

# CINÉTICA-DE-CAKING EM MAMÃO LIOFILIZADO DETERMINADA POR MICROSCOPIA ÓTICA<sup>1</sup>

ISRAEL CALORI<sup>2</sup>, TALES MARCIO OLIVEIRA GIAROLA<sup>3</sup> e JOSÉ CAL-VIDAL<sup>4</sup>

**RESUMO** - O objetivo do presente trabalho foi o de estudar a cinética-de-caking em mamão (*Carica papaya* L.) liofilizado tomando por base seu condicionamento em diversos ambientes de umidade relativa (31, 52 e 89%) e temperatura (10 e 25°C). A cinética-de-caking é estabelecida em fotomicrografias obtidas em microscópio ótico, a diversos intervalos de tempo. Os resultados mostraram a influência da temperatura e umidade relativa no grau de caking e a possibilidade da utilização de um método simples para sua análise em pós de alimentos liofilizados.

Termos para indexação: caking de frutas em pó, microestrutura de pós.

## CAKING KINETICS OF FREEZE-DRIED PAPAYA DETERMINED BY OPTICA MICROSCOPY

**ABSTRACT** - The caking kinetics of freeze-dried papaya (*Carica papaya* L.) was estimated based on the environmental conditions of relative humidity (31, 52 and 89%) and of temperature (10 and 25°C). The caking kinetics was established from photomicrographics obtained by an optical microscope used at different time intervals. The results showed the influence of temperature and relative humidity on the degree of caking and the possibility of utilizing a simple method for analysis of caking on freeze-dried fruit powders.

Index terms: fruit caking, microstructure of powders.

## INTRODUÇÃO

Frutas liofilizadas em pó formam um sistema de partículas de diversas formas e tamanhos, com certas características de fluidez. Estes sistemas apresentam, em sua maioria, alto teor de açúcares na forma amorfa, favorecendo, assim, uma rápida absorção d'água, e, em consequência, o surgimento da condição de caking (Lazar & Morgam, 1966). Há diversos trabalhos que buscam estudar este fenômeno e os problemas a ele relacionados (Cal-Vidal & Falcone, 1985, 1987; Schubert, 1987).

Vários fatores são responsáveis pelo grau ou tempo de caking, alguns referentes às condições ambientais de armazenamento, como: temperatura, umidade relativa, e força de compactação. Outros são inerentes às características próprias do produto, como: sua composição química, forma e tamanho das partículas, e teor de água. Estes fatores contribuem, com maior ou menor intensidade, para a formação de caking, e determinam, em certa medida, os mecanismos envolvidos neste fenômeno (Peleg & Mannheim, 1977). A cristalização de substâncias dissolvidas e a formação de pontes sólidas ou películas constituem os principais mecanismos envolvidos na promoção do estado de agregação das partículas de natureza alimentar ou não (Moreyra & Peleg, 1980). Há, ainda, outros mecanismos responsáveis por este fenômeno de agregação, mas não encontrados em pós alimentícios.

O presente trabalho tem por objetivo estudar a cinética-de-caking de pó de mamão liofilizado, com a utilização da microscopia ótica durante o processo de absorção de água.

<sup>1</sup> Aceito para publicação em 29 de julho de 1997.

<sup>2</sup> Eng. Alimentos, M.Sc., Dep de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras (UFLA), CEP 37200-000 Lavras, MG.

<sup>3</sup> Biólogo, Assist. de Pesquisa, Dep. de Ciência dos Alimentos, UFLA.

<sup>4</sup> Eng. Químico, Dr., Dep. de Ciência dos Alimentos, UFLA.

## MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foram adquiridos 5 kg de mamão (*Carica papaya* L.), de fonte comercial e em bom estado de maturação. Para obtenção do suco da fruta foi feito um corte longitudinal ao meio da fruta e retiradas as sementes e a casca. O material restante (polpa) foi triturado em liquidificador (Siemsem, Brusque, SC), e em seguida passado por uma peneira para a separação das fibras. O suco de mamão foi colocado em placas-de-petri de 12 cm de diâmetro, em uma camada de 1 cm, e a seguir, congelado em um freezer à temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$ . Em seguida, as amostras foram colocadas em nitrogênio líquido ( $-195,8^{\circ}\text{C}$ ), com o objetivo de conseguir total solidificação das mesmas e evitar o fenômeno de colapso estrutural no material liofilizado (Bellows & King, 1973).

As amostras assim congeladas foram levadas a um liofilizador modelo L4KR (Edwards B.O.C. do Brasil Ltda, São Paulo, SP), pelo tempo de 48 horas e pressão de  $8 \times 10^{-2}$  mBar.

Após a liofilização, as amostras foram colocadas em um dessecador contendo sílica gel, e deixadas à temperatura ambiente ( $20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ). Em seguida, foram trituradas em multiprocessador Braun (Frankfurt, Alemanha) por três minutos, em rotação máxima. O pó obtido foi colocado num conjunto de peneiras acopladas a um vibrador Produtest (São Paulo, SP), com sua regulagem de vibração em seu ponto máximo (10 na escala do dial), durante cinco minutos, sendo possível, assim, fazer a separação das partículas por diferença de tamanho. As partículas que passaram pela peneira-de-tyler 100 (0,140 mm de abertura) e ficaram retidas na peneira-de-tyler 200 (0,074 mm de abertura) foram selecionadas.

Após a obtenção do pó, este foi condicionado em dessecadores contendo soluções saturadas de diversos sais, de acordo com O'Brien (1948) e Rockland (1960), ou soluções de NaOH a diferentes concentrações, de acordo com Stokes & Robinson (1949), com as umidades relativas ambientais sendo reavaliadas mediante o uso do higrômetro Airguide modelo III (Airguide Instruments Company, Chicago, USA). Os dessecadores foram então colocados em duas estufas incubadoras Fanem (São Paulo, SP). As umidades relativas de condicionamento foram de 31, 52 e 89%, e as temperaturas, de 10 e  $25^{\circ}\text{C}$ , de tal modo a obter seis combinações, com duas repetições cada.

As análises de caking foram feitas a intervalos de tempo regulares, determinados de acordo com a umidade relativa e temperatura de condicionamento.

O grau de caking foi calculado pela medição do aglomerado formado, nos diferentes intervalos de tempo, em

todas as temperaturas e umidades relativas utilizadas, através de um paquímetro MAUb (Polônia). As fotomicrografias foram feitas a intervalos regulares de tempo em um microscópio Olympus CBA-K-213 (Micronal S/A, São Paulo, SP), com fotômetro EMM-7 e câmera Olympus PM-6 (Japão); foi utilizado filme branco/preto de 64 ASA da Fuji Film; para determinação do tamanho do aglomerado formado, aplicou-se uma fórmula de conversão de escala sobre os dados conseguidos nas medições com o paquímetro. Para se chegar a tal fórmula foi realizada uma seqüência de fotomicrografias de uma lâmina Milimetrada. Tais fotomicrografias foram reveladas com a mesma ampliação utilizada para as fotomicrografias dos grânulos observados. Pela regra de três simples, conseguiu-se que 1,5 mm na fotomicrografia representasse um tamanho real de 100  $\mu\text{m}$  no aglomerado formado.

O grau máximo de aglomeração, em tempos diferentes, propiciou grânulos de 13 mm na fotomicrografia o que corresponde a 650  $\mu\text{m}$  em tamanho real.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 mostra o grau de auto-aglomeração de mamão em pó liofilizado, exposto à umidade relativa de 31%, a duas temperaturas,  $10^{\circ}\text{C}$  (a) e  $25^{\circ}\text{C}$  (b). Em  $a_1$  e  $b_1$  podem ser vistos os pós aglomerados formados após um tempo de treze dias. Os aglomerados ultrapassaram 100  $\mu\text{m}$ , em média, de diâmetro, e a associação das partículas se fez de modo nitidamente irregular, tendo em vista a forma final observada.

Em  $a_2$  e  $b_2$  podem ser vistos os aglomerados obtidos após um tempo de 25 dias de condicionamento (armazenamento simulado). Verificou-se que a temperatura influenciou significativamente a velocidade de agregação das partículas de pó, tendo em vista que o grânulo formado em  $a_2$  foi o menor se comparado com  $b_2$ , cujo tamanho médio em diâmetro ultrapassou 650  $\mu\text{m}$ . No caso de  $a_2$  foi obtido um tamanho médio de 200  $\mu\text{m}$ , aproximadamente, para o diâmetro em consideração.

Na Fig. 2 se mostra o grau de aglomeração do mesmo pó, condicionado sob umidade relativa de 52% nas temperaturas de  $10^{\circ}\text{C}$  e  $25^{\circ}\text{C}$ . Em  $a_1$  e  $b_1$  são apresentados os aglomerados formados após um tempo de condicionamento de 24 horas, aproximadamente, com os aglomerados ultrapassando 100  $\mu\text{m}$  em seu diâmetro médio. Em  $a_2$  e  $b_2$  mostram-se aglomerados obtidos após um tempo de doze dias de

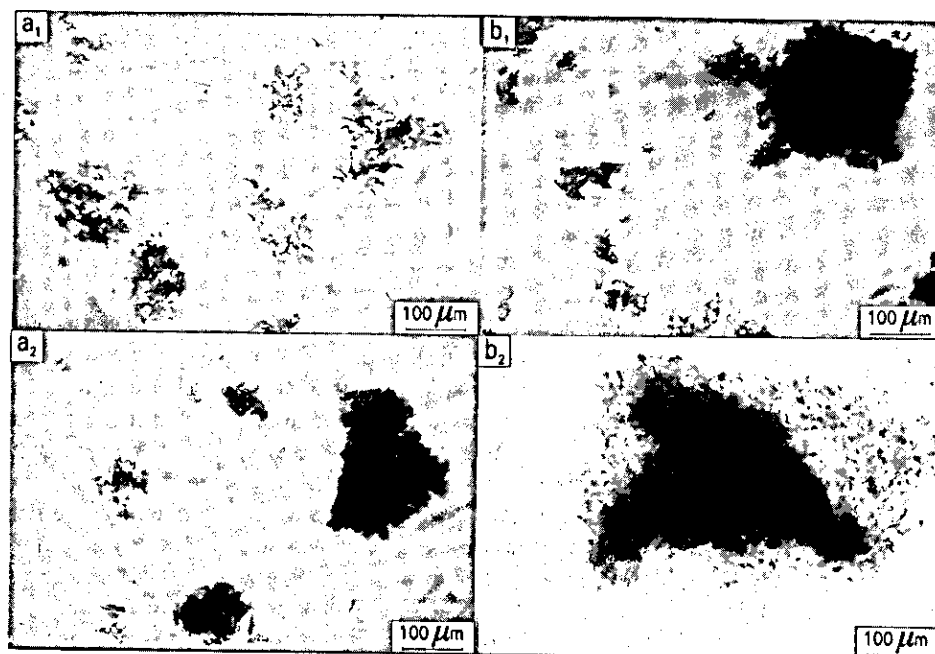


FIG. 1. Fotomicrografias mostrando o efeito da temperatura sobre o grau de auto-aglomeração de mamão liofilizado em pó, condicionado a 10°C (a<sub>1</sub> e a<sub>2</sub>) e 25°C (b<sub>1</sub> e b<sub>2</sub>) e umidade relativa de 31% durante 312 e 600 horas, respectivamente (1 e 2).

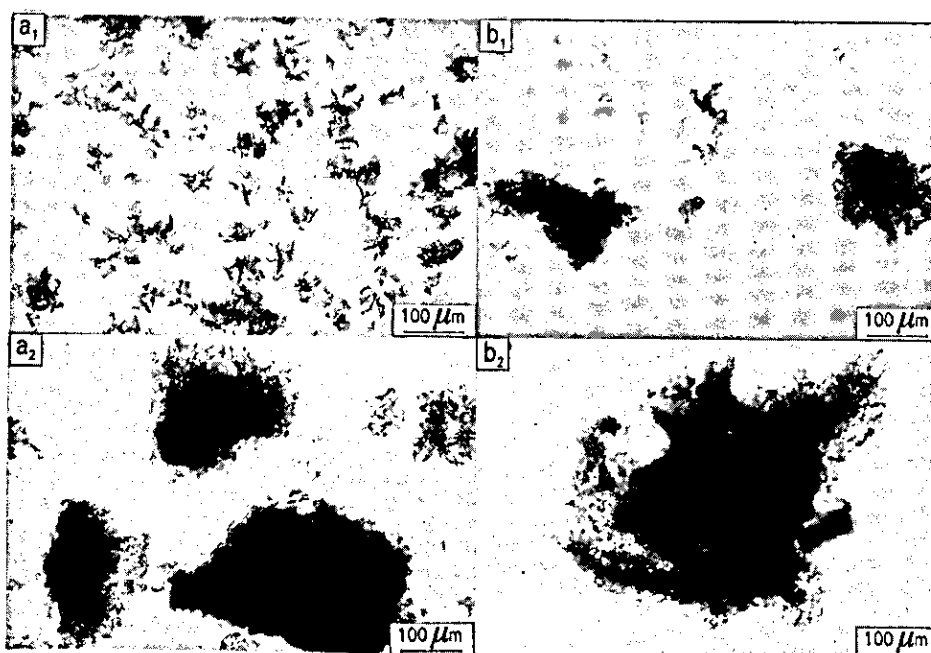


FIG. 2. Efeito da temperatura sobre o grau de auto-aglomeração de mamão liofilizado em pó, condicionado a 10°C (a<sub>1</sub> e a<sub>2</sub>) e 25°C (b<sub>1</sub> e b<sub>2</sub>) e umidade relativa de 52% durante 24 e 288 horas, respectivamente.

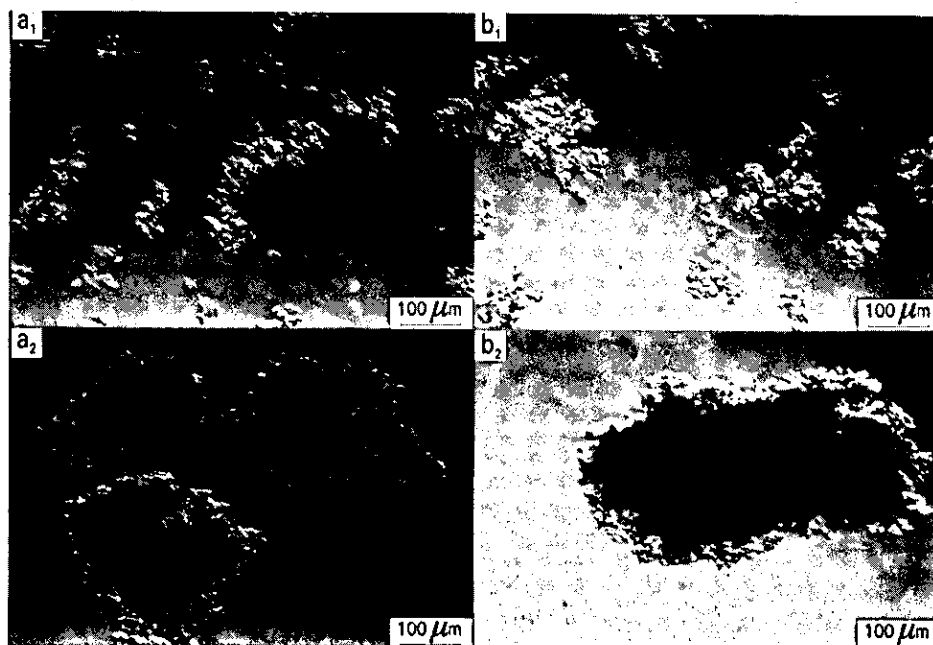
condicionamento, quando os mesmos, no tratamento  $b_2$ , ultrapassaram 600  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio.

Na Fig. 3 se mostra o grau de auto-aglomeração do pó condicionado sob uma umidade relativa de 89% nas mesmas temperaturas antes referidas. Em  $a_1$  e  $b_1$  são apresentados os aglomerados formados após um tempo de condicionamento de quatro horas. Nestes casos, os pós foram pouco expostos, tendo-se obtido 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro em média. Em  $a_2$  e  $b_2$  são mostrados aglomerados obtidos após um tempo de sete horas de condicionamento, tendo ultrapassado a média de 600  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

Nas Tabelas 1 e 2 é evidenciada a formação de caking, decorrente do tempo de armazenamento nas umidades relativas utilizadas, onde se nota que a amostra colocada na humidade de 31% e temperatura de 10°C comportou-se de forma mais satisfatória, não formando grânulos maiores que 200  $\mu\text{m}$ . Na temperatura de 25°C, verifica-se que, neste caso, o comportamento do pó ao formar o caking foi semelhante nas umidades de 31% e 52%. Verificou-se, ainda, que tanto a temperatura como a umidade relativa influenciaram significativamente a velocidade de agregação das partículas, bem como

o diâmetro do grânulo formado, como tem sido demonstrado por outros pesquisadores: Hayakawa et al. (1978), no que tange ao café solúvel; Varshney & Ojha (1977), em relação ao leite em pó; De Góis & Cal-Vidal (1984), em relação ao mamão liofilizado; Cal-Vidal (1982), Cal-Vidal & Falcone (1985), no tocante ao maracujá liofilizado, e Lima & Cal-Vidal (1988), no caso da banana liofilizada. Verificou-se, também, que o tempo gasto para que os grânulos dos tratamentos (a) e (b) aumentassem de 100 para 600  $\mu\text{m}$  foi proporcional nas umidades relativas de 31% e 52%, já que em ambas o tempo gasto para o aglomerado crescer nesta proporção foi de onze e doze dias, como pode ser visualizado nas Tabelas 1 e 2. Na umidade relativa de 89%, a absorção d'água e a auto-aglomeração se deram quase que imediatamente; e antes de oito horas de condicionamento, os grânulos com diâmetro maior que 600  $\mu\text{m}$  já haviam sido formados.

Verificou-se que o efeito da temperatura de condicionamento de 10°C só foi significativo na umidade de 31%, e não influenciou a cinética de absorção e a consequente formação do aglomerado nos demais condicionamentos.



**FIG. 3.** Efeito da temperatura sobre o grau de auto-aglomeração de mamão liofilizado em pó, condicionado a 10°C ( $a_1$  e  $a_2$ ) e 25°C ( $b_1$  e  $b_2$ ) e umidade relativa de 89% durante 4 e 7 horas respectivamente.

**TABELA 1.** Mudança do diâmetro do aglomerado ( $\mu\text{m}$ ) em decorrência da variação da umidade relativa (%) e do tempo, para a temperatura de  $10^\circ\text{C}$ .

Tempo	Umidade relativa (%)		
	31	52	89
4 h			100
8 h			600
16 h			
1 d		100	
3 d		150	
5 d		200	
7 d		320	
9 d		440	
11 d		520	
13 d	100	600	
15 d	200		
17 d	300		
19 d	400		
21 d	500		
23 d	600		
25 d	650		

**TABELA 2.** Mudança do diâmetro do aglomerado ( $\mu\text{m}$ ) em decorrência da variação de umidade relativa (%) e do tempo, para a temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

Tempo	Umidade relativa (%)		
	31	52	89
4 h			100
8 h			
16 h			650
1 d		100	
3 d		200	
5 d		300	
7 d		400	
9 d		500	
11 d		600	
13 d	100		
15 d			
17 d			
19 d	150		
21 d			
23 d			
25 d	200		

## CONCLUSÕES

1. A umidade relativa e temperatura influenciam o grau de caking de modo direto e proporcional.
2. É possível utilizar técnicas de microscopia ótica para avaliação de aglomeração de produtos de frutas liofilizadas em pó.

## REFERÊNCIAS

- BELLOWS, R.H.; KING, C.J. Product collapse during freeze drying of liquid foods. *AICHe Symposium Series*, California, v.69, n.132, p.33-41, 1973.
- CAL-VIDAL, J. Comportamento higroscópico e poder auto-aglomerante (caking) de suco de maracujá (*Passiflora edulis*, f. *flavicarpa*) liofilizado. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1982. 205p. Tese de Doutorado.
- CAL-VIDAL, J.; FALCONE, M. Processing conditions affecting the hygroscopic behavior of freeze-dried passion fruit juice. *Journal of Food Science*, v.50, n.5, p.1238-1241, 1253, 1985.
- CAL-VIDAL, J.; FALCONE, M. Auto-aglomeração de suco de maracujá liofilizado em pó. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.7, n.11, p.82-96, 1987.
- DE GÓIS, V.A.; CAL-VIDAL, J. Equilíbrio higroscópico do mamão (*Carica papaya*, L.) liofilizado em pó e em grânulos a diferentes temperaturas. *Ciência e Prática*, Lavras, v.8, n.2, p.99-108, 1984.
- HAYAKAWA, K.; MATAS, J.; HWANG, M.P. Moisture sorption isotherms of coffee products. *Journal of Food Science*, Chicago, v.43, n.3, p.1026-1027, May/June 1978.
- LAZAR, M.E.; MORGAN, A.I. Instant apple sauce. *Food Technology*, Chicago, v.20, n.4, p.179-181, Apr. 1966.
- LIMA, A.W.O.; CAL-VIDAL, J. Estimation of shelf life of film-packaged freeze-dried banana. *J. Stored Prod. Res.*, v. 24, n.2, p.73-78, 1988.
- MOREYRA, R.; PELEG, M. Compressive deformation patterns of selected food powders. *Journal of Food Science*, Chicago, v.45, n.4, p.864-868, 1980.

- O'BRIEN, F.E.M. The control of humidity by saturated solution. **Journal Science Instrumental**, New York, v.25, n.3, p.73-76, Mar. 1948.
- PELEG, M.; MANNHEIM, C.H. The mechanism of caking of powdered onion. **Journal of Food Processing and Preservation**, Westport, v.6, p.3-11, 1977.
- ROCKLAND, L.B. Saturated salt solution for static control of relative humidity between 5 and 40°C. **Analytical Chemistry**, Washington, v.32, n.10, p.1375-1376, 1960.
- SCHUBERT, H. Food particle technology. Part I: Properties of particles and particulate food systems. **Journal of Food Engineering**, England, v.6, p.1-32, 1987.
- STOKES, R.H.; ROBINSON, R.A. Standard solutions for humidity control at 25°C. **Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v.41, n.9, p.2013, 1949.
- VARSHNEY, N.N.; OJHA, T.P. Water vapor sorption properties of dried milk baby foods. **Journal of Dairy Research**, v.8, n.9, p.577-591, Oct. 1977.