

# HIGROSCOPICIDADE DE PÓ DE GOIABA LIOFILIZADA<sup>1</sup>

ROBERTO F. DE CARVALHO<sup>2</sup> e JOSÉ CAL-VIDAL<sup>3</sup>

**RESUMO** - O comportamento higroscópico de pó de goiaba (*Psidium guajava* L.) liofilizada foi estudado tomando por base a cinética de absorção d'água do produto, exposto a umidades relativas de 25%, 50%, 75% e 100%, e a temperaturas de 10°C, 25°C, 40°C e 55°C. A partir dos dados obtidos foram efetuados os cálculos do calor de adsorção e, por meio da equação de Caurie (1970), foi determinado o nível de umidade que confere ao produto máxima estabilidade.

Termos para indexação: cinética da absorção, umidade relativa, calor de adsorção, *Psidium guajava*.

## HYGROSCOPICITY OF FREEZE-DRIED GUAVA POWDER

**ABSTRACT** - The hygroscopic behavior of freeze-dried guava (*Psidium guajava* L.) powder was studied considering the kinetics of water sorption in several environmental conditions of relative humidity (25%, 50%, 75% and 100%) and temperature (10°C, 25°C, 40°C and 55°C). From the obtained data, the heat of adsorption was estimated and, by using the Caurie equation (1970), the optimal level of humidity for the maximum product stability was determined.

Index terms: kinetics of water sorption, relative humidity, heat of adsorption, *Psidium guajava*.

## INTRODUÇÃO

A água é um dos principais componentes da maioria dos produtos alimentícios e, mesmo nos alimentos desidratados com baixos teores deste componente, ela exerce grande influência nas características de estabilidade do produto.

O conhecimento do comportamento higroscópico de alimentos é de fundamental importância para estabelecer condições de desidratação, acondicionamento e armazenamento do produto (Labuza 1968, Berlin et al. 1970, Smith et al. 1981, Taylor 1970, Karel 1975). Entre os fatores que contribuem para o fenômeno de absorção d'água, merece destaque especial a própria natureza química do produto. Sabe-se que os alimentos ricos em açúcar têm maior poder de absorção d'água, devido à capacidade dos grupamentos hidroxílicos nele contidos de formarem pontes de hidrogênio com moléculas de água. Além disto, a porosidade do alimento influencia seu potencial higroscópico, característica muito manifesta em produtos liofilizados, notadamente quando a mesma é comparada com a que se observa em produtos desidratados por outros processos (Saravacos 1967).

O comportamento higroscópico de alimentos desidratados pode ser melhor estudado lançando-se mão das chamadas isotermas, as quais relacionam a umidade de equilíbrio de um dado material com a pressão de vapor ou atividade d'água a que o mesmo é exposto, a uma dada temperatura mantida constante. A atividade d'água pode ser definida como sendo:

$$a_w = p/p_o = UR/100 \quad (1)$$

onde,  $a_w$  = atividade d'água (adimensional)

$p$  = pressão de vapor d'água sobre a superfície do alimento (mm Hg)

$p_o$  = pressão de vapor da água pura à mesma temperatura (mm Hg)

UR = umidade relativa de equilíbrio (%)

A validade das curvas isotérmicas em estudos de absorção de alimentos é reconhecida por diversos autores (Pruthi et al. 1959, Salwin 1963, Labuza 1968, Varshney & Ojha 1977, Mazza & Le Maguer 1978), dentre outros.

A temperatura de modo geral se relaciona com a quantidade de água absorvida de forma inversa, isto é, um aumento na temperatura provoca uma diminuição na quantidade d'água absorvida. Isto ocorre, conforme Makower & Dehority (1943), em virtude de mudanças físicas e químicas que têm lugar no produto pela elevação da temperatura.

<sup>1</sup> Aceito para publicação em 31 de dezembro de 1984.

<sup>2</sup> Eng. - Químico, M.Sc., Dep. de Ciência dos Alimentos (ESAL), CEP 37200 Lavras, MG.

<sup>3</sup> Eng. - Químico, M.Sc., Dr. Eng., Dep. de Ciência dos Alimentos (ESAL).

ra. Ainda segundo Labuza (1968), o fenômeno de absorção d'água obedece à equação de Clausius-Clapeyron de acordo com a expressão:

$$\ln a_w = \frac{-\Delta H_a}{R} (1/T) \quad (2)$$

sendo,  $H_a$  = calor de adsorção (cal K/mol)  
 $R$  = constante dos gases (1,98 cal/gmol)  
 $T$  = temperatura absoluta (K)

Pela equação (2) nota-se que existe uma relação linear entre o  $\ln a_w$  e o inverso da temperatura absoluta, fenômeno evidenciado por diversos pesquisadores (Smith et al. 1981, Berlin et al. 1970, Gois 1981, Gois & Cal-Vidal 1981). De tal realidade, é possível estimar o valor do calor de adsorção, equivalente ao coeficiente angular da reta.

De acordo com Berg & Bruin (1981) a água presente em alimentos pode ser classificada nos níveis seguintes:

- nível 1: Constituído por uma região mono molecular, onde a água se encontra adsorvida diretamente aos grupos polares ativos do material sólido.
- nível 2: Constituído por moléculas d'água absorvidas sobre as que constituem a monocamada (ou suas circunvizinhanças).
- nível 3: Representado pela água livre condensada na estrutura porosa do alimento.

O nível 1, segundo Salwin (1963), é o responsável pelas características de estabilidade do produto, tendo em vista que a água da monocamada protege os sítios ativos de reações com o oxigênio, dificultando a interação deste com o substrato oxidável, ou reduzindo interações entre grupos polares adjacentes, com reconhecidas propriedades hidrofílicas.

Entre outros modelos, capazes de expressar o estado de água em alimentos e estabelecer o valor da monocamada, destaca-se o de Caurie (1970), aplicável a alimentos contendo açúcar, ou não, e gordura. Este modelo é definido pela seguinte equação:

$$\ln C = \frac{1}{0,045 M} a_w \ln r \quad (3)$$

sendo,  $C$  = concentração (g sólidos/g água)  
 $M$  = valor da monocamada (% base seca)  
 $r$  = constante, característica do absorvente

Diante do exposto, apresentamos o seguinte trabalho, que tem como objetivo o estudo do comportamento higroscópico do pó de goiaba liofilizada, mediante a análise das isotermas de absorção a diversas temperaturas e onde é feita a aplicação do Modelo de Caurie aos resultados obtidos.

## MATERIAL E MÉTODOS

Os frutos de goiaba (*Psidium guajava*, L.) vermelha e madura foram adquiridos em fonte comercial e, após seu descascamento e descaroçamento, a polpa foi batida em liquidificador para obtenção do purê. Este era a seguir congelado em banho de gelo seco e álcool etílico (-72°C) durante aproximadamente três horas, para ser submetido à liofilização num liofilizador piloto Virtis (The Virtis Company, Inc., Gardiner, N.Y., USA) modelo 10-145MR-BA, por um período de 16 horas. Durante a liofilização, a temperatura de placa foi mantida constante e igual a aproximadamente 50°C, com uma pressão no interior da câmara de secagem variando entre 50 e 100  $\mu$ mHg. Após a liofilização, a goiaba desidratada era recolhida em sacos de plástico, os quais, após serem fechados termicamente permitiam a moagem do produto, mediante rolos compressores.

As isotermas de absorção foram obtidas conforme técnica descrita em outra publicação (Carvalho 1983).

A umidade absorvida na forma de monocamada foi determinada mediante a equação de Caurie (1970), já descrita, e o calor de adsorção  $H_a$  foi obtido pela construção de isosteres, que relacionam a temperatura com a atividade d'água a teores de umidade mantidos constantes (Cal-Vidal 1982b).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 mostra curvas de absorção d'água da goiaba liofilizada em pó, exposta a diversas umidades relativas, em quatro diferentes temperaturas. De modo geral, verifica-se uma diminuição da umidade de equilíbrio com o aumento da temperatura, para uma mesma UR (Umidade Relativa). Este fato é devido, provavelmente, ao aumento da energia cinética das moléculas de água com o aumento da temperatura, e a uma possível diminuição de sítios ativos necessários para que aquelas possam interagir com o substrato liofilizado. Esta hipótese

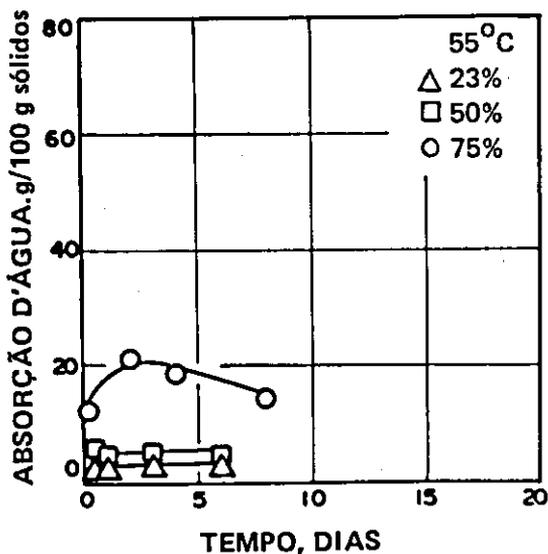
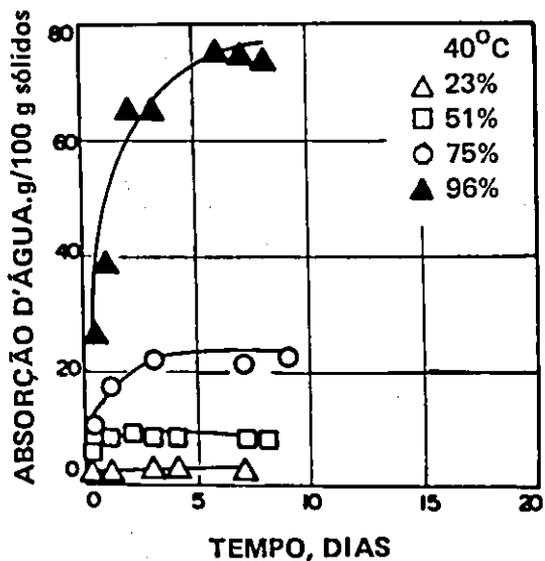
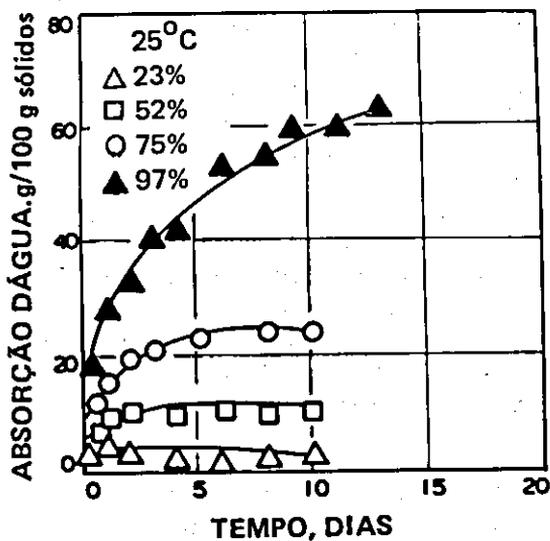
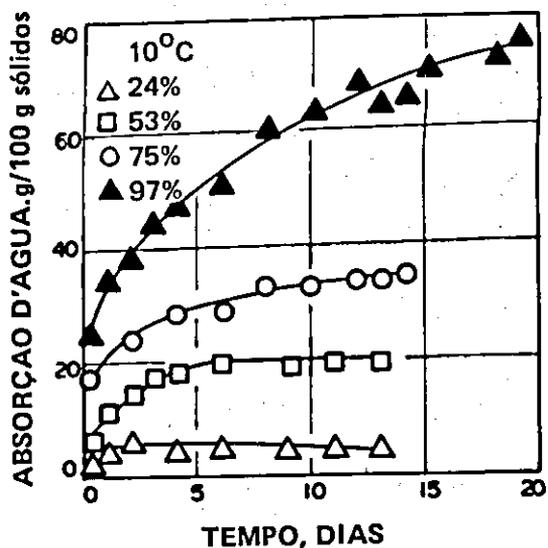


FIG. 1. Absorção d'água de pó de goiaba liofilizada exposta a diferentes níveis de umidade relativa a 10°C (A), 25°C (B), 40°C (C) e 55°C (D).

é corroborada em pesquisas realizadas por Iglesias & Chirife (1976). É verificada, também, uma diminuição no tempo de equilíbrio isotérmico, à medida em que se aumenta a temperatura ambiental. Em alguns casos - notadamente a 55°C e 75% UR - houve uma diminuição do teor d'água da amostra após ter atingido um valor máximo.

Este fenômeno, indicativo de uma dessorção de umidade, é devido a uma recristalização dos açúcares presentes no pó, a qual é acompanhada de uma liberação d'água. Este tipo de observação também foi documentado por outros autores (Hayakawa et al. 1978, Varshney & Ojha 1977, Cal-Vidal & Gois 1982, Lima & Cal-Vidal 1983 e Cal-Vidal 1982a).

A Fig. 2 representa as isotermas de absorção d'água da goiaba liofilizada em pó nas diversas temperaturas sob estudo. Aqui pode ser observada com maior nitidez a diminuição da higroscopicidade com o aumento da temperatura, ratificando resultados prévios (Lima 1981, Gois 1981).

A partir das isotermas de absorção a diferentes temperaturas, as isosteres apresentadas na Fig. 3

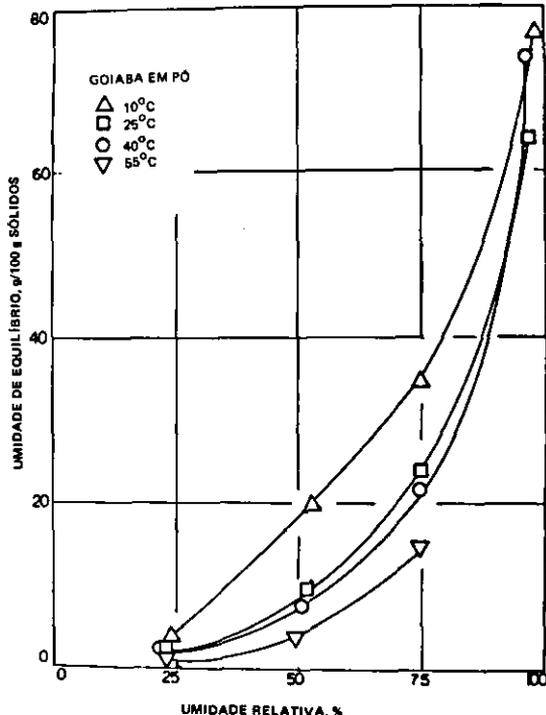


FIG. 2. Isotermas de absorção d'água de goiaba liofilizada em pó em diversas temperaturas.

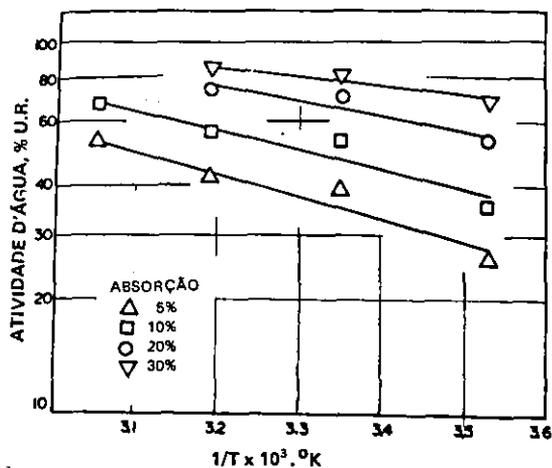


FIG. 3. Isosteres de absorção da goiaba liofilizada em pó para diversos níveis de teor d'água.

foram construídas. Para todos os níveis de teor d'água selecionados foi encontrada uma boa linearidade para a variação da atividade d'água (escala logarítmica) com o inverso da temperatura absoluta.

Na Fig. 4 comprova-se que, para teores de umidade de equilíbrio menores, obtêm-se calores de adsorção mais altos. Isto corrobora o fato de que quanto menor a quantidade d'água presente no alimento, mais difícil resulta sua retirada.

A Fig. 5 mostra as isotermas de Caurie nas diversas temperaturas. Pela linearidade obtida, conclui-se que a goiaba liofilizada em pó se encaixa perfeitamente neste modelo. A partir destas isotermas, o valor da monocamada pode ser calculado tomando por base o coeficiente linear em cada curva.

A 25°C o valor da monocamada foi igual a 4,4 g H<sub>2</sub>O/100 g sólidos, resultado comparável ao obtido por Caurie (1970) para cristais de laranja (4,01 g/100 g sólidos). Os demais resultados para a monocamada são mostrados na Tabela 1, dos quais conclui-se também que com o aumento da temperatura tem-se uma diminuição do teor d'água considerado ótimo para uma máxima estabilidade do produto. Isto, segundo Caurie (1971), acontece pelo fato de um aumento na temperatura provocar um aumento na temperatura do produto, permitindo a vaporização de uma parte das moléculas.

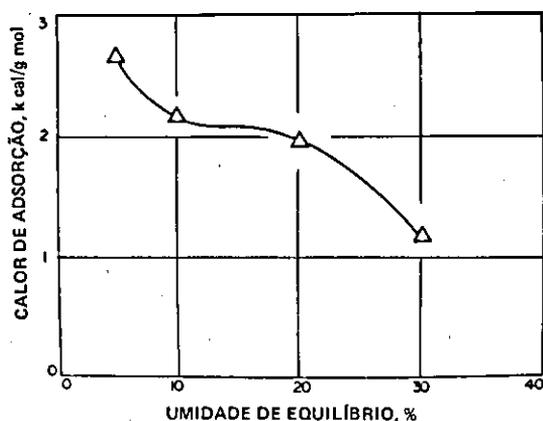


FIG. 4. Variação do calor de adsorção com a umidade de equilíbrio da goiaba liofilizada em pó.

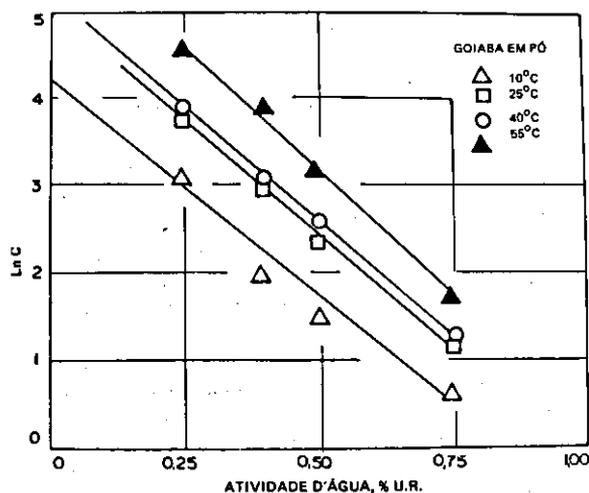


FIG. 5. Isothermas de Caurie em diversas temperaturas.

TABELA 1. Valores da monocamada (M) em diversas temperaturas.

| Temperatura (°C) | Valor M (g H <sub>2</sub> O/100 g sólidos) |
|------------------|--|
| 10               | 5,3  |
| 25               | 4,4  |
| 40               | 4,3  |
| 55               | 3,7  |

las d'água condensadas no alimento, aumentando assim a pressão parcial de vapor do ambiente. A redução da quantidade de umidade condensada causa um distúrbio no equilíbrio existente entre esta e as moléculas d'água na forma gasosa presentes no alimento. Um novo equilíbrio é então estabelecido, sob novas condições de menores quantidades d'água na forma gasosa, condensada e, conseqüentemente, no total de umidade.

CONCLUSÕES

1. Corroborando outros resultados da literatura obtidos com diferentes alimentos, a temperatura também exerceu, no presente estudo, uma significativa influência no sentido de o seu aumento diminuir a umidade de equilíbrio da goiaba liofilizada em pó.

2. Os resultados de absorção da goiaba liofilizada em pó seguem o comportamento isotérmico previsto pelo modelo de Caurie (1970), o que torna a equação proposta por aquele autor possível de ser aplicada em alimentos com a natureza físico-química e composição do tipo aqui estudado.

3. Conforme o objetivo proposto, os resultados apresentam dados de interesse para avaliar o comportamento higroscópico da goiaba em pó liofilizada e do modelo de Caurie testado e representativo do comportamento isotérmico encontrado, sendo possível estabelecer os valores da monocamada d'água para cada temperatura sob estudo, com vistas a uma máxima estabilidade do produto.

AGRADECIMENTOS

O autor Roberto Carvalho agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela Bolsa de Pós-Graduação concedida para a realização do projeto de Tese de Mestrado, parte da qual é apresentada neste trabalho.

REFERÊNCIAS

BERG, C. van den & BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems. In: ROCKLAND, L.B. & STEWART, G.F., eds. Water activity influences on food quality. New York, Academic Press, 1981. p.1-61.

- BERLIN, E.; ANDERSON, B.A. & PALLANSCH, M.S. Effect of temperature on water vapour sorption by dried milk powders. *J. Dairy Sci.*, 53(2):146-9, 1970.
- CAL-VIDAL, J. Comportamento higroscópico e poder autoaglomerante de suco de maracujá (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*) liofilizado. s.l., Escola Politécnica - USP, 1982a. 205p. Tese Doutorado.
- CAL-VIDAL, J. Potencial higroscópico como índice de estabilidade de grãos e cereais desidratados. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, 17(1):61-76, jan. 1982b.
- CAL-VIDAL, J. & GOIS, V.A. de. Kinetics of water sorption by freeze-dried papaya. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON DRYING, 3., Birmingham, Inglaterra, 1982. Proceedings... Birmingham, J.C. Ashworth, 1982. p.219-31.
- CARVALHO, R.F. de. Higroscopicidade e autoaglomeração (caking) de pós liofilizados de goiaba (*Psidium guajava* L.) contendo agentes anti-caking. s.l., ESAL, 1983. 156p. Tese Mestrado.
- CAURIE, M. A new equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydrated foods. *J. Food Technol.*, 5: 301-7, 1970.
- CAURIE, M. A single layer moisture absorption theory as a basis for the stability and availability of moisture in dehydrated foods. *J. Food Technol.*, 6: 193-201, 1971.
- GOIS, V.A. de. Comportamento higroscópico de mamão liofilizado com vista ao estabelecimento do seu potencial de "caking". s.l., ESAL, 1981. 114p. Tese Mestrado.
- GOIS, V.A. de & CAL-VIDAL, J. Termodinâmica da sorção e dessorção d'água do mamão liofilizado em pó e em grânulos. In: ENCONTRO NACIONAL DE SECAGEM, 3., Viçosa, MG, 1981. Anais... Viçosa, CENTREINAR, 1981.
- HAYAKAWA, K.; MATAS, J. & HWANG, M.P. Moisture sorption isotherms of coffee products. *J. Food Sci.*, 43:1026-7, 1978.
- IGLESIAS, H.A. & CHIRIFE, J. Isosteric heat of water vapour sorption on dehydrated foods. Part I: analysis of the differential heat curves. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 9:116-22, 1976.
- KAREL, M. Water activity and food preservation. In: FENNEMA, O.R., ed. Principles of food science physical principles of food preservation. New York, M. Dekker, 1975. v.4., 237-65.
- LABUZA, T.P. Sorption phenomena in foods. *Food Technol.*, 22(3):15-24, 1968.
- LIMA, A.W.O. Predição de vida de prateleira de banana liofilizada com base na análise da cinética de transferência de vapor d'água em filmes flexíveis. s.l., ESAL, 1981. 143p. Tese Mestrado.
- LIMA, A.W.O. & CAL-VIDAL, J. Hygroscopic behaviour of freeze-dried bananas. *J. Food Technol.*, 18:687-96, 1983.
- MAKOWER, B. & DEHORITY, G.L. Equilibrium moisture content of dehydrated vegetables. *Ind. Eng. Chem.*, 35:193-7, 1943.
- MAZZA, G. & LE MAGUER, M. Water sorption properties of yellow globe onion (*Allium cepa* L.). *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, 11(4):189-93, 1978.
- PRUTHI, J.S.; SINGH, I.J. & LAL, G. The equilibrium relative humidity of garlic powder. *J. Sci. Food Agric.*, 10(10):359-61, 1959.
- SALWIN, H. Moisture levels required for stability in dehydrated foods. *Food Technol.*, 17(9):1114-21, 1963.
- SARAVACOS, G.D. Effect of the drying method on water sorption of dehydrated apple and potato. *J. Food Sci.*, 32(1):81-9, 1967.
- SMITH, D.S.; MANNHEIM, C.H. & GILBERT, S.G. Water sorption isotherms of sucrose and glucose by inverse gas chromatography. *J. Food Sci.*, 46(4):1051-3, 1981.
- TAYLOR, A.A. Determination of moisture equilibria in dehydrated foods. *Food Technol.*, 24(12):74-80, 1970.
- VARSHNEY, N.N. & OJHA, T.P. Water vapour sorption properties of dried milk baby foods. *J. Dairy Res.*, 44(1):92-101, 1977.