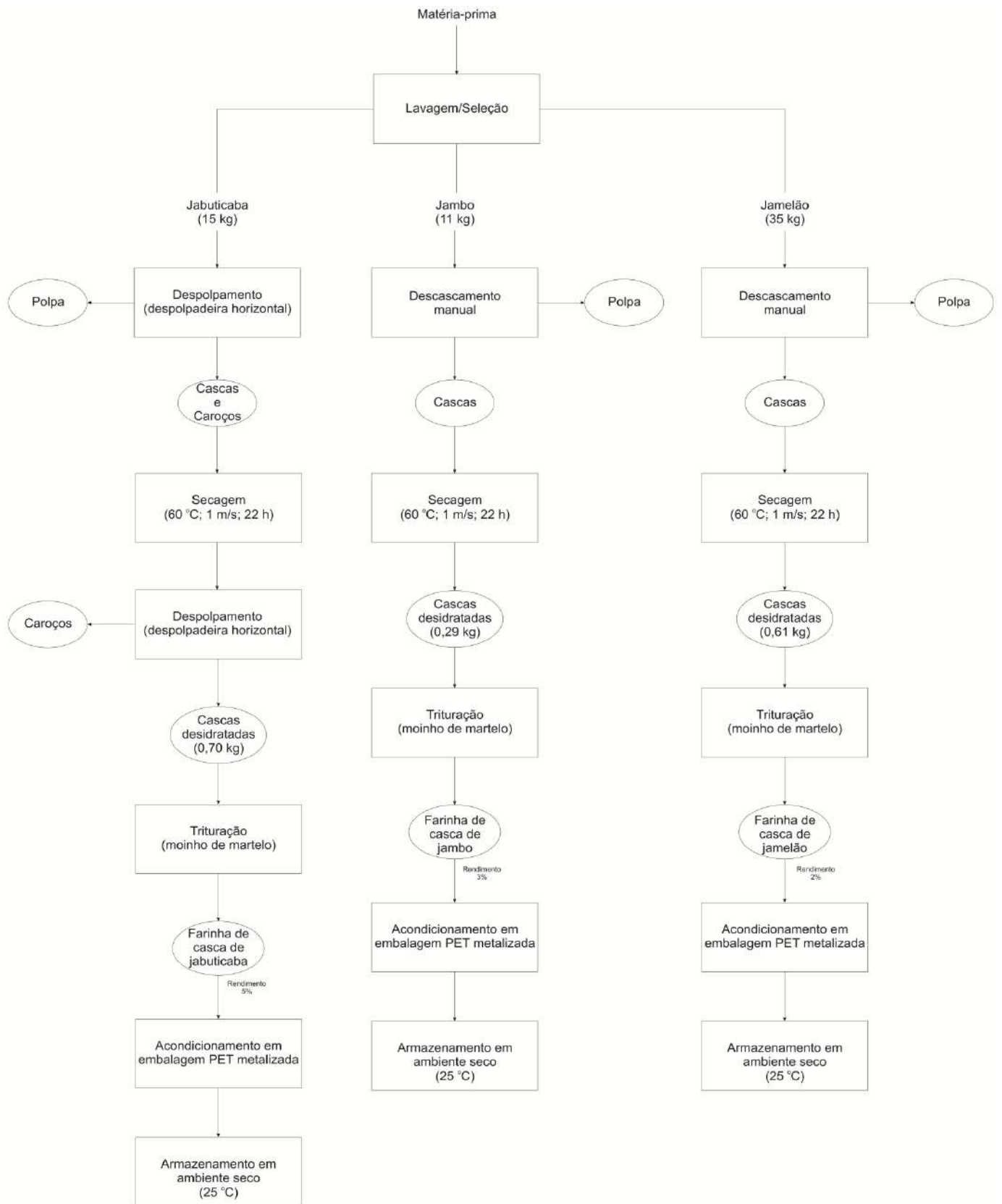


Figura 15. Fluxograma geral simplificado do processo de secagem das cascas

IV.2. Determinação da composição centesimal

Para a determinação da composição centesimal das três farinhas, foram utilizados os seguintes métodos:

- **Umidade:** determinado, em % de base seca, utilizando-se um Analisador Termogravimétrico (TGA) a 100 °C sobre vazão constante de nitrogênio até massa constante de acordo com a AOAC (2005, rev. 2010).
- **Extrato etéreo:** determinado utilizando um extrator automático de gordura, método Am 5-04, de acordo com AOCS (2009).
- **Cinzas:** determinada através de um Analisador Termogravimétrico (TGA), a 550 °C, sob fluxo de O₂ até massa constante.
- **Proteínas:** determinado segundo método Kjeldahl, recomendado pela AOAC (2005, rev. 2010).
- **Fibra alimentar total:** foram determinadas pelo método Enzimático-Gravimétrico (AOAC, 2005, rev 2010).
- **Carboidratos:** calculado por diferença, segundo a Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) n.º 360 da Agência nacional de Vigilância Sanitária (2003).
- **Valor calórico:** segundo a RDC n.º 360 da Agência nacional de Vigilância Sanitária (2003).

IV.3. Determinação do tempo de dissolução

Para calcular o tempo médio que as amostras em pó levam para se dissolver em meio aquoso, utilizou-se um bécher de 250 mL com 100 mL de água destilada, posicionando o recipiente sobre um agitador magnético, com agitação constante a 3 rpm e 25 °C (OMOBUWAJO *et. al*, 2000). Utilizou-se uma placa de agitação com nível de agitação magnética na posição 5 (modelo 1179, Lab-Line Instruments, Melrose Park,

USA). Pesou-se 1 grama de amostra e esta foi adicionada ao becher com água de uma só vez. A partir desse momento, cronometrou-se o tempo para dissolução completa da amostra na solução. A agitação simula uma dissolução manual, caso uma pessoa estivesse tentando dissolver a farinha manualmente no preparo de um produto caseiro.

IV.4. Determinação da densidade

IV.4.1. Densidade aparente

A densidade aparente de uma amostra corresponde ao volume ocupado por uma determinada massa de sólido dessa amostra. Nesse cálculo de densidade estão incluídos o volume dos sólidos, dos poros existentes nessa amostra, e o volume ocupado pelo espaço vazio (poros) entre as partículas, que é preenchido pelo fluido, neste caso, o ar.

Para determinar essa densidade, usou-se uma proveta graduada de 50 mL e pesou-se as amostras até estas atingirem o volume de 50 mL da proveta, a 20 °C. Para o cálculo da densidade aparente usou-se a equação 11:

$$\rho_a = \frac{\text{Massa}(g)}{\text{Volume aparente}(mL)} \quad [\text{Eq.11}]$$

IV.4.2. Densidade absoluta

A densidade absoluta de uma substância é definida como a relação entre sua massa efetiva (M) e o volume (V) ocupado pelo sólido correspondente:

$$\rho_{abs} = \frac{M}{V} \quad [\text{Eq.12}]$$

Para calcular a densidade absoluta das amostras, foi utilizado um picnômetro automático (mod. *AccuPyc II 1340*, *Micromeritics*, EUA) (Figura 16), com amostras previamente secas numa estufa a vácuo a 70 °C e 30 mmHg durante 48 horas. Obteve-se, além da densidade, o volume total de poros das amostras. Um recipiente com volume definido é pesado, juntamente com a massa de amostra, que deve corresponder

a cerca de $2/3$ do volume total do recipiente. Mantendo-se a temperatura constante e variando-se a pressão ao longo do tempo, calcula-se o volume ocupado pela massa sólida da amostra, aplicando-se a Lei dos Gases ideais.



Figura 16. Picnômetro

IV.5. Tamanho de partícula

A distribuição de tamanhos de partícula foi medida a partir de um analisador de tamanho de partícula por difração a laser SDC S3500 (Microtrac, Montgomeryville, EUA). As farinhas obtidas a partir das cascas foram dispersas em álcool isopropílico e adicionadas ao banho de circulação em agitação em triplicata. Os tamanhos de partícula foram expressos em termos da dimensão média de partícula de $D_{4,3}$, que é igual ao valor do diâmetro médio de volume, representando a média dos diâmetros de esferas de volume igual a das partículas reais. A análise dos resultados foi realizada com um software Flex, versão 11.0.0.3 (Microtrac, Montgomeryville, EUA) (Figura 17).



Figura 17. Analisador de partículas a laser

IV.6. Isotermas de sorção

IV.6.1. Método gravimétrico estático

A primeira etapa do experimento consistiu em preparar soluções salinas saturadas, em cinco dessecadores, como indicado na Tabela 6. Outro dessecador contendo apenas água destilada também foi utilizado no experimento.

Tabela 6. Dados para preparo das soluções saturadas

Soluções salinas supersaturadas		
Sais	Quantidade*	a_a a 25°C
LiCl	150,39g	0,093
MgCl ₂	200,05g	0,327
K ₂ CO ₃	200,06g	0,438
NaCl	198,72g	0,753
BaCl ₂	249,98g	0,903
H ₂ O pura	----	1,000
* Massa de sal por 100g de água destilada		

A segunda etapa consistiu em colocar 1 grama de amostra em suportes de polietileno apropriados para o teste. A referida quantidade de amostra e os recipientes são pesados em uma balança analítica com precisão de 4 casas decimais, para possibilitar a observação do ganho ou perda de massa (água) durante o experimento.

A terceira etapa consistiu em se colocar os recipientes contendo a amostra no interior dos dessecadores. Cada dessecador representa uma atmosfera distinta. A presença da solução saturada ou de água no recipiente devidamente fechado promove a criação de uma atmosfera com atividade de água conhecida a uma determinada temperatura. Sendo assim, o termômetro é utilizado para se aferir a temperatura no ambiente onde ocorre o experimento e, assim, determina-se a atividade de água dentro de cada dessecador (Figura 18).

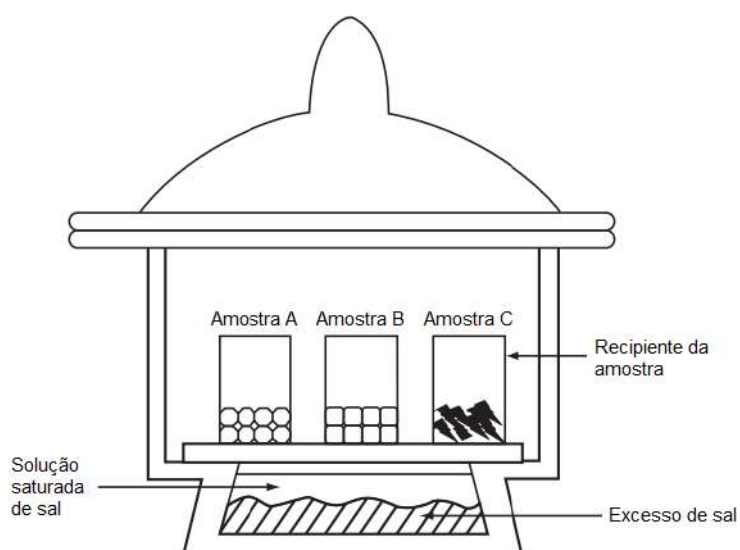


Figura 18. Método gravimétrico utilizado (adaptado de RAHMAN, 2009)

As amostras foram pesadas a cada 24 horas a partir do início do experimento. Esse experimento teve duração de 12 dias para cada amostra do produto em pó.

A última etapa consistiu em se determinar a matéria seca das amostras (determinação de umidade inicial) para que os cálculos com relação à adsorção ou

dessorção de água possam ser efetuados em uma mesma base de cálculo, possibilitando-se comparações entre os diferentes pontos do experimento. A umidade referente a cada amostra foi obtida pelo método padrão da AOAC (2005) ao se colocar uma massa conhecida de amostra em uma estufa a 105°C, por uma hora.

A partir desses dados experimentais, foram construídas as isotermas de sorção aplicando-se um ajuste não linear aos pontos obtidos por meio da utilização do programa *STATISTICA* v.13.1.

Para a montagem das isotermas de sorção, utiliza-se um parâmetro adimensional: X_{eq} , que relaciona a massa final de cada amostra (quando atinge o equilíbrio com o sistema atuante) e a massa seca deste. A equação 13 indica como esse parâmetro é obtido:

$$X_{eq} = \frac{massa_{final} - massa_{seca}}{massa_{seca}} \quad [\text{Eq.13}]$$

O modelo proposto de GAB é, em geral, o mais recomendado para prever o comportamento deste tipo de amostra, por apresentar um ajuste superior aos demais modelos disponíveis na literatura (NOGUEIRA et al., 2017). Sendo assim, foi realizado o ajuste não linear seguindo a equação de GAB.

IV.6.2. Método dinâmico

Para o método dinâmico, cerca de 8 mg de farinha foram submetidas ao analisador de sorção de vapor Q5000 (TA Instruments, New Castle, EUA) a 25 °C e umidade relativa do ar variando de 0 a 98% em intervalos de 10% de umidade relativa (UR). Resumidamente, cada amostra foi pré-equilibrada a 60 °C até 0% de UR num fluxo contínuo de ar seco durante 100 min antes do início das corridas. Em seguida, as alterações na massa foram registadas pela microbalança após 400 min em cada intervalo

de % UR e determinou-se o teor de umidade de equilíbrio a cada a_a . Os dados experimentais foram ajustados pelo modelo GAB utilizando-se o software *Advantage*TM, versão 5.1 (TA Instruments, New Castle, EUA) (Figura 19).



Figura 19. Analisador de sorção de vapor

IV.7. Análise de antocianinas

A análise das antocianinas foi realizada extraindo-se 0,1 g de cada amostra em pó com 10 mL de solução de metanol/ácido fórmico (90:10 v / v) num banho de ultrasons, com subsequente centrifugação até descoloração da solução. Em seguida, secaram-se 400 µL do extrato e diluiu-se com 200 µL de solução de ácido fórmico a 5% em água:metanol (90:10 v / v). As análises cromatográficas foram realizadas num sistema Waters™ Alliance 2695, utilizando-se um detector de matriz de fotodiodos, com uma coluna Thermo™ Scientific C18 BDS (100 mm × 4,6 mm, 2,4 µm), um fluxo de 1,0 mL min⁻¹, temperatura da coluna de 40 ° C , Volume de injeção de 20 µL e utilizando um método de eluição de gradiente com acetonitrilo e ácido fórmico. A quantificação das principais antocianinas foi realizada por padronização externa.

Capítulo V – Resultados e Discussão

V.1 Características das farinhas

Os frutos apresentam cores avermelhadas e roxas bem escuras, enquanto suas respectivas farinhas variam de um rosa até um roxo escuro, como observado na Figura 20. Os produtos em pó obtidos também apresentaram aroma característico dos frutos.



Figura 20. Farinhas das cascas de jaboticaba (A), jamelão (B) e jambo (C)

V.2. Composição centesimal

As composições das farinhas, obtidas após secagem com ar a 60 °C e 12±2% de umidade relativa, podem ser observadas na Tabela 7. O teor de umidade das farinhas variou de 7,31 % a 11,21 %, refletindo as condições operacionais no secador (particularmente a temperatura e umidade do ar).

Como esperado, as farinhas apresentaram uma alta concentração de fibra alimentar, entre 22 e 25%, e baixo teor de lipídeos, com potencial para uso na indústria de alimentos para elaboração de extrusados (ASCHERI et al., 2006).

Tabela 7. Composição centesimal das farinhas das cascas de jamelão, jambo e jabuticaba.

Composição (%)	<i>Jamelão</i>	<i>Jambo</i>	<i>Jabuticaba</i>
Umidade	9,98	7,31	11,21
Extrato etéreo	0,64	3,07	0,39
Cinzas	3,33	15,02	2,90
Proteínas	3,97	4,66	5,69
Fibra alimentar total	22,51	24,77	22,64
Carboidratos	59,57	45,17	57,17
Valor calórico (kcal/100g)	259,92 (13% VD*)	226,95 (11% VD*)	254,95 (13% VD*)

*Baseados em uma dieta de 2000 kcal

V.3. Tempo de dissolução

A 25 °C, os resultados de tempo de dissolução estão apresentados na Tabela 8. Como pode ser observado, a farinha de jamelão foi a que apresentou maior solubilidade confirmando resultados da composição centesimal na qual apresentou menor teor de fibras insolúveis e de proteínas

Tabela 8. Tempos de dissolução das três amostras

Farinha de casca	Tempo de dissolução (s)
<i>Jambo</i>	24,33 ± 1,53
<i>Jamelão</i>	17,67 ± 1,53
<i>Jabuticaba</i>	23,00 ± 2,00

V.4. Densidade

V.4.1. Densidade aparente

Os resultados obtidos para a densidade aparente a 25 °C estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de densidade aparente para as três amostras

Farinha de casca	ρ aparente (g/mL)
<i>Jambo</i>	0,4188 ± 0,0052
<i>Jamelão</i>	0,4432 ± 0,0035
<i>Jabuticaba</i>	0,5014 ± 0,0026

V.4.2. Densidade absoluta

Os resultados sobre a densidade absoluta são apresentados na Tabela 10:

Tabela 10. Valores de densidade absoluta para as três amostras

Farinha de casca	ρ absoluta (g/mL)	Volume de poros (cm ³)
<i>Jambo</i>	1,4764 ± 0,0026	0,4188 ± 0,0052
<i>Jamelão</i>	1,5119 ± 0,0007	0,4432 ± 0,0035
<i>Jabuticaba</i>	1,5417 ± 0,0013	0,5014 ± 0,0026

Como esperado, a farinha de jambo apresentou menor densidade absoluta, devido provavelmente ao maior teor de lipídeos (densidade menor que da água e outros componentes) na sua composição que as demais (5 a 10 vezes). O menor volume de poros estimado para a farinha de jambo se deve à forma e distribuição granulométrica das partículas. A diferença entre os dois tipos de densidade demonstra que as farinhas possuem um volume considerável de espaços não preenchidos por sólidos.

V.5. Tamanho de partícula

Os valores de $D_{4,3}$ foram 109, 147 e 235 μm para as farinhas de jabuticaba, jamelão e jambo, respectivamente (Tabela 11). Esses valores estão em concordância com as características de porosidade, já que as partículas de jabuticaba que mostraram maiores volumes de poros apresentaram os menores valores de diâmetro de partícula.

Enquanto a farinha de jabuticaba apresentou diâmetros na faixa de 5 a 800 μm , as farinhas de jambo e jamelão situaram-se nas faixas de 7 a 3000 μm e 10 a 1000 μm , respectivamente.

As diferenças na estrutura celular entre estas cascas afetam a resistência mecânica em relação à compressão, impacto, desgaste e corte durante as operações de moagem. A distribuição percentual do tamanho das partículas de cada amostra pode ser observada nas Figuras 21, 22 e 23.

Tabela 11. Diâmetro de partícula das três farinhas

Farinha de casca	$D_{[4,3]}$ (μm)
<i>Jambo</i>	$235,7 \pm 13,6$
<i>Jamelão</i>	$147,5 \pm 6,5$
<i>Jabuticaba</i>	$109,8 \pm 2,1$

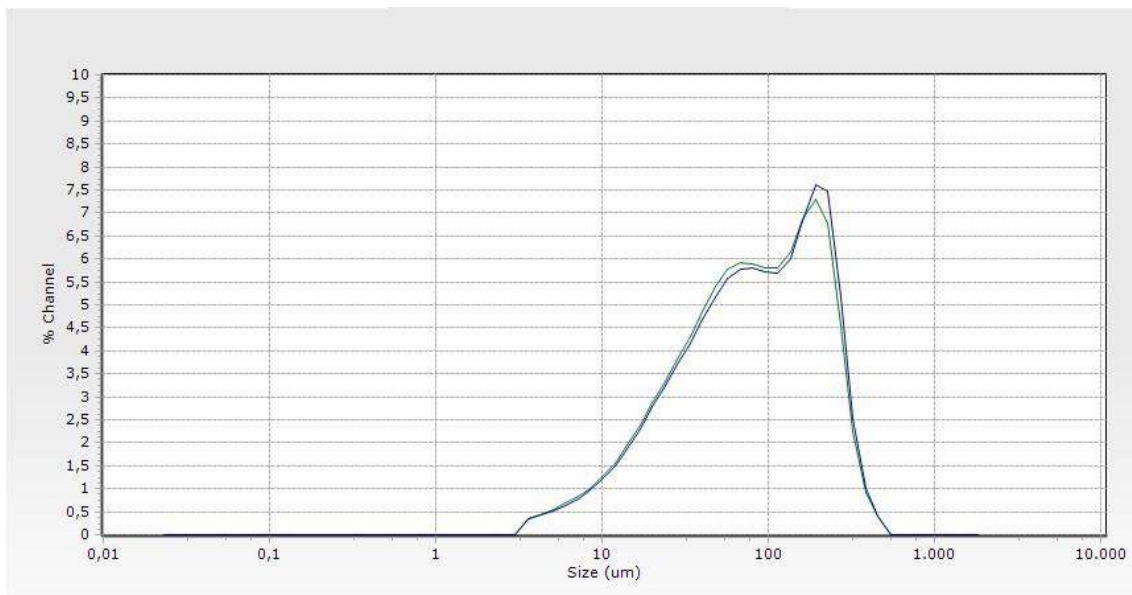


Figura 21. Distribuição em duplicata do tamanho de partícula da amostra de Jabuticaba

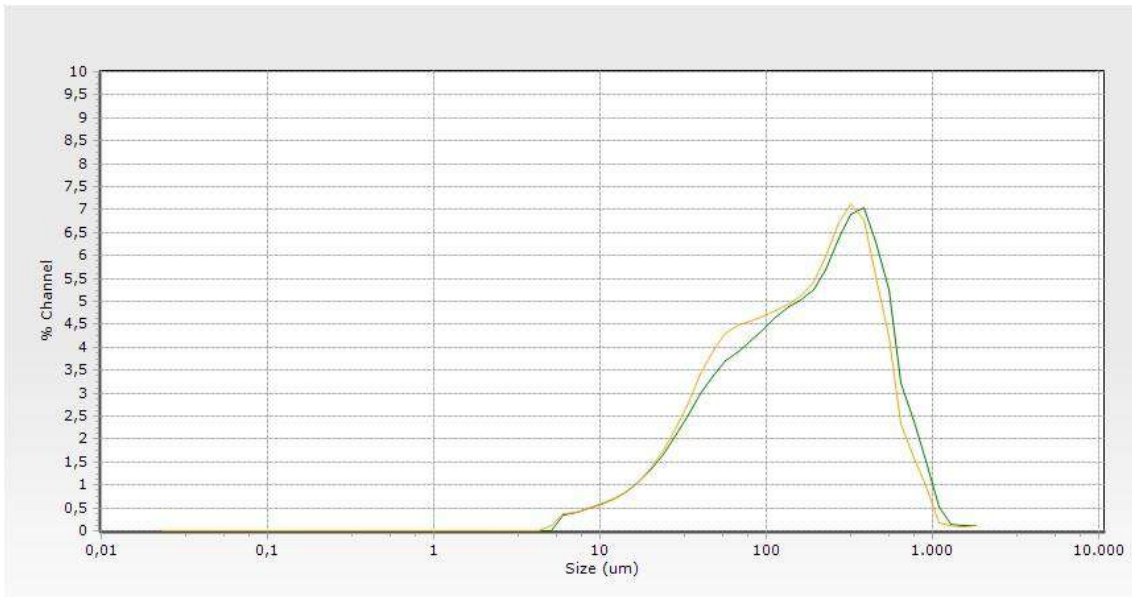


Figura 22. Distribuição em duplicata do tamanho de partícula da amostra de Jambo

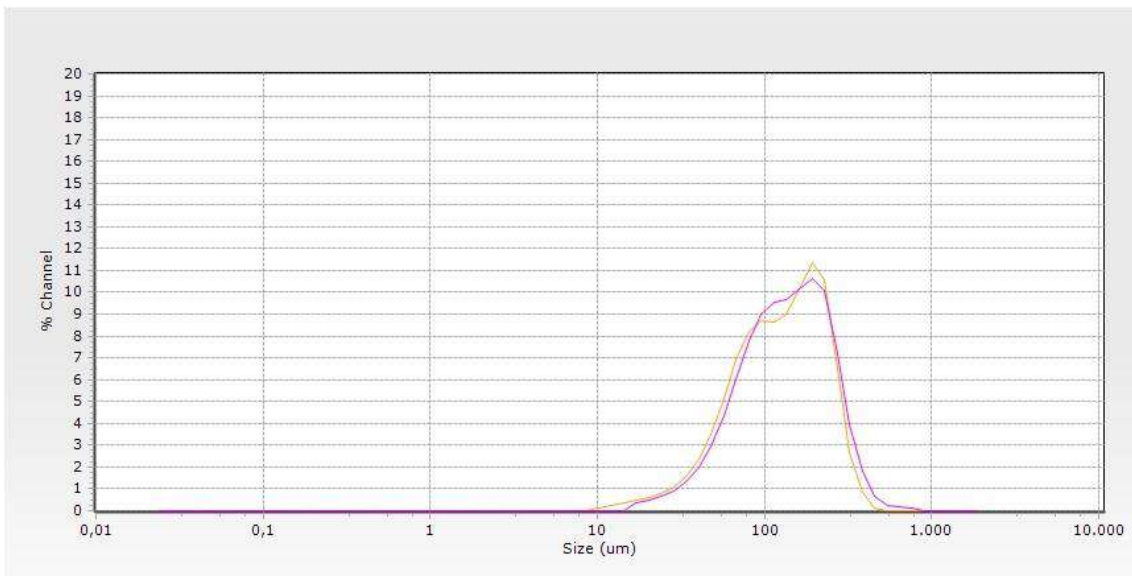


Figura 23. Distribuição em duplicata do tamanho de partícula da amostra de Jamelão

V.6. Antocianinas

A concentração dos monômeros e o total de antocianinas nas farinhas, antes de serem embaladas, podem ser observadas na Tabela 12.

Tabela 12. Concentrações total e monomérica das antocianinas presentes nas farinhas de jabuticaba, jambo e jamelão.

Antocianinas monoméricas	(mg/100g de farinha das cascas)		
	<i>Jamelão</i>	<i>Jambo</i>	<i>Jabuticaba</i>
Delfinidina-3,5- <i>O</i> -diglicosídeo	200,3	-	-
Cianidina-3,5- <i>O</i> -diglicosídeo	11,2	144,7	-
Petunidina-3,5- <i>O</i> -diglicosídeo	208,3	-	-
Malvidina-3,5- <i>O</i> -diglicosídeo	149,5	-	-
Cianidina-3- <i>O</i> -glicosídeo	-	11,4	789,5
Delfinidina-3- <i>O</i> -glicosídeo	-	-	13,4
Total de antocianinas	575,2	156,0	802,9

Todas as farinhas, principalmente a de casca de jabuticaba, apresentaram uma alta concentração de antocianinas, se compararmos com outros frutos conhecidos por serem ricos em antocianinas, como o açaí, que possui mais de 250 mg de antocianinas por 100g de produto. Cada fruto possui uma maior composição monomérica específica, todas consideradas potenciais antioxidantes naturais. A coloração desses pós faz com que essas farinhas sejam atraentes para o uso como corantes naturais, desde que o pH do produto não ultrapasse o valor de 4,4, já que a partir deste valor a cor dessas substâncias é modificada. Após quatro meses, mantendo o produto em pó no interior de uma embalagem de alumínio e polietileno e a 25 °C, todos os produtos mantiveram uma elevada quantidade de antocianinas.

V.7. Isotermas

V.7.1. Método gravimétrico

Para elaboração das curvas de sorção das três amostras, as massas obtidas em diferentes atmosferas ($0,19 < a_a < 1,0$), ao longo de 12 dias de ensaio para as amostras das farinhas de jabuticaba, jambo e jamelão, foram divididas pela sua massa seca obtendo-se a umidade das amostras em base seca, conforme o dados apresentados nas tabelas 13, 14 e 15. Os valores obtidos para a massa seca de jabuticaba, jambo, e jamelão, com base em 1 g de amostra, foram, respectivamente, 0,8974 g, 0,8911g e 0,8989 g. A partir destes dados, obteve-se a curva cinética de sorção em todas as atividades de água selecionadas para este estudo (Figuras 24, 25 e 26).

Tabela 13. Massa de farinha de jabuticaba no dessecador ao longo de 12 dias.

<i>Massa da amostra (g) em ambiente com a_a controlada a 25 °C</i>						
Tempo (dias)	<i>LiCl</i>	<i>MgCl₂</i>	<i>K₂CO₃</i>	<i>NaCl</i>	<i>BaCl₂</i>	<i>H₂O</i>
<i>Inicial</i>	1,0000±0,0000	1,0000±0,0000	1,0000±0,0000	1,0000±0,0000	1,0000±0,0000	1,0000±0,0000
2	0,9816±0,0017	1,0573±0,0012	1,0424±0,0010	1,1318±0,0025	1,3149±0,0020	1,5574±0,0090
5	0,9787±0,0029	1,0582±0,0030	1,0441±0,0023	1,1324±0,0025	1,3778±0,0017	1,8436±0,0065
7	0,9787±0,0029	1,0572±0,0015	1,0436±0,0015	1,1325±0,0025	1,3896±0,0008	1,9784±0,0034
9	0,9782±0,0032	1,0563±0,0028	1,0457±0,0047	1,1318±0,0025	1,3916±0,0010	1,9784±0,0034
12	0,9787±0,0032	1,0558±0,0024	1,0446±0,0024	1,1317±0,0020	1,3916±0,0010	1,9784±0,0034

Tabela 14. Massa de farinha de jambo no dessecador ao longo de 12 dias.

<i>Massa da amostra em ambiente com a_w controlada a 25 °C (g)</i>						
Tempo (dias)	<i>LiCl</i>	<i>MgCl₂</i>	<i>K₂CO₃</i>	<i>NaCl</i>	<i>BaCl₂</i>	<i>H₂O</i>
<i>Inicial</i>	1,0000±0,0000	1,0000±0,0000	1,0000±0,0000	1,0000±0,0000	1,0000±0,0000	1,0000±0,0000
2	0,9833±0,0055	1,0837±0,0009	1,0693±0,0025	1,1770±0,0023	1,3614±0,0044	1,5656±0,0053
5	0,9824±0,0053	1,0879±0,0011	1,0706±0,0024	1,1928±0,0015	1,5262±0,0068	2,2255±0,0187
7	0,9830±0,0058	1,0869±0,0012	1,0705±0,0024	1,1919±0,0009	1,5278±0,0056	2,2255±0,0187
9	0,9861±0,0067	1,0857±0,0018	1,0695±0,0024	1,1887±0,0010	1,5270±0,0068	2,2255±0,0187
12	0,9829±0,0058	1,0852±0,0016	1,0699±0,0022	1,1856±0,0006	1,5270±0,0068	2,2255±0,0187

Tabela 15. Massa de farinha de jamelão no dessecador ao longo de 12 dias.

<i>Massa da amostra em ambiente com a_w controlada a 25 °C (g)</i>						
Tempo (dias)	<i>LiCl</i>	<i>MgCl₂</i>	<i>K₂CO₃</i>	<i>NaCl</i>	<i>BaCl₂</i>	<i>H₂O</i>
<i>Inicial</i>	1,0000±0,0000	1,0000±0,0000	1,0000±0,0000	1,0000±0,0000	1,0000±0,0000	1,0000±0,0000
2	0,9906±0,0015	1,1055±0,0016	1,0886±0,0005	1,2186±0,0028	1,4772±0,0069	1,8982±0,0126
5	0,9926±0,0011	1,1079±0,0012	1,0914±0,0003	1,2209 ±0,0019	1,5765±0,0086	2,4005±0,0200
7	0,9917±0,0013	1,1091±0,0020	1,0899±0,0014	1,2176± 0,0020	1,5886±0,0105	2,4005±0,0200
9	0,9921±0,0015	1,1099±0,0009	1,0915±0,0004	1,2202±0,0027	1,5886±0,0105	2,4005±0,0200
12	0,9906±0,0017	1,1097±0,0018	1,0908±0,0003	1,2208±0,0028	1,5886±0,0105	2,4005±0,0200

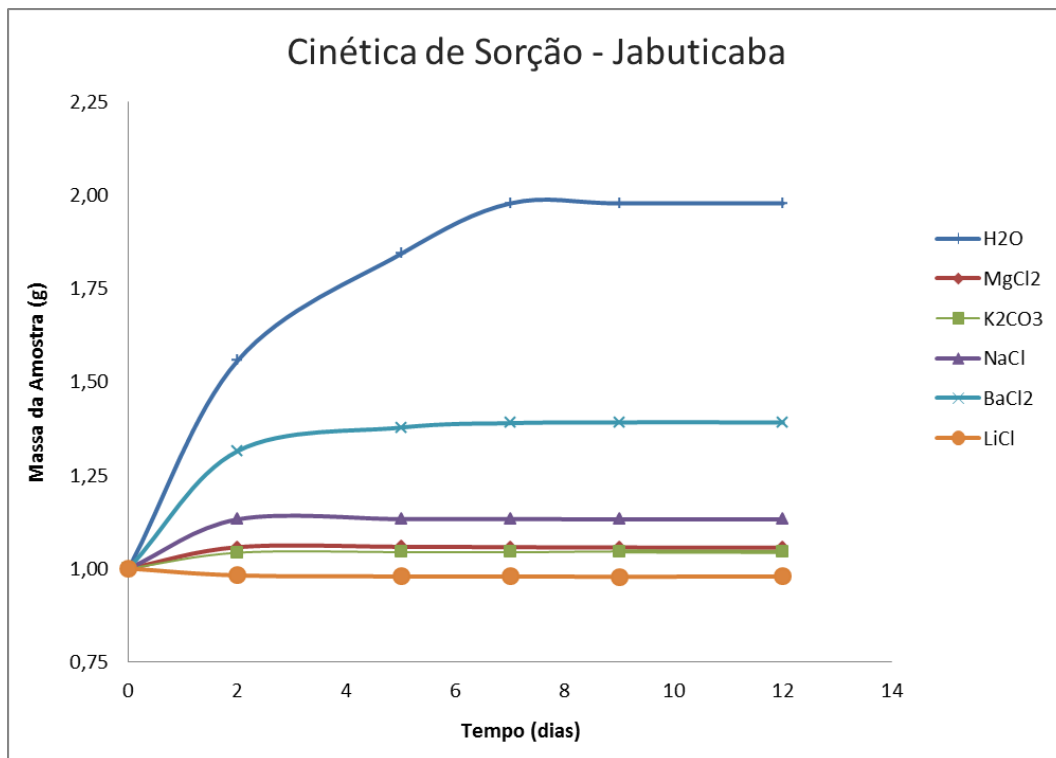


Figura 24. Curva cinética de sorção da farinha de jabuticaba.

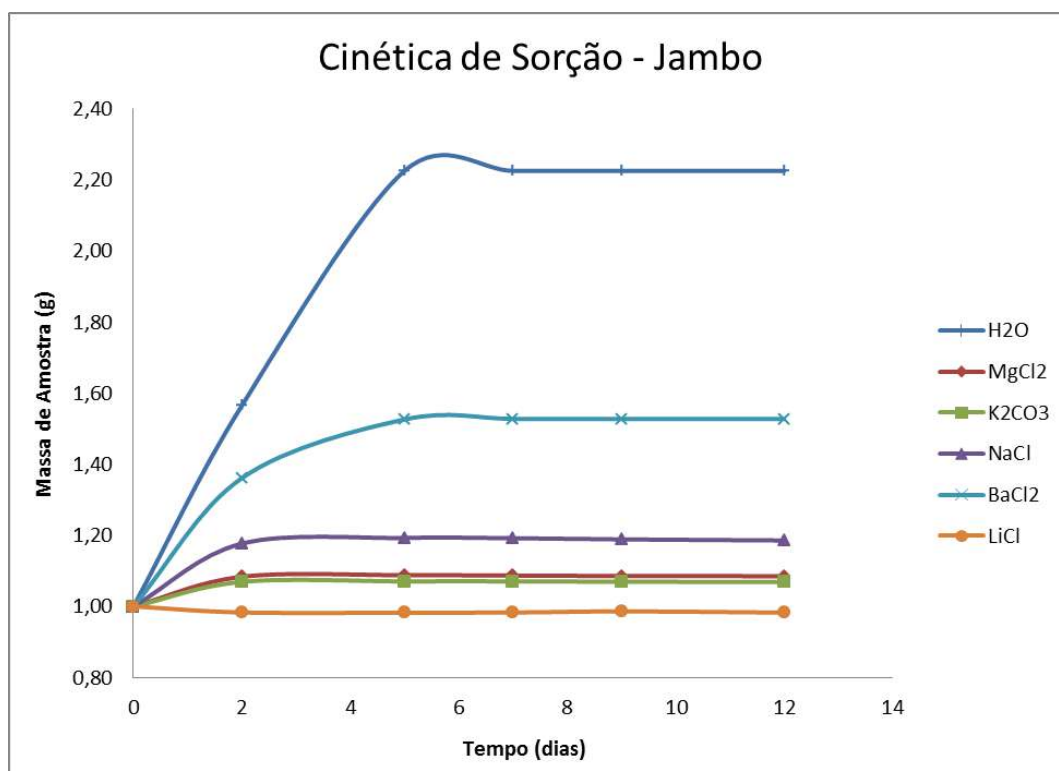


Figura 25. Curva cinética de sorção da farinha de jambo

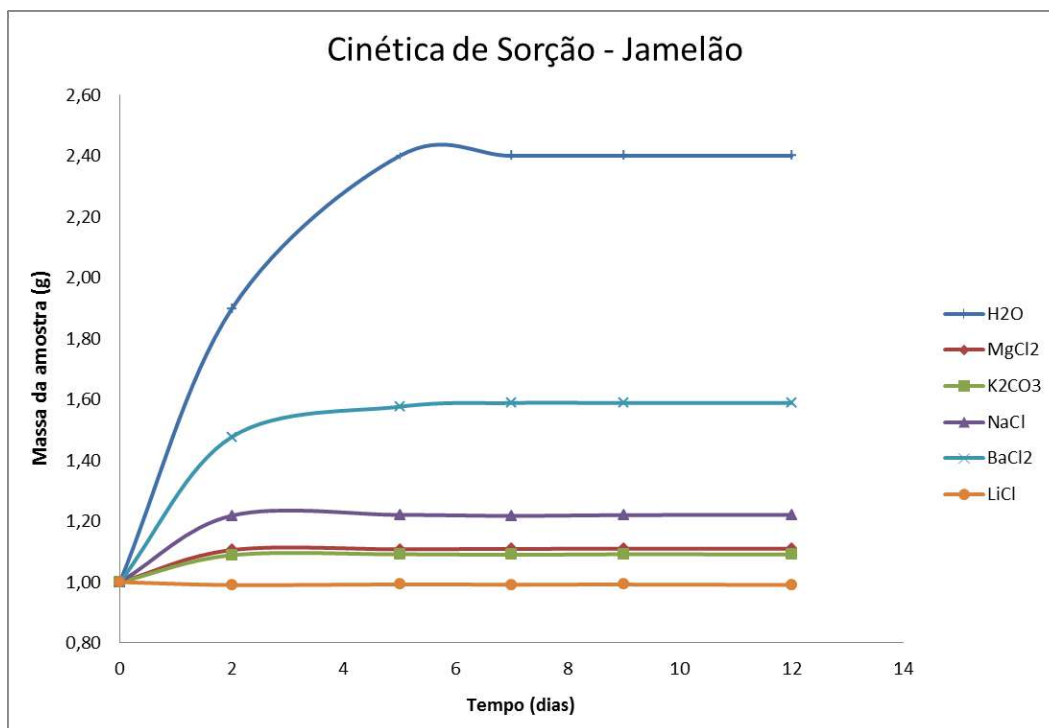


Figura 26. Curva cinética de sorção da farinha de jamelão

Sendo assim, ao se calcular X_{eq} das amostras e relacionar os resultados com o valor de atividade de água em cada dessecador, pode-se esboçar suas respectivas isotermas de sorção (Figuras complementares). O valor de umidade na monocamada (X_m) foi de aproximadamente 0,172, 0,199 e 0,224, respectivamente para jabuticaba, jambo e jamelão (leitura aproximada nas curvas respectivas).

Produtos em ambientes com atividade de água próxima a 1 tendem a ter um crescimento de massa muito maior quando comparados aos de menor atividade. O alimento demora mais para entrar em equilíbrio e ter sua massa estabilizada.

Considerando que a monocamada fornece informações sobre a mínima porção de água relacionada à estabilidade do alimento, todas as farinhas apresentaram baixos valores para este parâmetro, sendo possível assumir que os produtos relacionados poderão ter boas condições para aplicações em variadas formulações.

O ajuste não linear dos dados experimentais ao modelo de GAB forneceu as curvas ilustradas nas Figuras 27, 28 e 29. Os valores de R^2 e dos parâmetros do modelo (C_{GAB} e K_{GAB}) foram, respectivamente, 0,980, 0,837 e 0,877, para a farinha de jabuticaba; 0,986, 1,046 e 0,880, para a farinha de jambo e 0,985, 0,929 e 0,882, para a farinha de jamelão.

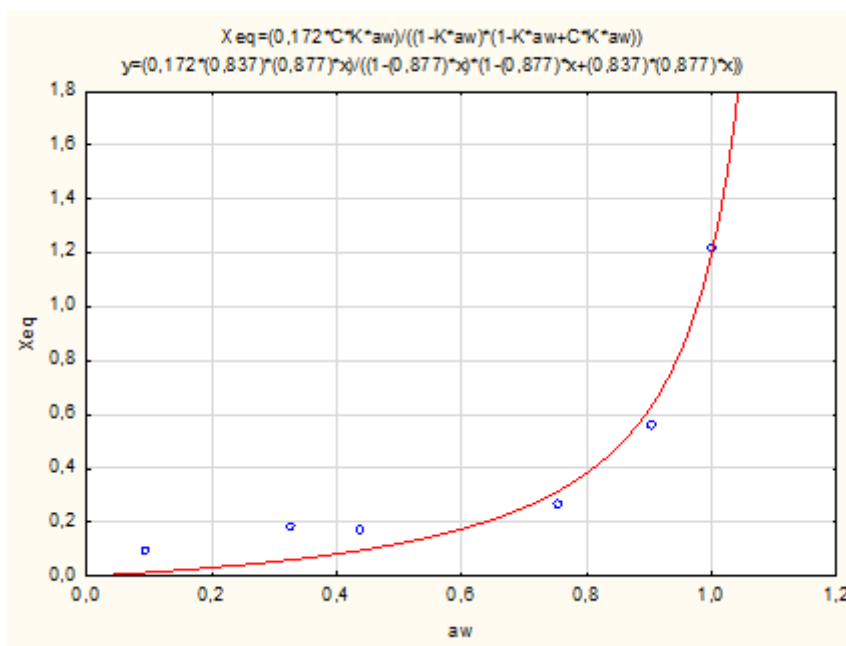


Figura 27. Isoterma de sorção da farinha de jabuticaba obtida por ajuste não linear (*STATISTICA* v.13.1 – Método Quasi-Newton)

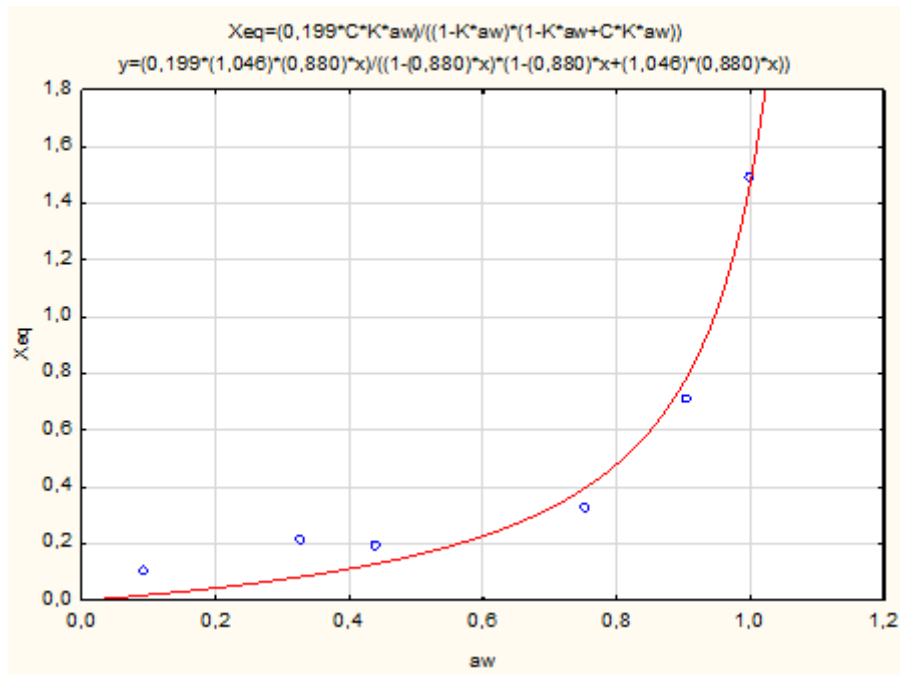


Figura 28. Isoterma de sorção da farinha de jambo obtida por ajuste não linear (*STATISTICA* v. 13.1 – Método Quasi-Newton)

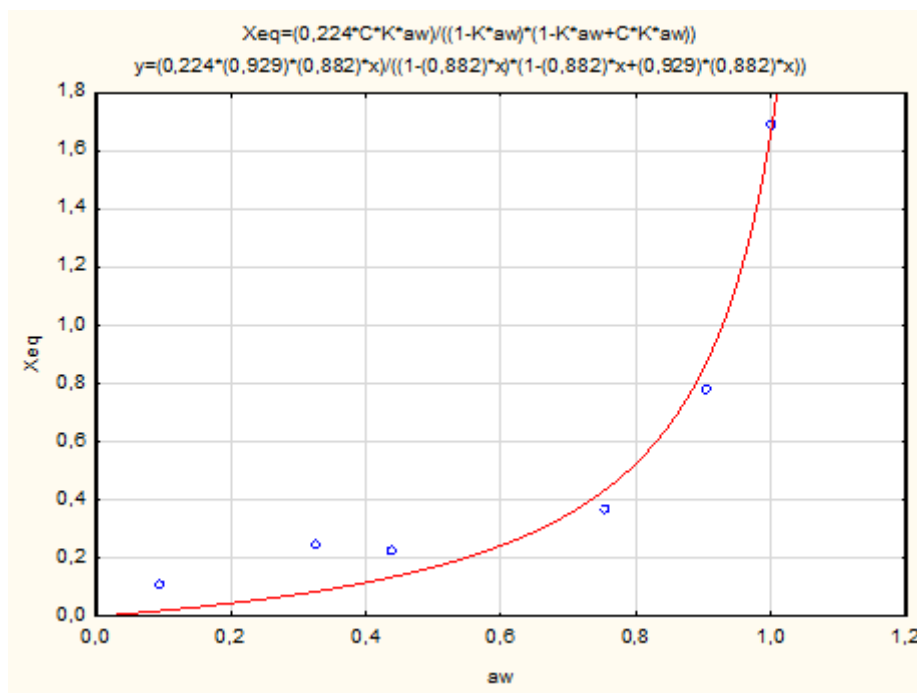


Figura 29. Isoterma de sorção da farinha de jamelão obtida por ajuste não linear (*STATISTICA* 13.1 – Método Quasi-Newton)

Todos os modelos fornecem isotermas típicas do tipo III, de acordo com a classificação de BET, com pequenas variações entre si. O tipo III é um dos mais comuns encontrados nas isotermas de alimentos, principalmente cascas de frutos. De acordo com a teoria, esse formato indica que a energia de ligação da primeira camada é menor que a energia de ligação entre as moléculas. Isso pode ser relacionado com a grande quantidade de carboidratos (açúcares) das frutas, que possuem pouca adsorção por capilaridade. A dissolução do açúcar pode favorecer a mudança da sua estrutura, aumentando assim a quantidade de locais de sorção.

Phomkong et al. (2006), também encontraram isotermas do tipo III ao analisarem frutos de apenas uma semente.

Eim et al. (2011), verificaram isotermas de mesmo tipo ao analisar a atividade de água de cenouras, alimento também rico em carboidratos, fibras e antioxidantes (carotenoides).

Santos et al. (2004), encontraram isotermas do tipo II ao analisar farinhas de mandioca. Alimentos mais ricos em amido tendem a gerar isotermas do tipo II devido à baixa higroscopicidade do amido, quando comparado aos pós obtidos de frutas. Essas, por sua vez, possuem alta quantidade açúcares, de natureza hidrofílica, aumentando assim sua interação com a água do ambiente.

V.7.1.1. Observações Microbiológicas

Nesse experimento, todas as amostras que foram colocadas nas atmosferas de água pura e de cloreto de bário (valores de atividade de água altos) apresentaram crescimento de fungos visíveis a olho nu a partir do 4º ou 5º dia de experimento, como se pode observar nas figuras ilustradas nas Figuras Complementares.

V.7.2. Método Dinâmico

Para a análise da amostra das farinhas de jabuticaba, jambo e jamelão foram pesados, respectivamente, 8,2129 mg, 7,3531 mg e 7,6687 mg. As amostras foram colocadas na microbalança do instrumento com aquisição contínua dos dados pelo software *Advantage*TM, versão 5.1. Os parâmetros dos modelos de GAB e a rampa de umidade, respectivas, foram calculados e impressos automaticamente (Figuras 30 a 35).

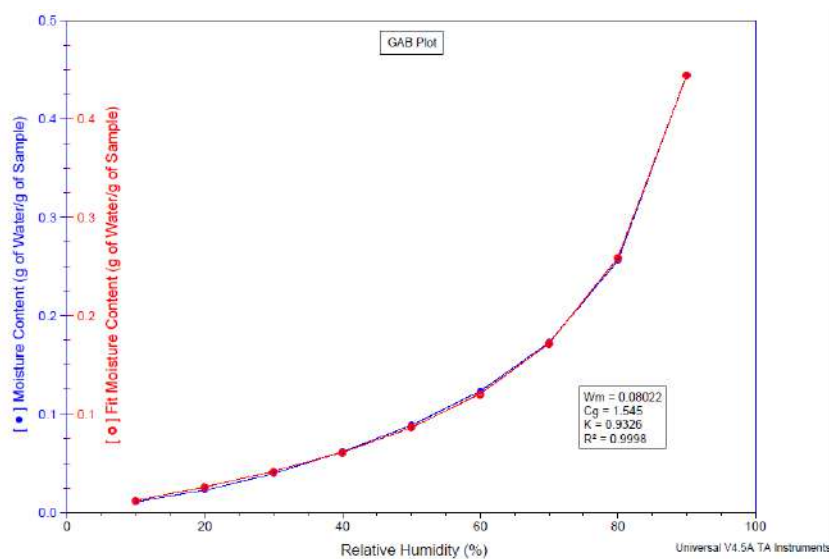


Figura 30. Modelo de GAB para a farinha de jabuticaba, obtido pelo método dinâmico (DVS)

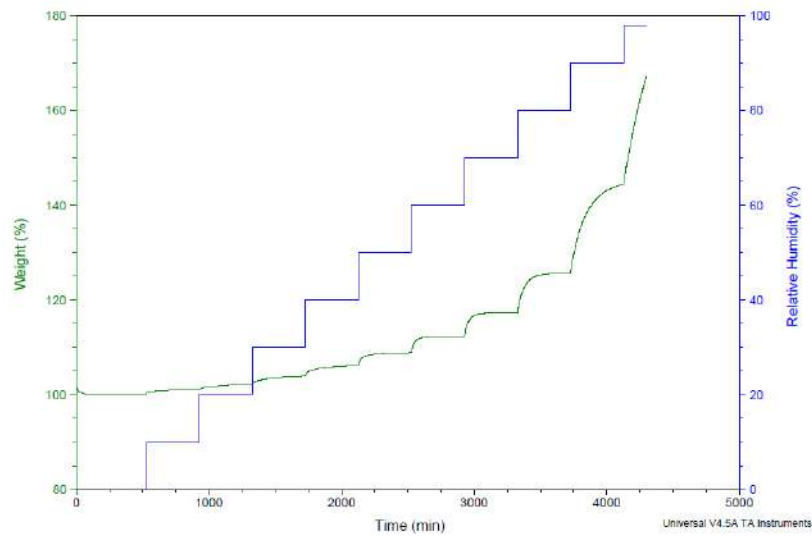


Figura 31. Rampa de umidade para a farinha de jabuticaba, obtida pelo método DVS

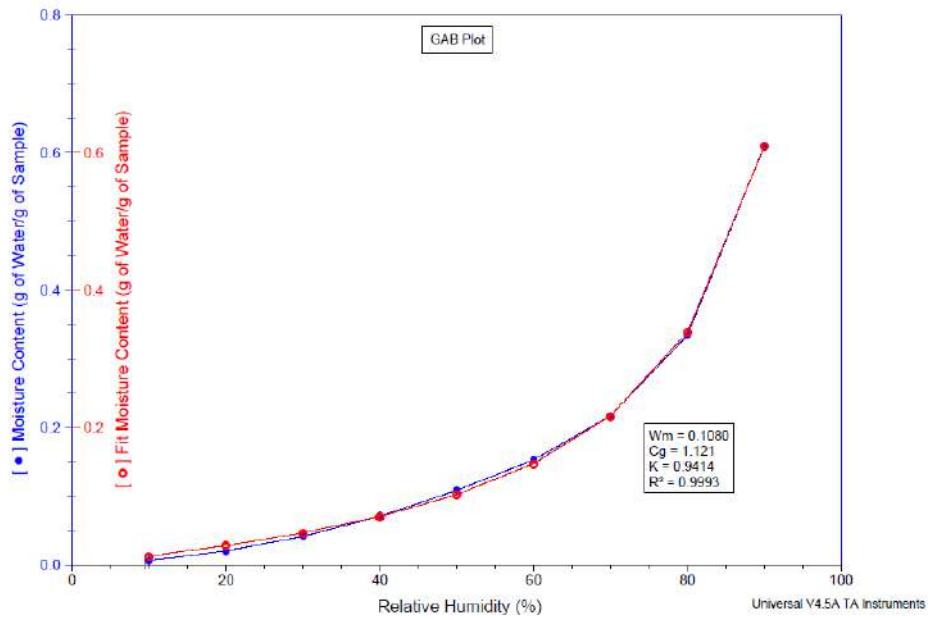


Figura 32. Modelo de GAB para a farinha de jambo, obtido pelo método DVS

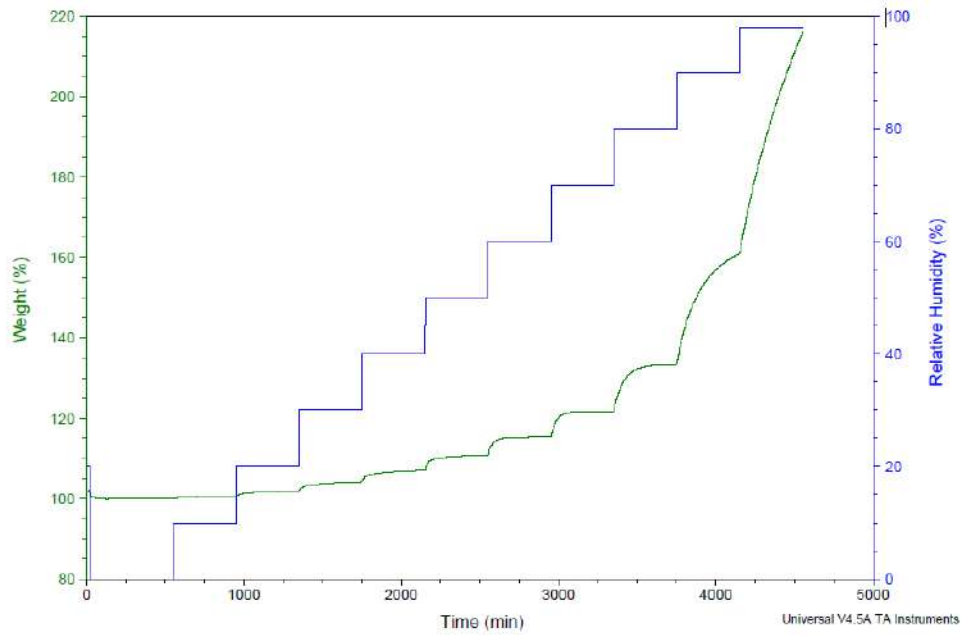


Figura 33. Rampa de umidade para a farinha de jambo, obtida pelo método DVS

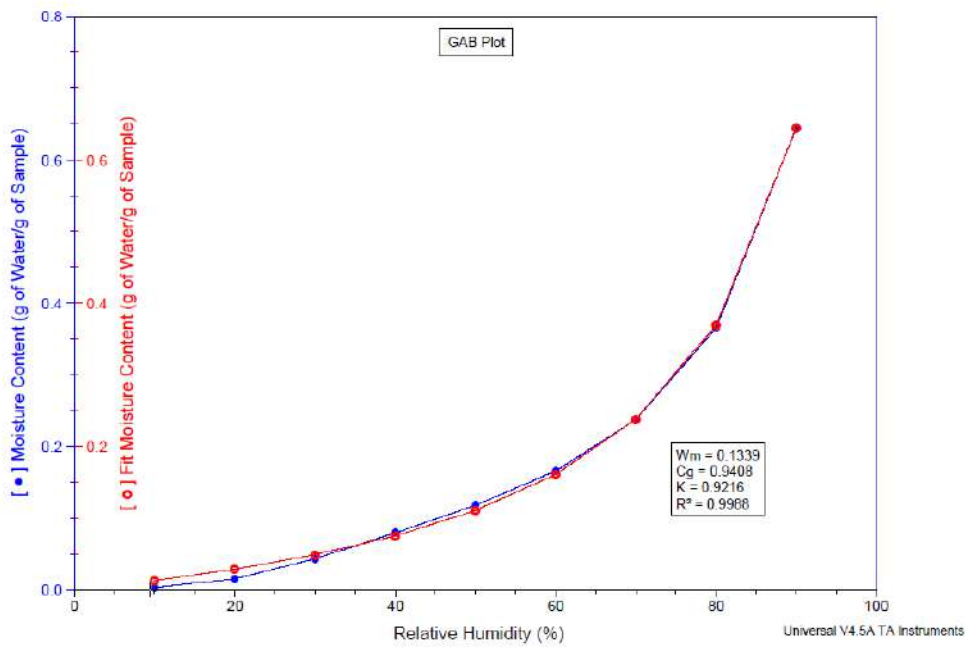


Figura 34. Modelo de GAB para a farinha de jamelão, obtido pelo método DVS

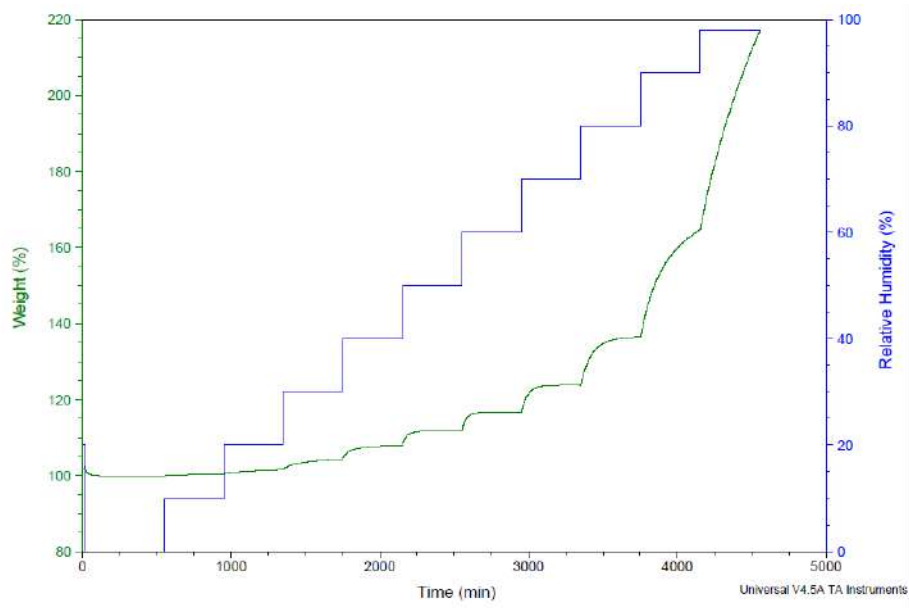


Figura 35. Rampa de umidade para a farinha de jamelão, obtida pelo método DVS

V.7.3. Comparação dos métodos estático e dinâmico

Para fins comparativos os coeficientes dos modelos de GAB para todas as amostras, obtidos pelos métodos estático e dinâmico, estão apresentados na tabela 16. Na Figura 36 ilustram-se as curvas ajustadas ao modelo de GAB para ambos os métodos.

Tabela 16. Principais parâmetros sobre os modelos de GAB obtidos nos dois métodos

Parâmetros	Jaboticaba		Jambo		Jamelão	
	<i>Gravimétrico</i>	<i>DVS</i>	<i>Gravimétrico</i>	<i>DVS</i>	<i>Gravimétrico</i>	<i>DVS</i>
Xm	0,172	0,080	0,199	0,108	0,224	0,134
C	0,837	1,545	1,046	1,121	0,929	0,941
K	0,877	0,933	0,880	0,941	0,882	0,922
R²	0,980	0,999	0,986	0,999	0,985	0,999

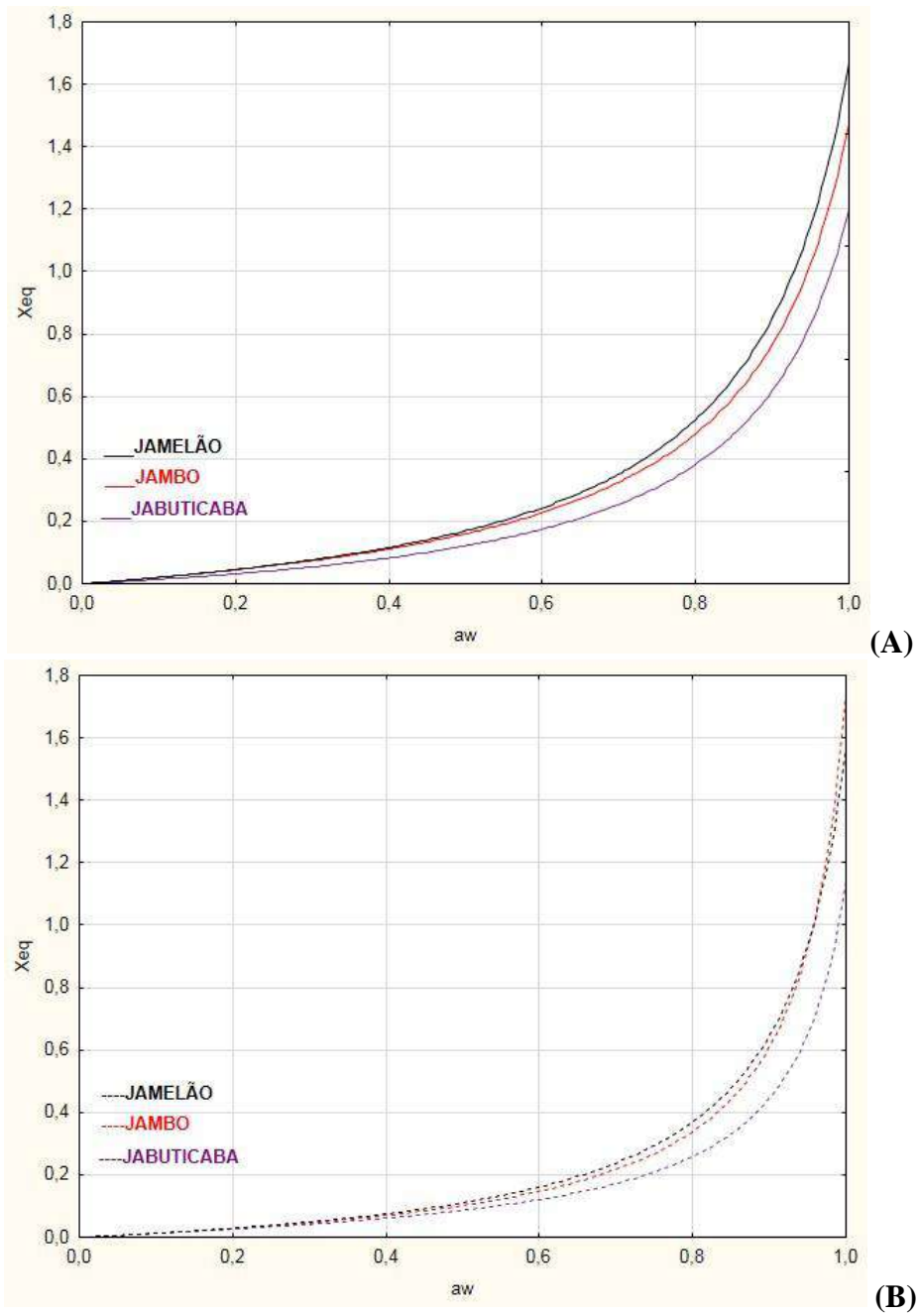


Figura 36. Isothermas de sorção sobrepostas para as três farinhas, obtidas pelos métodos gravimétrico (A) e dinâmico (B)

Nas Figuras 37, 38 e 39, as isotermas de sorção obtidas pelos métodos estático e dinâmico são comparadas para cada amostra, individualmente.

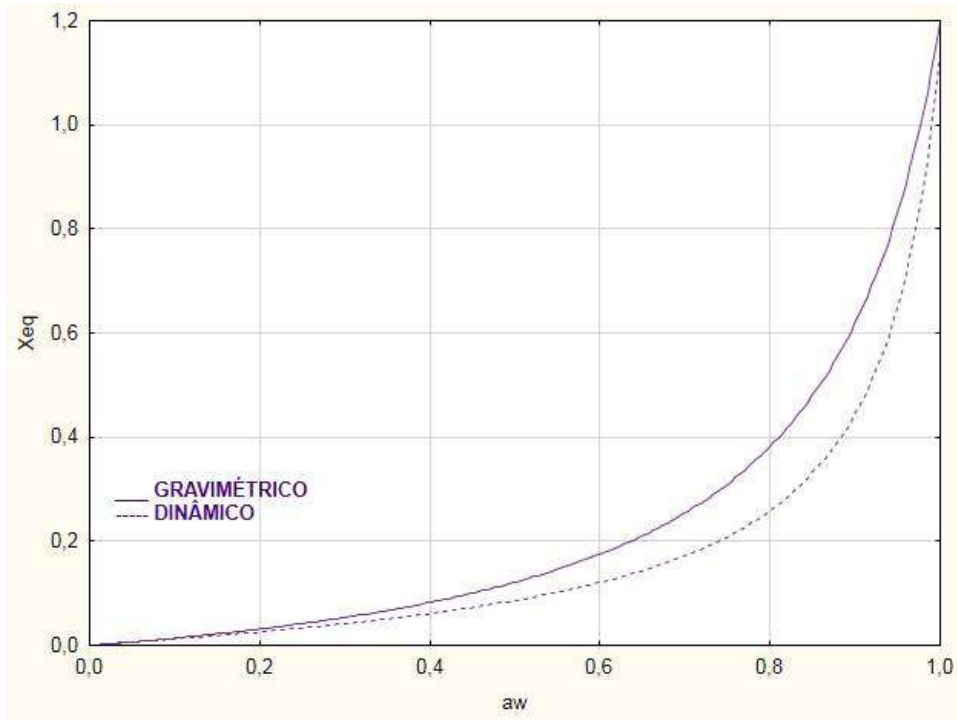


Figura 37. Comparação dos métodos para a amostra de jabuticaba

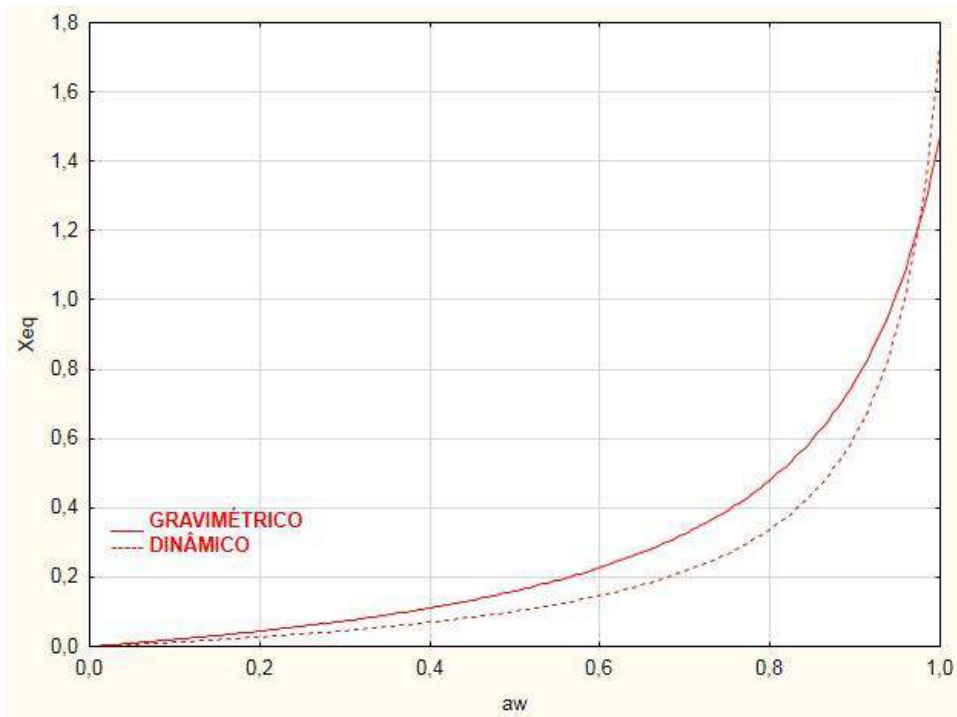


Figura 38. Comparação dos métodos para a amostra de jambo

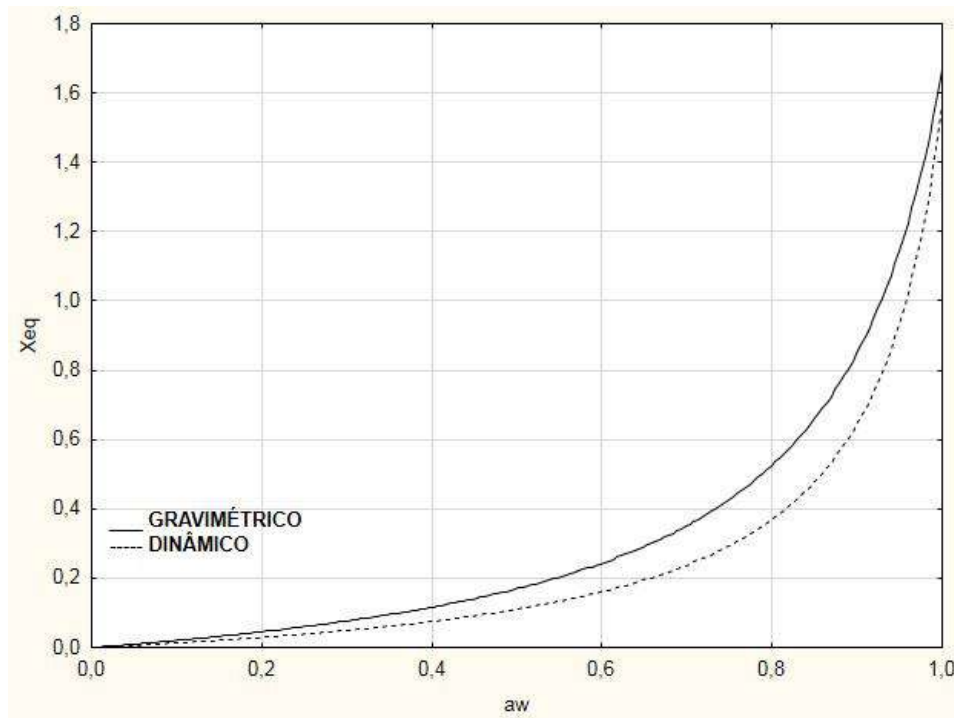


Figura 39. Comparação dos métodos para a amostra de jamelão

De acordo com os resultados apresentados, a umidade de equilíbrio registrada pelo método estático convencional foi maior quando comparada com o método DVS para atividade da água variando de 0,2 a 0,8. Neste caso, os valores subestimados para a umidade do equilíbrio são provavelmente devidos ao menor tempo de contato, assim como os parâmetros C e K. A adsorção de umidade de alimentos em pó é um transporte difusivo e, conseqüentemente, um fenômeno dependente do tempo. Correlacionando os valores de $D_{4,3}$, umidade da monocamada (X_m) e umidade de equilíbrio (X_{eq}), pode-se concluir que a farinha de casca de jabuticaba, que exibe tamanhos de partícula menores, apresentou menor proporção de sítios polares em comparação com farinhas de casca de jamelão e jambo.

O uso do método gravimétrico apresenta algumas desvantagens, como o grande espaço físico necessário e um tempo de estabelecimento do equilíbrio muito longo. O fato de abrir os dessecadores para fazer a pesagem pode comprometer o processo de

equilíbrio, retardando o mesmo e, conseqüentemente, o resultado gráfico correspondente. Algumas características físico-químicas do alimento também podem se alterar.

Capítulo VI – Conclusões

As farinhas das cascas das três frutas apresentaram isotermas do tipo III. Tanto no método gravimétrico, como no dinâmico, o modelo de GAB se mostrou eficiente para relacionar os dados experimentais de umidade e atividade de água. Entretanto, para uma atividade de água entre 0,2 e 0,8, é notável uma diferença significativa entre os métodos.

Considerando-se os parâmetros de sorção, a farinha de jabuticaba teve o menor diâmetro médio e menor proporção de sítios polares. A composição da casca e a estrutura celular afetam a difusão da água e resistência mecânica a impactos e trituração.

Como esperado, todas as farinhas apresentaram elevada quantidade de antocianinas. Com suas colorações expressivas e seu potencial antioxidante, os pós das cascas demonstram grande potencial nutritivo e para aplicação em produtos alimentícios.

Com valores relativamente baixos de umidade na monocamada (0,172 a 0,224) e correspondente estabilidade do produto final, é possível assumir que produtos relacionados poderão ter boas condições para aplicações em variadas formulações.

Futuros trabalhos devem ser direcionados para aplicações das farinhas obtidas como corantes naturais em variados produtos.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Resolução-RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003. Aprova o Regulamento Técnico sobre Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 26 de dez. 2003. Seção 1, n. 251, p. 33-34.

AOAC - Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of Analysis of the AOAC International. 18 th ed. Washington, DC, 2005. AOAC, 2005, rev. 2010.

AOCS -AMERICAN OIL CHEMIST´S SOCIETY. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists’ Society. Champaign, 2009, 1200p.

ASCHERI, D. P. R. et al. Obtenção de farinhas mistas pré-gelatinizadas a partir de arroz e bagaço de jabuticaba: efeito das variáveis de extrusão nas propriedades de pasta. B. CEPPA, Curitiba, v. 24, n. 1, p. 115-144, jan./jun, 2006.

ASCHERI, D. P. R.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P. Caracterização da farinha de bagaço de jabuticaba e propriedades funcionais dos extrusados. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 26, n. 4, p. 897-905, 2006.

ASCHERI, D. P. R.; GUISSONI, R. P.; MOURA, W. S. Isotermas e calor isostérico de adsorção de água de farinhas pré-gelatinizadas de bagaço de jabuticaba/arroz. Relatório de Projeto de Pesquisa. Universidade Estadual de Goiás, 2007.

ATHIÉ, I.; CASTRO, M. F. P. M.; GOMES, R. A. R.; VALENTINI, S. R. T. Conservação de grãos. Campinas: Fundação Cargill, 1998.

AUGUSTA, I. M. et al. "Caracterização Física E Química Da Casca E Polpa De Jambo Vermelho (*Syzygium Malaccensis*, (L.) Merryl & Perry)". *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 30.4, 2010: 928-932.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FONTANA JÚNIOR, A. J.; SCHMIDT, S. J.; LABUZA, T. P. *Water activity in foods – Fundamentals and Applications*. 1st ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.

BATISTA, A. G. et al. "Red-Jambo (*Syzygium Malaccense*): Bioactive Compounds In Fruits And Leaves". *LWT - Food Science and Technology* 2016: 284 - 291.

BEUCHAT; LARRY R; LOUIS B ROCKLAND. *Water Activity*. 1st ed. New York: Marcel Dekker, 1987.

BRAGA, A. V. U. "Caracterização de atividade de água e cinética de dessecção de água em alimentos". Mestre. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2015.

BRITO E.S.; ARAUJO M.C.P.; ALVES R.E.; CARKEET C.; CLEVIDENCE B.A.; NOVOTNY J.A. Anthocyanins present in selected tropical fruits: Acerola, jambolão, jussara, and guajiru. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 55, p. 9389–9394, 2007.

BRITO et al. *Anthocyanins present in selected tropical fruits: acerola, jambolão, jussara, and guajiru. Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 55, p. 9389-9394, 2007.

BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; TELLER, E., 1940. *Journal of the American Chemical Society*.62:1723-1732.

CALIL, RM.; AGUIAR, J. *Aditivos nos alimentos*. Campinas: R.M.Calil, 1999.

CAVALCANTI, R. N.; VEGGI, P. C.; MEIRELES, M. A. A. *Supercritical fluid extraction with a modifier of antioxidant compounds from jaboticaba (Myrciaria cauliflora) byproducts: economic viability. Procedia Food Science*, p. 1672-1678, 2011.

CELESTINO, S. M. C. Princípios de secagem de alimentos. 1 ed. Documentos 276/Embrapa Cerrados, Planaltina-DF, p. 31, 2010.

CLERICI M.T.P.S., CARVALHO-SILVA L.B., Nutritional bioactive compounds and technological aspects of minor fruits grown in Brazil, *Food Res. Int.* 44 (2011) 1658–1670.

COULTATE, T. P. Food – The Chemistry of its Components. Series of the Royal Society of Chemistry Paperbacks 3rd edition. London, Royal Society of Chemistry, 1996. P. 321-339.

DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. *Visão Acadêmica*, v.5, n.1, p.33-40, 2004.

DITCHFIELD, CYNTHIA. "Estudo dos métodos para a medida da atividade de água". Mestre. Universidade de São Paulo, 2000.

EIM, VALERIA S.; ROSSELLÓ, CARMEN; FEMENIA, ANTONI; and SIMAL, SUSANA. "Moisture Sorption Isotherms and Thermodynamic Properties of Carrot," *International Journal of Food Engineering*: Vol. 7: Iss. 3, Article 13, 2011.

FILHO et al. Cúrcuma: planta medicinal, condimentar e de outros usos potenciais. *Ciência Rural*, v. 30, n. 1, p. 171-177, 2000.

GLOVER B.J., MARTIN C., Anthocyanins. *Current Biology* 2012; 22:147–150.

GOUVEA, A. C. M. S.; MELO, A.; SANTIAGO, M. C. P. de A.; PEIXOTO, F. M.; FREITAS, V.; GODOY, R. L. de O.; FERREIRA, I. M. P. L. V. O. Identification and quantification of anthocyanins in fruits from *Neomitrantes obscura* (DC.) N. Silveira

an endemic specie from Brazil by comparison of chromatographic methodologies. Food Chemistry, v. 185, p. 277-283, 2015.

GUELFY, L. R.; SCHEER A. P. "Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera". Graduação. Universidade Federal do Paraná, 2007.

KAREL, M.; LUND, D. B. Physical Principles of Food Preservation. CRC Press, 2003.

LAGO, Ellen Silva; GOMES, Eleni; SILVA, Roberto da. Produção de geléia de jambolão (*Syzygium cumini* Lamarck): processamento, parâmetros físico - químicos e avaliação sensorial. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas , v. 26, n. 4, p. 847-852, Dez. 2006 .

LIMA, A. J. B.; CORRÊA, A. D.; ALVES, A. P. C.; ABREU, C. M. P.; DANTAS-BARROS, A. M. Caracterização química do fruto jabuticaba (*Myrciaria cauliflora* Berg) e de suas frações. Arch. Lat. AM. Nutr. v. 58, p.416-421, 2008.

LORENZI et al. Frutas brasileiras e exóticas cultivadas. 2006. 218-219f. 2 ed., Nova Odessa, São Paulo: Editora Instituto Plantarum de Estudos da Flora LTDA, 2006.

MAKAWY, M. M.; EL-SAYD, N. I. Comparison of Methods for Determination of Moisture in Food 1. Research Journal of Agriculture and Biological Sciences, v. 6, n. 6, p. 906–911, 2010.

SANTIAGO M.C.P.A., GOUVÊA A.C.M.S., PEIXOTO F.M., BORGUINI R.G., GODOY R. L.O, PACHECO S., NASCIMENTO L.S.M., NOGUEIRA R.I. Characterization of jamelão (*Syzygium cumini* (L.) Skeels) fruit peel powder for use as natural colorant. *Fruits* 71, 2016 : 3–8.

MARQUES et al. Secagem precedida de desidratação osmótica de pseudofruto de caju: comparação entre modelos matemáticos aplicados. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, v. 9, n. 2. , p. 161-170, 2007.

MARQUES, L. G., SILVEIRA, A. M., FREIRE, J. T. *Freeze-drying characteristics of tropical fruits*. *Drying Technology*, v. 24, p. 457-463, 2006.

NEPA/UNICAMP. Tabela brasileira de composição de alimentos-TACO. Versão 4, 2011. Disponível em:

<[http://www.unicamp.br/nepa/taco/contar/taco_4_edicao_ampliada_e_revisada.pdf?arquivo=taco_4-versao-ampliada_e_revisada.pdf](http://www.unicamp.br/nepa/taco/contar/taco_4_edicao_ampliada_e_revisada.pdf?arquivo=taco_4-versao-ampliada-e-revisada.pdf)>. Acesso em: 20 mai. 2017.

NIELSEN, J. et al. "Towards Fast In-Line Measurement Of Water Activity". *International Journal of Thermophysics* 36.2-3, 2015: 577-588.

NOGUEIRA, R. I.; CORNEJO, F. E. P.; WILBERG, V. C. Manual para Construção de um Desidratador de Produtos Agroindustriais. Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2015. 24 p.; 21 (Documentos / Embrapa Agroindústria de Alimentos, ISSN 1516-8247; 121).

OMOBUWAJO, T.O.; BUSARI, O.T.; OSEMWEGIE, A.A. Thermal agglomeration of chocolate drink powder. *Journal of Food Engineering*, v. 46, p. 73-81, 2000.

PARK, K. J. B., PARK, K. J., CORNEJO, F. E. P. E FABBRO, I. M. D. "CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS DAS ISOTERMAS". *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais* 10.1, 2008: 83 - 94.

PARK, K. J.; YADO, M. K. M.; BROD, F. P. R. Estudo de secagem de pêra bartlett (*Pyrus* sp.) em fatias. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 21, n. 3, p. 288-292, 2001

PARK, K.J.; NOGUEIRA, R.I. Modelos de ajuste de isotermas de sorção de alimentos. In: *Engenharia Rural*, Piracicaba: ESALQ/USP, v. 3, n. 1, p.81-86, 1992.

PEIXOTO, F.M. et al. "Simulation Of In Vitro Digestion Coupled To Gastric And Intestinal Transport Models To Estimate Absorption Of Anthocyanins From Peel

Powder Of Jabuticaba, Jamelão And Jambo Fruits". *Journal of functional foods* 24, 2016: 373-381.

PHOMKONG, W., SRZEDNICKI, G. and DRISCOLL, R. Desorption Isotherms for Stone Fruit. *Drying Technology*, 24(2), 2006: pp.201-210.

RAHMAN, S. Food Properties Handbook. 2 ed. ed.Nova York: CRC Press, 2009.

SANDULACHI, E. Water Activity Concept and Its Role In Food Preservation. *Meridian Engineering*, v. 4, p. 40–48, 2012.

SANTOS, F., FIGUEIRÊDO, R. and QUEIROZ, A. Isotermas de adsorção de umidade de farinhas de mandioca temperadas. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 6(2), 2004: pp.149-155.

SARI P., WIJAYA C.H., SAJUTHI D., SUPRATMAN U., Colour properties, stability, and free radical scavenging activity of jambolan (*Syzygium cumini*) fruit anthocyanins in a beverage model system: Natural and copigmented anthocyanins, *Food Chem.* 132, 2012: 1908–1914.

SILVA, A. T., Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis. 2005. Trabalho de conclusão de curso - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SILVA, G. J. F. *et al.* "Formulação E Estabilidade De Corantes De Antocianinas Extraídas Das Cascas De Jabuticaba". *Brazilian Journal of Food and Nutrition*, 2010: 429-436.

SILVA, L. C. A. Efeito da desidratação osmótica assistida por ultrassom no processo de secagem convectiva de abacaxi pérola. 2012. P. 14. Tese (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2012.

SIMÕES et al. Farmacognosia: da planta ao medicamento. 3 ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS; Florianópolis: Editora da UFSC, p. 584, 2001.

TIMBERLAKE, C.F.; BRIDLE, P. *The anthocyanins*. In: HARBONE, J.B.; MABRY, T. J.; MABRY, H. *The Flavonoids*. 1 ed. London: Chapman & Hall Ltd., p.215, 1975.

TIMMERMANN, E.O., J. CHIRIFE, e IGLESIAS H.A. "Water Sorption Isotherms Of Foods And Foodstuffs: BET Or GAB Parameters?". *Journal of Food Engineering* 48.1, 2001: 19-31.

VAN DEN BERG, C.; BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. In: ROCKLAND, L. B.; STEWART, G. F. *Water Activity: Influences on Food Quality*. London, Academic Press Inc., 1981. p. 1-61.

VEIGAS, J. et al. "Chemical Nature, Stability And Bioefficacies Of Anthocyanins From Fruit Peel Of Syzygium Cumini Skeels". *Food Chemistry* 105.2, 2007: 619-627.

WU, S., LONG, C.; KENNELLY, E. J. Phytochemistry and health benefits of jaboticaba, an emerging fruit crop from Brazil. *Food Research International*, 54(1), 2013: 148–159.

ZEUTHEN PETER.; BOGH-SORENSEN LEIF. *Food Preservation Techniques*. 1st ed. Cambridge England: Woodhead Pub., 2005.

https://www.google.com.br/search?client=firefox&biw=1440&bih=760&tbm=isch&sa=1&q=jaboticaba+portal+embrapa&oq=jaboticaba+portal+embrapa&gs_l=psy-ab.3...18605.22274.0.22801.0.0.0.0.0.0.0.0...0...1.1.64.psy-ab..0.0.0.rfgAMyH-BtE#imgsrc=e8MYgQJELopOjM:>. Consultado em julho de 2017.

SORPTION ISOTHERMS FROM *JABUTICABA*, *JAMBO* AND *JAMELÃO* PEEL FLOURS USING DYNAMIC AND STATIC METHODS

R. I. Nogueira¹, C. Y. Takeiti², S. Pacheco³, M. C. P. A. Santiago⁴, R.L.O. Godoy⁵, R. S. Silva⁶, S. P. Freitas⁷

^{1,2,3,4,5} Embrapa Agroindústria de Alimentos, Rio de Janeiro, Brazil
^{6,7} Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazil
E-mail of the corresponding author: regina.nogueira@embrapa.br

Abstract:

Red flours from *jabuticaba*, *jambo* and *jamelão* peels were obtained by dehydration in a convective air oven followed by knife-hammer milling. The moisture sorption isotherms of these flours were evaluated at 25 ± 1 °C, using dynamic vapor sorption and static gravimetric methods. The experimental data was fitted by the Guggenheim-Andersen-de Boer (GAB) model. Powder physical properties, including particle size distribution, the bulk density and anthocyanins concentration was measured to interpreting and comparing the sorption isotherms curves. Regardless of the applied method, all sorption curves showed sigmoidal characteristics, but the moisture content at equilibrium differed significantly for water activity between 0.2 and 0.8. The equilibrium moisture for *jabuticaba* peel flour was lower as compared to *jambo* and *jamelão* peel flours, for the same water activity, probably due to the small proportion of polar site in *jabuticaba* peels. Furthermore, the peel composition and cellular structure affect water diffusion and mechanical resistance with respect to compression, impact, attrition and cutting during grinding operations.

Keywords: Brazilian fruits, GAB model, natural colorant

Introduction

Brazil has a large number of low-exploited native fruits, which present potential interest to the agroindustry concerning specially to use as natural colorant. The incorporation of alternative fruits into industrialized products will contribute to increase the availability of functional nutrients in these products. *Jabuticaba* (*Myrciaria jabuticaba*), *jambo* (*Syzygium malaccense*) and *jamelão* (*Syzygium cumini*) are native purple berries of Brazil belonging to *Myrtaceae* family, considered sources of anthocyanins, which not only present antioxidant functionality but also can attribute color to food ingredients [1,2]. These fruits have seasonal occurrence requiring unit operations such as grinding and drying to preserve their constituents in powder form. Drying and grinding conditions during processing greatly influence the quality attributes of biological materials, leads to not only nutritional changes but also physical, textural, sensorial and functional alterations [3]. Hot air drying is the most widely technique used nevertheless, promote significant reduction in food quality mainly color, textural, microstructure and rehydration capacity. In contrast, polyphenols content increase and antioxidant capacity can enhance in air-dried fruits and vegetables [3], depending on the substrate nature and moisture content reduction. Milling or grinding process is another traditional unit operation widely used in the food industry in order to obtain size reduction of solid particles submitted to external mechanical forces. Conventional grinding devices comprehend knives, ball, hammer, pin, disc mill or a combination of these parts. Depends on the nature of material (starchy, fibrous, protein) and type of equipment, different powder characteristics will be achieve in terms of size, geometry shape, density, composition and homogeneity of functional properties that could have an impact on bioavailability of phytochemicals dispersed into food matrix.

Carotenoids and anthocyanins are accepted as natural colorants for security use as food additive. In recent years, many researches have interested in pursuing novel sources of anthocyanins in fruits, flowers, grains, leaves and agro-industry by-products [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Anthocyanins are considered flavonoids differing in number of hydroxyl and/or methoxygroups present, in which types, numbers, and sites of attached sugars (glucose, galactose, arabinose, xylose, and di- and trisaccharides in combination with these sugars) can alter in the molecule [11]. These pigments are relatively unstable, except under acidic conditions and degradation occurs not only during extraction from plant tissue but also during processing and storage of products. Major factors that govern anthocyanins degradation are pH, temperature, and oxygen concentration. Assuredly, these factors compete during drying processing and the extension of degradation depends on temperature, moisture content and exposure time.

There are little information relating anthocyanin stability and water activity (a_w), and the highest stability was found at a_w range of 0.63 to 0.79 [11]. *Rhoeo spathacea* leaf extract exhibited exceptional anthocyanin stability among pH values up to 7.0, and was an effective food colorant in both the solid (jelly) and liquid (barley water) model foods used [9].

Food stability is often related to a_w , which has been used as a common measure of stability of low and intermediate moisture foods at different storage conditions [12]. Indeed, relative rates of various deteriorative changes mainly governed by diffusivity and molecular mobility are greatly affected in the vicinity of a critical a_w contributing to physicochemical changes in foods such as mechanical changes, crystallization, enzymatic activity, release of encapsulated flavors and lipids, and color losses. These rates may vary significantly as a function of temperature and food composition that have direct impact on the reaction kinetics and the physical state of food materials.

Water is the most important non-nutrient component and plasticizer of food solids and knowledge of its interaction in the food matrix is important to predict the physical state of food product storage, transportation and packaging under different conditions. The dynamic vapour sorption (DVS) apparatus provides automated and accurate measurements of gravimetric moisture uptake in solid materials using static environment control and ultra-sensitive recording microbalance [13], and there is a lack of studies using this automatic method for food powders. In the scientific literature, a few studies cited using DVS method are concerning about dairy and cereal powder products [14, 15, 16, 17] and the aim of this work was to compare the moisture sorption isotherms of *jabuticaba*, *jambo* and *jamelão* peel flour using DVS method for comparison with conventional static gravimetric method considering their physical features.

Material and Methods

The mature fruit peels of *jabuticaba*, *jambo* and *jamelão* were dehydrated in a cabin dryer [18] at 60 °C and air velocity of 1 m.s⁻¹ for 22 hours. The dehydrated material was ground in LM 3100 hammer mill (Perten, Hägersten, Sweden) resulting in small particle sizes. The flours was immediately packed in metallized PET, vacuum sealed and stored in a low relative humidity at 25 °C.

The moisture content (X_w , in % dry basis) was determined using a ThermoGravimetric Analyzer (TGA) at 100 ° C under nitrogen flow until constant weight. [19].

Particle size distribution was measured using SDC S3500 laser diffraction particle size analyzer (Microtrac, Montgomeryville, USA). Peel fruit flours were dispersed in isopropyl alcohol and added into the circulating bath stirring in triplicate. Particle sizes

were expressed in terms of the mean particle size of $D_{4,3}$ (volume or mass moment mean) and the analysis of the results was performed with a *Flex* software, version 11.0.0.3 (Microtrac, Montgomeryville, USA).

True density, ρ_{true} , of the peel fruit flours was determined by an automatic gas pycnometer (mod. *AccuPyc II 1340*, *Micromeritics*, USA), with samples previously dried in a vacuum oven at 70°C and 30 mm Hg for 48 hours. The bulk density of flours, ρ_{bulk} , was obtained gravimetrically, weighing a powder sample poured into a 25 mL graduated cylinder at 20 °C under defined standard conditions.

Dissolution times (DT) of peel fruit flours were performed according to [20]. It corresponds to the time necessary for the complete dissolution of 1g of the powder in 100 mL of distilled water in a 250 mL recipient, under a defined level of agitation at 25°C. A stirring plate with the magnetic stirring level at position 5 was used (model 1179, Lab-Line Instruments, Melrose Park, USA).

Sorption isotherms were obtained by conventional static method. Triplicate samples of about 1 g of peel flour were submitted apart to water activity of surrounding air ranging from 0.09 to 1, using saturated salt solutions (LiCl, MgCl₂, K₂CO₃, NaCl, BaCl₂ and pure H₂O) in desiccators maintained at 25 °C until constant weight (approximately seven days). The experimental data was fitted by GAB model [21]. In case of DVS method, approximately 8 mg of flour were submitted to Q5000 SA Vapour Sorption Analyzer (TA Instruments, New Castle, USA) at 25 °C and relative air humidity ranging from 0 to 98% at steps of 10% RH. Briefly, each sample was pre-equilibrated at 60 °C until 0% RH in a continuous flow of dry air during 100 min before runs started. Then, changes in mass were recorded by the microbalance after 400 min at each step of % RH and equilibrium moisture content (EMC) at each a_w was determined. The experimental data was fitted by GAB model using *Advantage*TM software, version 5.1 (TA Instruments, New Castle, USA).

Anthocyanins analysis was conducted by extracting 0.1 g of each fruit peel powder with 10 mL of methanol/formic acid solution (90:10 v/v) in an ultrasonic bath with subsequent centrifugation until discoloration of the solution [22]. Then, 400 µL of the extract was dried and diluted with 200 µL of 5 % formic acid solution in water: methanol (90:10 v/v). Chromatographic analyses were performed in a WatersTM Alliance 2695 system, using a photodiode array detector, with a ThermoTM Scientific C₁₈ BDS (100 mm × 4.6 mm; 2.4 µm) column, a flow of 1.0 mL min⁻¹, column temperature of 40 °C, injection volume of 20 µL and using a gradient elution method with acetonitrile and formic acid [23]. The quantification of the main anthocyanins was performed by external standardization.

Results and discussion

The moisture content (X_w) of peel fruit flours varied from 7.88 % to 12.63 % (Table 1) and the moisture content reflect the drying conditions (mainly outlet air temperature). The $D_{4,3}$ values were 109, 147 and 235 µm, respectively for *jabuticaba*, *jamelão* and *jambo* peel flours and these observations are in accordance with the density features, i.e., particles that showed the lowest $D_{4,3}$, presented the highest density measurements, as expected. Differences in cellular structure among these peels affect mechanical resistance with respect to compression, impact, attrition and cutting during grinding operations [3]. $DT_{25^\circ C}$ values did not show any tendency relating to particle size and densities values, and the differences could be attributed to composition characteristics. *Jamelão* peel flour presented the lowest $DT_{25^\circ C}$ and revealed the highest content of total carbohydrates (data not shown).

Table 1 - Physicochemical properties of peel fruit flours.

Peel Fruit Flour	$D_{[4,3]}$ (μm)	X_w (%)	ρ_{true} (g/mL)	ρ_{bulk} (g/mL)	$DT_{25^\circ\text{C}}$ (s)
Jambo	235.7±13.6	7.88±0.02	1.4764±0.0026	0.4188±0.0052	24.33±1.53
Jamelão	147.5±6.5	11,09±0.10	1.5119±0.0007	0.4432±0.0035	17.67±1.53
Jabuticaba	109.8±2.1	12.63±0.19	1.5417±0.0013	0.5014±0.0026	23.00±2.00

Mean particle size ($D_{4,3}$); moisture content (X_w); true density (ρ_{true}); bulk density (ρ_{bulk}); dissolution times (DT)

Figure 1 shows the curves and parameters fitted by GAB model. According to the results, the equilibrium moisture recorded by conventional static method was higher as compared with DVS method for water activity ranging from 0.2 to 0.8. In this case, the underestimated values for equilibrium moisture are probably due to the smaller contact time [24]. Moisture adsorption by food powder is a diffusive transport and, consequently, is a time dependent phenomena. Correlating $D_{4,3}$ values, monolayer moisture (X_m) and equilibrium moisture content (EMC), it can be concluded that *jabuticaba* peel flour though exhibit smaller particle sizes, presented smaller proportion of polar sites as compared with *jamelão* e *jambo* peel flours.

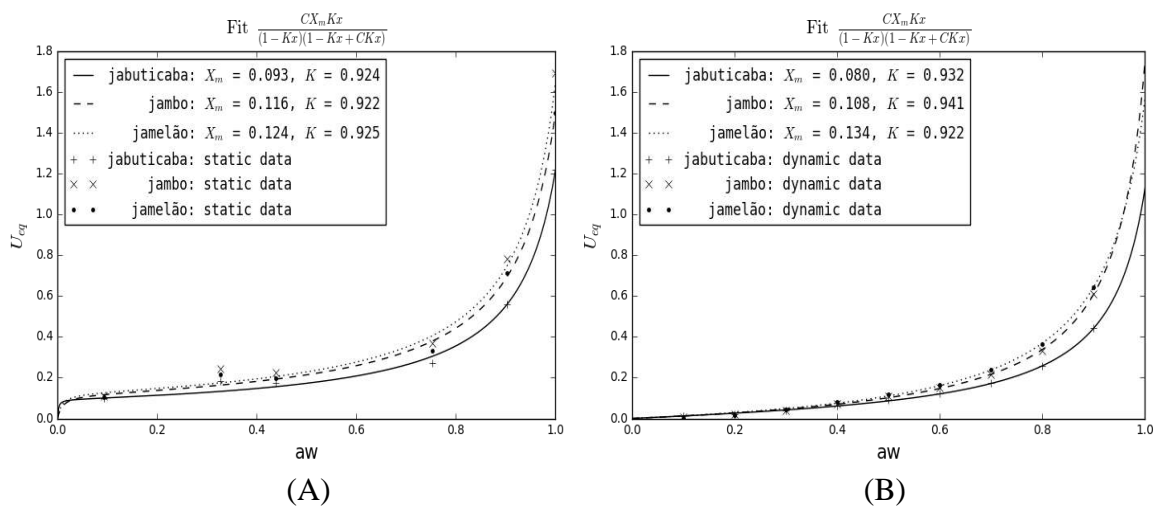


Fig.1. Sorption isotherms of *jabuticaba*, *jambo* and *jamelão* flour peel at 25 °C: (A) Conventional static method and (B) DVS method.

Considering that the monolayer water content (X_m) gives information about the minimum water content which is related with food stability, all flours presented low values of this parameter and then we can assume that the products have good conditions for applications in different food formulations. *Jabuticaba*, *jambo* and *jamelão* peel flours presented a high concentration of anthocyanins with different monomeric compositions (Table 2), which are natural substances considered as potential antioxidants. The attractive powder coloration makes it possible to use them as a natural dye in foods with a pH below 4.4. Regarding the anthocyanins stability, it was observed that at the end of a period of 4 months at room temperature (25 °C) using aluminium and polyethylene packages, fruit peel flours still presented a high content of these substances (data not shown).

Table 2 – Total and monomeric anthocyanins concentration in *jamelão*, *jambo* and *jabuticaba* peel flours.

Monomeric anthocyanins	(mg/100g of peel flour)		
	<i>Jamelão</i>	<i>Jambo</i>	<i>Jabuticaba</i>
Delphinidin-3,5- <i>O</i> -diglucoside	200.3	x	x
Cyanidin-3,5- <i>O</i> -diglucoside	11.2	144.7	x
Petunidin-3,5- <i>O</i> -diglucoside	208.3	x	x
Malvidin-3,5- <i>O</i> -diglucoside	149.5	x	x
Cyanidin-3- <i>O</i> -glucoside	x	11.4	789.5
Delphinidin-3- <i>O</i> -glucoside	x	x	13.4
Total anthocyanins	575.2	156.0	802.9

Conclusions

Regardless of the applied experimental method, all sorption curves show sigmoidal characteristics, but moisture sorption at equilibrium differs significantly for water activity between 0.2 and 0.8. Considering the sorption parameters, smaller volume mean diameter and smaller proportion of polar sites was estimated for *jabuticaba* peel flour.

The peel composition and cellular structure affect water diffusion, mechanical resistance with respect to compression, impact, attrition and cutting during grinding operations.

Acknowledgements

Embrapa Agroindústria de Alimentos, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ/TPQB), FAPERJ (process n^o E-26/112.069/2012), and CNPq (process n^o 477458/2012-2).

References

- [1] ALMEIDA, P. L.; LIMA, S. N.; COSTA, L. L.; OLIVEIRA, C.C.; DAMASCENO, K.A; SANTOS, B. A.; CAMPAGNOL, P. C. B. Effect of jabuticaba peel extract on lipid oxidation, microbial stability and sensory properties of Bologna-type sausages during refrigerated storage. *Meat Science*, v. 110, p. 9–14, 2015.
- [2] BALDIN, J. C.; MICHELIN, E. C.; POLIZER, Y. J.; RODRIGUES, I.; GODOY, S.H.S; FREGONESI, R.P.; PIRES, M.A.; CARVALHO, L.T.; FÁVARO-TRINDADE, C.S.; LIMA, C.G.; FERNANDES, A.M.; TRINDADE, M. A. Microencapsulated jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) extract added to fresh sausage as natural dye with antioxidant and antimicrobial activity. *Meat Science*, v. 118, p. 15–21, 2016.
- [3] KARAM, M.C.; PETIT, J.; ZIMMER, D.; DJANTOU, E.B.; SCHER, J. Effects of drying and grinding in production of fruit and vegetable powders: A review. *Journal of Food Engineering*, v. 188, p. 32-49, 2016.
- [4] ARICI, M.; KARASU, S.; BASLAR, M.; TOKER, O. S.; SAGDIC, O.; KARAAGACLI, M. Tulip petal as a novel natural food colorant source: Extraction optimization and stability studies. *Industrial Crops and Products*, v. 91, p. 215–222, 2016.
- [5] MARTINS, N.; RORIZ, C.L.; MORALES, P.; BARROS, L.; FERREIRA, I.C.F.R. Food colorants: Challenges, opportunities and current desires of agroindustries to ensure consumer expectations and regulatory practices. *Trends in Food Science & Technology*, v. 52, p. 1-15, 2016.
- [6] MICHALSKA, A.; WOJDYŁO, A.; LECH, K.; ŁYSIAK, G.; FIGIEL, A. Effect of different drying techniques on physical properties, total polyphenols and antioxidant capacity of blackcurrant pomace powders. *LWT - Food Science and Technology*, v. 78, p. 114-121, 2017.
- [7] MOJICA, L.; BERHOW, M.; MEJIA, E. G. Black bean anthocyanin-rich extracts as food colorants: Physicochemical stability and antidiabetes potential. *Food Chemistry*, v. 229, p. 628–639, 2017.

- [8] SILVA, M. C.; SOUZA, V. B.; THOMAZINI, M.; SILVA, E. R.; SMANIOTTO, T.; CARVALHO, R. A.; GENOVESE, M.I.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Use of the jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) depulping residue to produce a natural pigment powder with functional properties. *LWT - Food Science and Technology*, v. 55, p. 203-209, 2014.
- [9] TAN, J.B.L.; LIM, Y. Y.; LEE, S. M. *Rhoeo spathacea* (Swartz) Stearn leaves, a potential natural food colorant. *Journal of Functional Foods*, v. 7, p. 443–451, 2014.
- [10] TICHA, M. B.; MEKSI, N.; ATTIA, H. E.; HADDAR, W.; GUESMI, A.; JANNET, H. B.; MHENNI, M.F. Ultrasonic extraction of *Parthenocissus quinquefolia* colorants: Extract identification by HPLC-MS analysis and cleaner application on the phytodyeing of natural fibres. *Dyes and Pigments*, v. 141, p. 103-111, 2017.
- [11] von ELBE, J.H.; SCHWARTZ, S. J. Colorants. In: FENNEMA, O. R. *Food chemistry*, 3rd. Edition, New York: Marcel Dekker, Inc., 1996. 1069p.
- [12] ROOS, Y.H. Phase Transitions in Foods. London: Academic Press Limited, 1995. 360p.
- [13] MURRIETA-PAZOS, I.; GAIANI, C.; GALET, L.; CALVET, R.; CUQ, B.; SCHER, J. Food powders: Surface and form characterization revisited. *Journal of Food Engineering*, v. 112, p. 1–21, 2012.
- [14] AMAGLIANI, L.; O'REGAN, J.; KELLY, A. L.; O'MAHONY, J. A. Physical and flow properties of rice protein powders. *Journal of Food Engineering*, v. 190, p. 1-9, 2016.
- [15] LIM, Y. M.; HOOBIN, P.; YING, D.Y.; BURGAR, I.; GOOLEY, P. R.; AUGUSTIN, M. A. Physical characterisation of high amylose maize starch and acylated high amylose maize starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 117, p. 279–285, 2015.
- [16] MURRIETA-PAZOS, I.; GAIANI, C.; GALET, L.; CUQ, B.; DESOBRY, S.; SCHER, J. Comparative study of particle structure evolution during water sorption: Skim and whole milk powders. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 87, p. 1–10, 2011.
- [17] SALAMEH, C.; SCHER, J.; PETIT, J.; GAIANI, C.; HOSRI, C.; BANON, S. Physico-chemical and rheological properties of Lebanese kishk powder, a dried fermented milk-cereal mixture. *Powder Technology*, v. 292, p. 307–313, 2016.
- [18] NOGUEIRA, R. I.; CORNEJO, F. E. P.; WILBERG, V. C. Manual para Construção de um Desidratador de Produtos Agroindustriais. Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2015. 24 p.; 21 (Documentos / Embrapa Agroindústria de Alimentos, ISSN 1516-8247; 121).
- [19] EWING, G. W. Thermometric methods. In: _____. *Instrumental methods of chemical analysis*. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1985. Ch. 23. (Chemistry Series).
- [20] OMOBUWAJO, T.O.; BUSARI, O.T.; OSEMWEGIE, A.A. Thermal agglomeration of chocolate drink powder. *Journal of Food Engineering*, v. 46, p. 73-81, 2000.
- [21] LEWICKI, P. P. The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *International Journal of Food Science & Technology*, v. 32, p.553–557, 1997.
- [22] BRITO E.S.; ARAUJO M.C.P.; ALVES R.E.; CARKEET C.; CLEVIDENCE B.A.; NOVOTNY J.A. Anthocyanins present in selected tropical fruits: *Acerola*, *jambolão*, *jussara*, and *guajiru*. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 55, p. 9389–9394, 2007.
- [23] GOUVEA, A. C. M. S.; MELO, A.; SANTIAGO, M. C. P. de A.; PEIXOTO, F. M.; FREITAS, V.; GODOY, R. L. de O.; FERREIRA, I. M. P. L. V. O. Identification and quantification of anthocyanins in fruits from *Neomitrantes obscura* (DC.) N. Silveira an endemic specie from Brazil by comparison of chromatographic methodologies. *Food Chemistry*, v. 185, p. 277-283, 2015.
- [24] LAGO, C.C.; NORENA, C.P.Z. Thermodynamic analysis of sorption isotherms of dehydrated yacon (*Smallanthus sonchifolius*) bagasse. *Food Bioscience*, v.12, p. 26-33, 2015.

Figuras Complementares

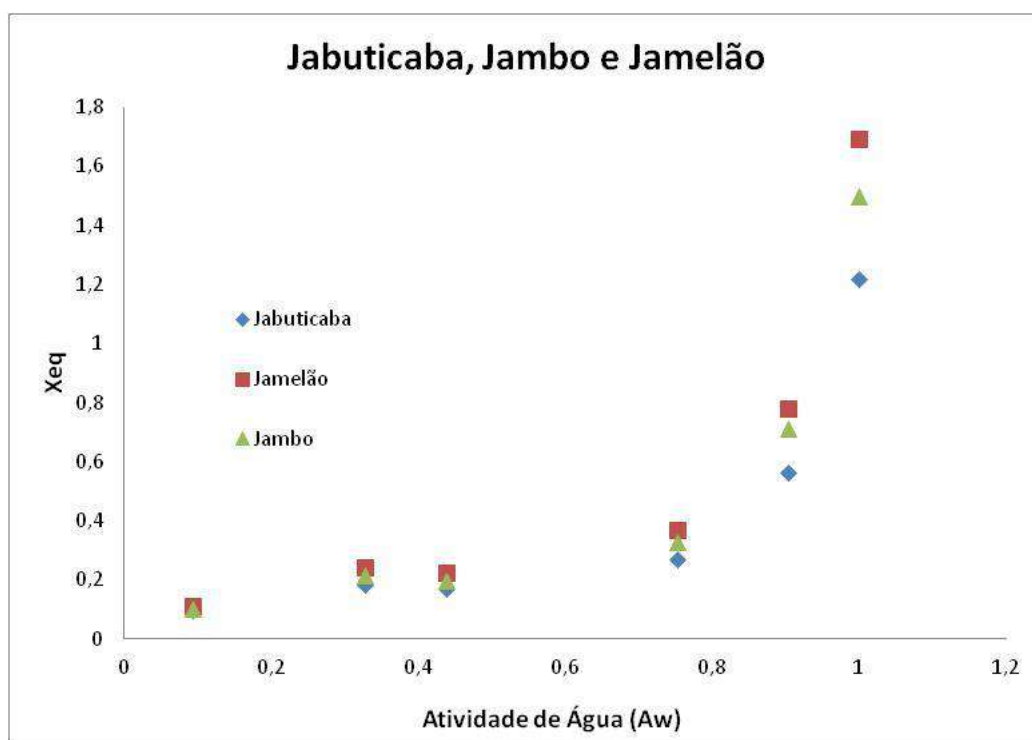


Figura B1. Isotermas de sorção das farinhas de jabuticaba, jamelão e jambo (pontos experimentais)



Figura B2. Crescimento de fungos em amostras de jabuticaba armazenadas a 25 °C em $a_a=1$



Figura B3. Crescimento de fungos em amostras de jambo, armazenadas a 25 °C em $a_a=1$



Figura B4. Crescimento de fungos em amostras de jamelão, armazenadas a 25 °C em $a_a=1$