

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

BÁRBARA CÁSSIA RODRIGHERO GÊNOVA

**ESTUDO DE TRANSIÇÃO VÍTREA EM POLPA DE ABACAXI
DESIDRATADA**

CAMPO MOURÃO

2022

BÁRBARA CÁSSIA RODRIGHERO GÊNOVA

**ESTUDO DE TRANSIÇÃO VÍTREA EM POLPA DE ABACAXI
DESIDRATADA**

Glass transition study in dehydrated pineapple pulp

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos do Curso de Bacharelado em Engenharia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Karla Silva

Coorientador: Prof.^a Dr.^a Aline Takaoka Alves
Baptista

CAMPO MOURÃO

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

BÁRBARA CÁSSIA RODRIGHERO GÊNOVA

**ESTUDO DE TRANSIÇÃO VÍTREA EM POLPA DE ABACAXI
DESIDRATADA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia de Alimentos do Curso
de Bacharelado em Engenharia de Alimentos da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Data de aprovação: 10/junho/2022

Karla Silva
Doutorado

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão

Aline Takaoka Alves Baptista
Doutorado

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão

Angela Maria Gozzo
Doutorado

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão

Bogdan Demczuk Junior
Doutorado

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão

**CAMPO MOURÃO
2022**

Dedico este trabalho ao meu avô (*in memoriam*), que infelizmente não pode estar presente neste momento tão importante da minha vida, e à todos que contribuíram de alguma forma para que esse dia acontecesse.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus pela vida, por ter permitido que eu tivesse saúde e determinação para não desanimar durante a realização deste trabalho e por permitir que meus objetivos fossem alcançados, ultrapassando todos os obstáculos encontrados ao longo dos meus anos de estudos.

De fato, não conseguirei nomear as inúmeras pessoas que fizeram parte dessa importante fase de minha vida, logo, peço desculpas aquelas que não estão presentes nesta página, mas estejam certas de que serei eternamente grata. Deste modo, gostaria de agradecer: Aos meus pais, Fátima e Luiz Antônio, por todo apoio de inúmeras formas e aos incentivos nos momentos difíceis e por compreenderem minha ausência enquanto me dedicava à faculdade.

Agradeço as minhas orientadoras Prof.^a Dr.^a Karla Silva e Prof.^a Dr.^a Aline Ta-kaoka Alves Baptista, pela sabedoria com que me guiaram nesta trajetória, desempenhando tal função com tamanha dedicação e amizade.

Aos meus amigos de vida, Ary, Tarcis, João Vinicius, Jéssica, Aline, Beatriz, Maria Emília, Maraísa, Lisa Naomi, por compartilharem comigo tantos momentos de descobertas e aprendizado e por todo o companheirismo ao longo deste percurso.

Agradeço à minha psicóloga Luciana Martins, por ser uma profissional maravilhosa, você foi de suma importância para que este dia chegasse! Meus agradecimentos à instituição de ensino UTFPR – Campus Campo Mourão, pelo ensino de qualidade ofertado, me tornando uma profissional capacitada.

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos da UTFPR - Campus Londrina, em especial à professora Lyssa, também ao Departamento de Engenharia de Materiais da UTFPR – Campus Londrina, em especial à professora Délia e ao doutorando Filippe, por auxiliarem na obtenção dos resultados deste estudo.

Agradeço também ao meu namorado Rafael, por ter me apoiado nos momentos de tensão e esgotamento, sempre me dando forças para seguir, e ter sido tão companheiro nesse momento.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização não somente desta pesquisa, mas em minha formação pessoal e profissional toda minha gratidão.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito, nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”
(Theodore Roosevelt)

RESUMO

A estabilidade de alimentos é um dos maiores desafios da indústria alimentícia, justamente pela complexidade estrutural de seus componentes. Analogamente à ciência de polímeros, a ciência de alimentos estuda a faixa de temperatura de transição vítrea, por inferência ao vidro, onde há baixa mobilidade molecular com consequente constância na organização matricial, indicando a melhor temperatura para processamento e/ou armazenamento dos produtos. Existem muitos métodos de conservação, e dentre os métodos físicos, a liofilização se destaca por garantir características essenciais nos alimentos, através da eliminação da água, o que aumenta a faixa de temperatura de transição vítrea do produto, garantindo a desejada estabilidade estrutural. Neste contexto, considerando o uso de ingrediente e estabilizante, o presente estudo realizou a liofilização de polpa de abacaxi, fazendo análises de calorimetria diferencial por varredura para determinação de faixas de temperatura de transição vítrea, e comparando com resultados de literaturas existentes. O estudo contemplou ainda análises de atividade de água, estabelecendo variações nos teores de umidade por 5 tempos de exposição à atmosfera saturada, variando de 0 a 60 minutos (intervalos de 15 minutos), e confrontando os valores obtidos de temperaturas de transição vítrea experimentais e teóricas. Os resultados apontaram que, concordando com a literatura, a água agiu como plastificante, havendo diminuído a temperatura de transição vítrea com o aumento da umidade e da atividade de água. Entretanto, observou-se aglomeração nas amostras com tempos de exposição à umidade a partir de 30 minutos, prejudicando a detecção da temperatura de transição vítrea.

Palavras-chave: transição vítrea; liofilização; estabilidade; atividade de água.

ABSTRACT

Food stability is one of the biggest challenges of the food industry, precisely because of the complex structure of its components. Analogously to polymer science, science of food studies the glass transition temperature range, by inference to glass, where there is low molecular mobility with consequent consistency in the matrix organization, indicating the best temperature for processing and/or storage of products. There are many conservation methods, and among the physical methods, lyophilization stands out for guaranteeing essential in food, through the functionality of water, which increases the range from product transition temperature to structural stability prediction. In this context, considering the use of ingredients and stabilizer, the present study carried out the freeze-drying of pineapple pulp, differential scanning calorimetry measurement techniques to determine glass transition temperature ranges, and compare with results of existent literatures. The still contemplated study of water activity, establishing variations in humidity theories for 5 times of exposure to the saturated atmosphere ranging from 0 to 60 minutes (15 minutes intervals), and compared with values obtaining experimental and theoretical glass transition temperatures. The results showed that, in agreement with the literature, the water acted as a plasticizer, decreasing the glass transition temperature with increasing moisture and water activity. However, agglomeration was observed in samples with times of exposure to moisture from 30 minutes, impairing the detection of the temperature of glass transition.

Keywords: glass transition; freeze drying; stability; water activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquematização do processo de liofilização: remoção de água a partir do congelamento em condições específicas de temperatura e pressão de vácuo	13
Figura 2 – Características da transição de um líquido para o estado vítreo. (a) coeficiente de expansão, (b) volume, (c) calor específico e (d) entalpia	19
Figura 3 – Calorimetria Diferencial por Varredura - Índio	21
Figura 4 – Calorimetria Diferencial por Varredura - Material semicristalino . . .	22
Figura 5 – Calorimetria Diferencial por Varredura - Material totalmente amorfo .	22

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Tendência de absorção de umidade da amostra teste	30
Gráfico 2 – Análise de Calorimetria Diferencial por Varredura - AMOSTRA E0	32
Gráfico 3 – Análise de Calorimetria Diferencial por Varredura - AMOSTRA E15	33
Gráfico 4 – Análise de Calorimetria Diferencial por Varredura - AMOSTRA E30	33
Gráfico 5 – Análise de Calorimetria Diferencial por Varredura - AMOSTRA E45	34
Gráfico 6 – Análise de Calorimetria Diferencial por Varredura - AMOSTRA E60	34
Gráfico 7 – Resultados obtidos: Tendência de TGs x aW	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Rendimento da polpa pré/pós concentração	29
Tabela 2 – Conteúdo de umidade das amostras	30
Tabela 3 – Análise estatística dos resultados de atividade de água entre as médias	31

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Objetivos	15
1.1.1	Objetivos Gerais	15
1.1.2	Objetivos Específicos	15
1.2	Justificativa	16
2	REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1	Estabilidade das matrizes alimentares	17
2.2	Trasição vítrea	18
2.3	Métodos de determinação da temperatura de transição vítrea	20
2.4	Exemplificação de termogramas clássicos para identificação das Tg's utilizando a metodologia DSC	21
2.5	Transição vítrea em matrizes alimentares	23
3	METODOLOGIA	26
3.1	Preparo da matriz alimentar	26
3.1.1	Concentração e Liofilização da polpa de abacaxi	26
3.2	Caracterização das amostras de abacaxi	26
3.2.1	Conteúdo de umidade	26
3.2.2	Sólidos secos totais	27
3.2.3	Temperatura de Transição vítrea	28
3.2.4	Atividade de Água (aW)	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1	Umidade	29
4.2	Atividade de Água (aW)	31
4.3	Transição Vítrea	31
5	CONCLUSÃO	38
	REFERÊNCIAS	39
	ANEXO A ESTUDOS REALIZADOS UTILIZANDO ALIMENTOS PARA AVALIAR FAIXAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA	46

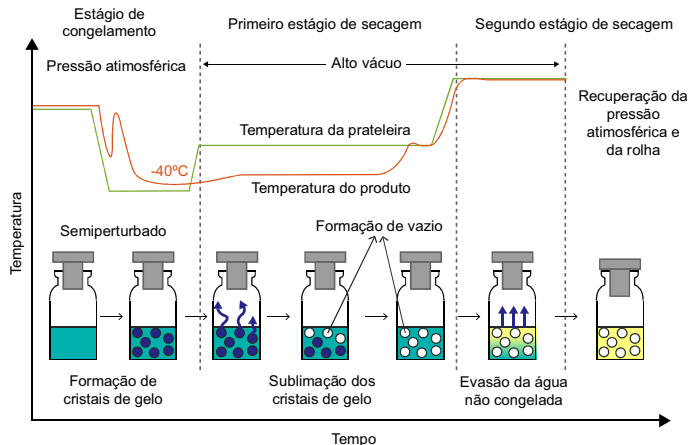
1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios da indústria de alimentos, desde os primórdios, consiste na manutenção da conservação dos alimentos, justamente por estes possuírem uma complexa composição (combinação entre carboidratos, lipídeos, proteínas, fibras e água), além de fatores extrínsecos, como o processamento e o acondicionamento, que podem representar barreiras no alcance da estabilidade do produto final (LEITE; MURR; PARK, 2005; MAHATO; ZHU; SUN, 2019). A integridade física dos alimentos está relacionada a uma série de fatores físico-químicos e texturais, que influenciam no comportamento da matriz alimentícia durante etapas de processamento e acondicionamento. Pelo exposto, a previsão da estabilidade estrutural torna-se relevante à avaliação das mudanças que podem ocorrer nos alimentos tanto durante o processamento como durante o período de armazenamento (ROOS, 1995).

Métodos de conservação de alimentos são efetivados basicamente por processos físicos e/ou químicos e/ou biológicos. Dentre os tratamentos físicos contemporâneos, destacam-se: 1) os tratamentos térmicos com frio (resfriamento e congelamento) ou calor (branqueamento, pasteurização, apertização e esterilização); 2) os tratamentos de desidratação, como secagem, salga e defumação (SILVA; DIAS, 2018).

O processo de desidratação dos alimentos normalmente é realizado por meio da evaporação da água livre, reduzindo o volume e alterando estruturas das matrizes dos alimentos (ROOS, 2010). Dentre os métodos de secagem existem inúmeras técnicas como secagem por ar quente, liofilização e pulverização. Liofilizar ganha destaque por ser um dos processos mais eficazes, considerando que garante a estabilidade e características essenciais dos alimentos, como: volatilização, desnaturação proteica, impedimento de reações químicas indesejadas, entre outras. A liofilização se caracteriza por uma sequência de três processos: congelamento, onde transformam-se soluções aquosas dos alimentos em uma mistura de duas fases, cristais de gelo e a solução concentrada dos solutos; secagem primária onde ocorre a maior retirada do conteúdo de água; e secagem secundária (desorção), quando se retira uma certa quantidade da água ligada (MARQUES, 2008; GARCIA, 2009; RODRIGUES, 2008), convenientemente esquematizada na Figura 1, a seguir.

Figura 1 – Esquematisação do processo de liofilização: remoção de água a partir do congelamento em condições específicas de temperatura e pressão de vácuo



Fonte: Adaptado de Kawasaki, Shimanouchi e Kimura (2019)

Roos (1995), Slade, Levine e Reid (1991), descrevem alimentos como estruturalmente constituídos por líquidos, sólidos cristalinos e sólidos amorfos não cristalinos. Esse entendimento tem trazido a contribuição de estudos que consideram similaridades comportamentais dos alimentos com polímeros sintéticos. Polímeros sintéticos são muito encontrados em um estado de não-equilíbrio amorfo que, segundo Roos (1995), Slade, Levine e Reid (1991), é caracterizado por sua desordem molecular, isto é, o oposto ao estado cristalino que possui um arranjo estrutural organizado. Especialistas nesse tema esclarecem que alimentos em estado de não-equilíbrio amorfo são metaestáveis, ou seja, o estado físico e os atributos físico-químicos mudam de comportamento a cada etapa ao longo do beneficiamento das matrizes alimentares, demandando que se reconheçam os fenômenos básicos que podem ter efeito nas mudanças observadas. Segundo Bhandari e Howes (1999), a maioria dos materiais secos possuem uma parcela significativa de matéria em estado amorfo, devido ao curto tempo de processamento da secagem que inviabiliza a cristalização.

Uma das técnicas de secagem para estabilização de alimentos é a crioestabilização, cujo princípio básico é o abaixamento da temperatura: trata-se de uma tecnologia promissora desde os anos 80, com obtenção de alimentos congelados e secos por congelamento. A crioestabilização é uma das tecnologias que visa prever o comportamento das matrizes alimentares como sistemas poliméricos tradicionais, além de considerar a importância de se determinar o intervalo ótimo de temperatura para maximização da estabilidade estrutural do produto nas condições de armazenamento: a chamada de faixa de temperatura de transição vítrea. Levine e Slade (1989), Bhandari e Howes (1999) foram um dos precursores no estabelecimento da correlação entre faixa de temperatura de transição vítrea e estabilidade. Os autores alertam que sendo a água o principal componente de produtos alimentícios, suas mudanças de fases determinarão as estabilidades dos produtos, bem como seu importante papel

como plastificante e direcionador de diretrizes para o melhor tipo de processamento, propriedades do produto, qualidade e estabilidade dos alimentos. Segundo Mahato, Zhu e Sun (2019), considerando a parcela do alimento que possui menor ponto de congelamento, o estudo da crioestabilização ou armazenamento em condições vítreas, mostra-se fundamental em situações onde a redução da qualidade esteja relacionada a tratamentos térmicos necessários. Tratamentos térmicos são determinantes no alcance da estabilidade, uma vez que não implicam em inserção ou exclusão de outros aditivos, apenas na definição das faixas ideais de trabalho (VILLADIEGO *et al.*, 2012), evidenciando a importância de reconhecimento de faixas e impactos de tratamentos térmicos durante transição vítrea.

Tecnicamente a transição vítrea é definida como uma pseudotransição de fase de segunda ordem. Termodinamicamente, este tipo de transição não é considerada verdadeira, por ser comprometida pela cinética da formação de vidro (estado vítreo). O estudo do comportamento da transição vítrea em matrizes alimentares, através de mudanças de tipos de processamentos e armazenagem, é relevante prevendo efeitos dos processos aplicados no alimento, mas também na avaliação dos efeitos das propriedades mecânicas e estruturais ao longo do tempo de estocagem (LEVINE; SLADE, 1989; ROOS, 1995). Segundo Roos (2010), o conhecimento aprofundado sobre a transição vítrea nos elementos constituintes das matrizes alimentares, impacta diretamente no processamento dos alimentos, além de suas características. Assim, a transição vítrea tornou-se um critério para quantificar e melhorar a estabilidade dos alimentos, principalmente os congelados, além de colaborar na propagação de múltiplos componentes que estabilizariam as estruturas dos alimentos. Portanto, o estudo da transição vítrea em matrizes alimentares considerando as mutações nos atributos estruturais e em sua composição, são relevantes tanto científica quanto industrialmente.

Leite, Murr e Park (2005), após uma abordagem detalhada quanto aos efeitos da transição vítrea no processamento e armazenagem, concluíram que trata-se da mais importante dentre as transições de fase, pois está diretamente relacionada às mudanças estruturais causadas ao longo das etapas de beneficiamento do alimento. Esses autores apontaram a importância do conhecimento da faixa de temperatura de transição para definição da formulação de novos produtos, quando se pretende otimizar condições de processamento e armazenagem. Há muitas décadas vários autores realizam importantes estudos sobre transição vítrea em alimentos, evidenciando aplicabilidade para muitas matrizes alimentares como os autores, Levine e Slade (1992), Kauzmann (1948), Bhandari e Howes (1999), todavia, evidenciam-se falta de informações, definições e padrões consistentes dessa prática aplicada. Dentre as questões que emergem em decorrência da lacuna existente, na literatura acadêmica sobre transição vítrea em alimentos, destaca-se a escassez de análises acadêmicas a nível de graduação, levando-se em consideração o efeito da retirada de água no aumento da

faixa temperatura de transição vítrea de ingredientes, para potencialização de seus efeitos na conservação de produtos.

Buscando uma matriz alimentícia potencialmente promissora para tais estudos da transição vítrea, verifica-se a viabilidade de utilização dos pós obtidos a partir de frutas. Com isso, o presente trabalho partiu de uma revisão na literatura relacionada aos estudos realizados com alimentos, tratamentos térmicos e faixas de temperatura de transição vítrea mensurados, convenientemente listados no ANEXO A, com destaque aos autores Levine e Slade (1989), que listaram faixas de temperatura de transição vítrea de diversas classes de alimentos. A partir desse levantamento, em função das possibilidades de ensaios com os frutos nacionais, nas mesmas condições definidas por Jaya e Das (2009), o abacaxi desidratado foi definido como objeto deste estudo. Enquanto frutas, os abacaxis possuem em sua composição uma grande parcela de açúcares de baixo peso molecular ainda, segundo Roos (1995), as mudanças de fase dos açúcares estão relacionadas à sua competência como crioprotetores ou criopreservativos, portanto, o abacaxi desidratado é um ingrediente potencialmente promissor na ampliação da vida de prateleira dos produtos.

A previsão da transição vítrea de misturas, conquistando a compreensão de sistemas poliméricos sintéticos amorfos, proposto pela primeira vez por Gordon e Taylor (1952), foi adotado como parâmetro para comparação, seguindo Liu *et al.* (2019), Jaya e Das (2009), para interpretação das relações entre transição vítrea, teor de umidade e atividade de água.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos Gerais

Este trabalho apresenta o estudo da polpa de abacaxi desidratada com diferentes teores de umidade, considerando alterações estruturais na faixa de transição vítrea, seguindo os objetivos específicos:

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Revisar as bibliografias sobre estabilidade estrutural e transição vítrea em alimentos;
- b) Preparar a matriz alimentar a ser utilizada para o estudo dos efeitos da transição vítrea;
- c) Realizar as análises de umidade, atividade de água, Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC);

- d) Tabular e analisar os dados;
- e) Comparar com a literatura existente.

1.2 Justificativa

Embora a transição vítrea seja um fenômeno amplamente estudado e utilizado nas ciências de materiais, seu conhecimento e aplicação na Engenharia de Alimentos ainda é insipiente e obscuro. Este trabalho, em primeira análise, contribuirá para introdução do tema, em nível de graduação na Engenharia de Alimentos da UTFPR Campo Mourão, de forma simples e envolvente, uma vez compondo trabalho de conclusão de curso de graduação.

Considerando o potencial de aplicação prática, cabe lembrar que frutas desidratadas e sucos de frutas em pó, por serem alimentos resultantes da retirada de água, têm vida útil extensa, além das muitas possibilidades de aplicação. Entretanto, as potencialidades destes produtos como ingredientes, ainda carecem de pesquisas e estudos, principalmente quanto a viabilidades técnicas e econômicas de diferentes tecnologias de secagem e os impactos de processos sobre suas características estruturais. Sucos de frutas e de vegetais são basicamente constituídos de sacarose, glicose, frutose e alguns ácidos orgânicos, todos considerados açúcares de baixo peso molecular (JAYA; DAS, 2009), teoricamente, tais açúcares inferem positivamente na estabilidade estrutural quando inseridos em matrizes alimentares, principalmente se uma vez concentrados através da liofilização, tiverem transição vítrea identificadas em temperaturas acima do ambiente. Neste sentido, o trabalho contribui com a teoria e aplicação de métodos analíticos de temperatura de transição vítrea em matriz alimentícia, verificando metodologia na prospecção do uso do suco de abacaxi desidratado, como ingrediente funcional para o aumento da estabilidade de produtos em condições de armazenamento em maiores temperaturas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Esta seção traz a revisão bibliográfica dos tópicos relevantes no estudo da transição vítrea. Na seção 2.1, apresenta-se a estabilidade das matrizes alimentares. Na seção 2.2, aborda-se o conceito de transição vítrea. Na seção 2.3, são discutidos os métodos de determinação da temperatura de transição vítrea. Na seção 2.4, é demonstrado o processo de identificação da temperatura de transição vítrea. Por fim, na seção 2.5, discute-se sobre a transição vítrea em matrizes alimentares.

2.1 Estabilidade das matrizes alimentares

Ao longo dos anos os consumidores tornaram-se mais exigentes quanto aos quesitos qualitativos dos alimentos ofertados no mercado, principalmente em decorrência do amplo acesso a informações pertinentes a qualidade alimentar, tornando ainda mais desafiadora a missão das indústrias em alcançar a estabilidade dos alimentos, sem excessos de aditivos, conservantes (AZEREDO, 2012).

Os alimentos constituem-se como combinação entre carboidratos, lipídeos, proteínas, fibras e água. A complexa composição, considerada como parte de fatores intrínsecos, em conjunto com fatores extrínsecos, como o processamento e o acondicionamento, formam barreiras no alcance da alta qualidade de alimentos (MAHATO; ZHU; SUN, 2019; LEITE; MURR; PARK, 2005).

A predominância da água na composição das matrizes alimentares, é extremamente relevante, devido sua atuação como solvente e agente plastificante no comportamento do alimento durante o processamento, estabilidade, sensorialidades e transições de fase. Pode-se considerar que matrizes que possuem alta concentração de água, comportam-se em transições de fase de maneira similar à água (ROOS, 1995). A água, sendo um dos principais componentes dos alimentos, possui um papel significativo nas mudanças de estado físico e nas propriedades de outros compostos. Via de regra, mudanças no estado físico dos alimentos podem alterar suas características intrínsecas, e a condução do processamento do alimento (desidratação ou congelamento) estão diretamente relacionados à água (LEVINE; SLADE, 1992; BHANDARI; HOWES, 1999; ROOS, 1995).

Os elementos constituintes dos alimentos estruturam-se em três estados: líquidos, sólido cristalino e amorfo não cristalino. Quando confrontados os alimentos com polímeros sintéticos, tem-se que grande parte dos mesmos são encontrados em um estado de não-equilíbrio amorfo. O estado de não-equilíbrio amorfo é caracterizado por sua desordem molecular, tornando-se o oposto ao estado cristalino que por sua vez possui um arranjo estrutural organizado. Comumente, alimentos em estado de não-equilíbrio amorfo são metaestáveis, portanto, o estado físico e os atributos físico-

químicos mudam de comportamento a cada etapa, ao longo do beneficiamento das matrizes alimentares (SLADE; LEVINE; REID, 1991; ROOS, 1995).

A temperatura do produto é uma das principais causas das mudanças estruturais nas partes amorfas, pois quando se encontra superior ao valor definido como crítico ocorre o processo conhecido por transição vítrea. Essa transição ocorre na chamada temperatura de transição vítrea, consistindo de uma alteração estrutural que implica na passagem do estado sólido vítreo para um estado “borrachoso”. Essa é tida como a transição de fase mais comum do estado amorfo em alimentos (LEITE; MURR; PARK, 2005; BHANDARI; HOWES, 1999), convenientemente explicitada na sequência.

2.2 Transição vítrea

A ciência dos polímeros trouxe ao longo dos anos, um potencial embasamento teórico para os estudos de transições vítreas durante a década de 80. Os estudos com os materiais poliméricos elevaram o grau de significância do assunto, devido à sua importância no relacionamento entre estrutura e propriedade dos materiais, também aos produtos e processos desenvolvidos na época (ROOS, 1995).

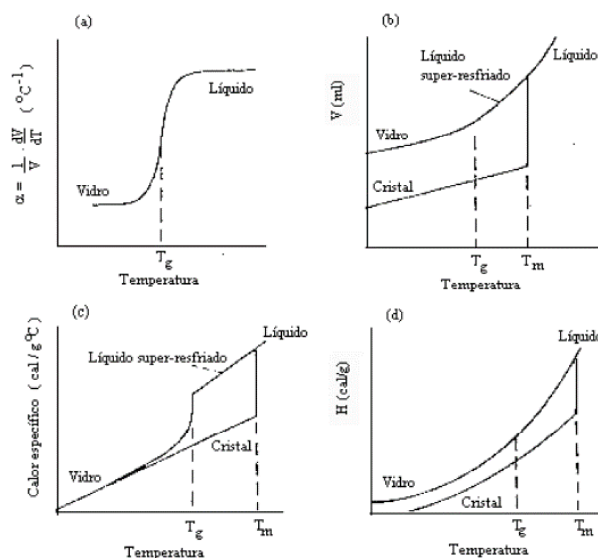
Nos anos 90, houve uma grande revolução quanto a fundamentação da transição vítrea. Embora inicialmente fosse fundamentada no equilíbrio termodinâmico, posteriormente complementou-se na literatura com os conceitos de metaestabilidade. A complementação das bases teóricas forneceu coerência nas relações estrutura-propriedade, produtos e processos para ciência dos polímeros, auxiliando ainda no entendimento da relação da ciência dos polímeros sintéticos com as macromoléculas em alimentos, e posteriormente na interpretação do comportamento das matrizes alimentares (LEVINE; SLADE, 1992).

A transição vítrea tem sido descrita por teorias detalhadas e por vezes conflitantes, sendo as principais: a teoria do volume livre, teoria cinética e teoria termodinâmica. O fenômeno descrito através do volume livre implica que para se ter movimentação molecular, faz-se necessário a presença de espaços que permitam essa agitação, espaços esses, que ofertam o volume livre necessário para que ocorra um rearranjo molecular. A definição do fenômeno pela teoria cinética, trata-se de uma temperatura onde o tempo de movimentação de relaxamento e retração das cadeias poliméricas são próximos aos de escalas experimentais. Por fim, a teoria termodinâmica, utiliza-se do conceito de equilíbrio termodinâmico para demonstrar que a transição vítrea se trata de uma transição real de segunda ordem (ROOS, 1995).

É consensual a existência da transição vítrea e de suas mudanças nas propriedades de um material amorfo, quando o mesmo passa para a fase líquida. De maneira geral as alterações sofridas pelo material, nesse tipo de transição, refletem

não somente da mudança de fase, bem como em sua capacidade calorífica, no coeficiente de expansão térmica, fator de compressibilidade, entre outras propriedades mecânicas, dielétricas e viscoelásticas (YAMAKI; PEDROSO; ATVARIS, 2002). A figura 2 representada no estudo realizado por White e Cakebread (1966) mostra de maneira sucinta as principais alterações sofridas ao longo da transição vítrea quanto ao coeficiente de expansão, volume, calor específico e entalpia.

Figura 2 – Características da transição de um líquido para o estado vítreo. (a) coeficiente de expansão, (b) volume, (c) calor específico e (d) entalpia



Fonte: White e Cakebread (1966)

Quando falamos sobre transição vítrea no contexto de resfriamento, o material polimérico tende a passar de um estado “borrachoso” (líquido-subresfriado) para um estado sólido. No aquecimento também encontramos a transição vítrea, porém o sentido de ocorrência dos estados, se torna inverso. Seja resfriando ou aquecendo um polímero, quando se encontram na fase líquida, as moléculas possuem um grau de liberdade para mover-se umas entre as outras, propiciando a ocorrência dos rearranjos cooperativos, tidos como um estado de animação suspensa (MANSON; SPERLING, 1976; KAUZMANN, 1948).

As literaturas existentes sugerem que a melhor maneira de descrever a temperatura de transição vítrea, seria tratá-la como uma faixa ou intervalo de temperatura. O fato se deve à essa variabilidade entre os estados líquido-vítreo-sólido e líquido-subresfriado, pois não há possibilidade de identificação de uma temperatura onde ambos os estados coexistam, logo não há alcance de equilíbrio entre as moléculas, sendo assim, as propriedades viscosas do sistema são alteradas rapidamente e de maneira imperceptível (devido a não exibição de calor latente). Torna-se prudente, portanto, considerar uma faixa de temperatura onde ocorrem essas alterações, e não uma única

temperatura (DEBENEDETTI; STILLINGER, 2001).

A transição vítrea acarreta em grande dificuldade de interpretação devido às contradições de conceitos, por exemplo, quando considera-se que a entalpia de cada tipo de material sofre alterações diferentes nos estados vítreo e líquido. Isso leva a associar essas mudanças com a capacidade de aquecimento, porém, essa associação se invalida, pelo fato da não obtenção de uma temperatura única. Outro fator intrigante na transição vítrea, são as diferentes formas de alterações sofridas nos materiais quando comparamos o tipo de resfriamento ou aquecimento, e o tempo de exposição. Deste modo, os materiais amorfos mostram-se instáveis diante das modificações, tornando-se impossível obter-se um “vidro estável”(DEBENEDETTI; STILLINGER, 2001).

Pode-se dizer que existe uma variedade de aspectos que são característicos da ocorrência da transição vítrea, como a dependência da faixa de temperatura à metodologia de medida a ser utilizada, ou seja, a obtenção dos resultados dependerá não somente do método, bem como das condições em que essa quantificação será realizada (WUNDERLICH; TURI, 1981; MANSON; SPERLING, 1976).

2.3 Métodos de determinação da temperatura de transição vítrea

A fim de determinar de forma rigorosa as faixas de temperatura de transição vítrea dos materiais poliméricos, dispõe-se de várias metodologias que possibilitam avaliar a oscilação nas propriedades do material estudado, em função da variabilidade de temperaturas. Experimentalmente, as técnicas mais corriqueiras utilizadas são a Calorimetria Diferencial por Varredura (do inglês, Differential Scanning Calorimetry - DSC), Análise Termo-mecânica (do inglês, Thermal Mechanical Analysis - TMA) e Análise Térmica Dinâmico-mecânica (do inglês, Dynamic Mechanical Thermal Analysis - DMTA) (SANTOS, 2014).

A técnica considerada mais dominante para a avaliação dos materiais poliméricos, é o DSC. Esta técnica faz parte do grupo de investigações termo analíticas, baseando-se na diferença de energia ou calor específico entre o material a ser investigado e outro inerte, ambos colocados nas mesmas condições de temperatura. Apesar de dominante, como a amplitude do sinal medido depende diretamente da capacidade calorífica do material, e a transição vítrea não apresenta fluxo de calor expressivo, sua detecção através das variações de entalpia ou capacidade calorífica, tornam-se imperceptíveis, levando assim à uma imprecisão de resultados (MCKENNA, 1989; PAOLI; FELISBERTI; SILVA, 1998).

Outro método muito utilizado na determinação da temperatura de transição vítrea em materiais poliméricos, é a DMTA. Trata-se de uma avaliação muito sensível do comportamento da tensão sofrida pelo material em função de uma gama de tempe-

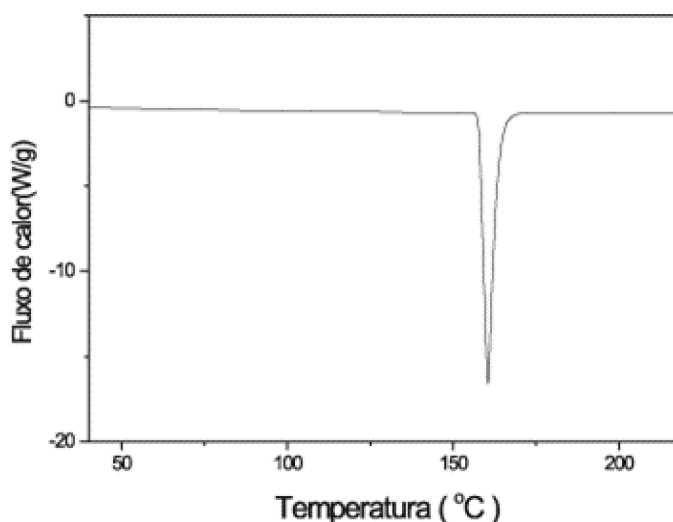
ratura, através da aplicação de uma pequena tensão oscilatória tipo sinusoidal (NIELSEN, 1974; ODLYHA, 1997).

A TMA consiste na técnica que permite quantificar o coeficiente de expansão térmica e a variação de volume de materiais em função da temperatura. De forma simplificada, a técnica mede as variações dimensionais do material em função da temperatura, a medida que a amostra é solicitada mecanicamente como tração, flexão e compressão. A determinação da temperatura de transição vítrea neste caso, é realizada através do ponto de intersecção entre a zona vítrea e a zona “borrachosa” (SANTOS, 2014; PAOLI; FELISBERTI; SILVA, 1998).

2.4 Exemplificação de termogramas clássicos para identificação das Tg's utilizando a metodologia DSC

O estudo realizado por Yamaki, Pedroso e Atvars (2002), mostrou através dos termogramas dispostos abaixo algumas transições vítreas, obtidas a partir da análise realizada com o método utilizando o DSC. Na Figura 3, temos evidenciada uma típica curva, onde podemos identificar nitidamente o "pico" que representa uma transição vítrea. O material de estudo trata-se do composto Índio. Este elemento normalmente é utilizado como padrão de calibração dos DSC's, justamente por ser um material totalmente cristalino, e conseqüentemente apresentar um "pico" de fusão definido, ou seja, um ponto onde há uma diferença nítida entre as fases sólida e líquida, em torno de 156,6 °C.

Figura 3 – Calorimetria Diferencial por Varredura - Índio

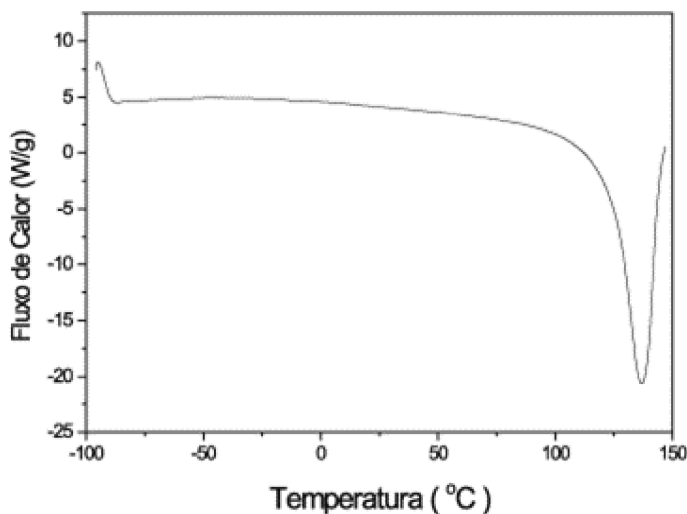


Fonte: Yamaki, Pedroso e Atvars (2002)

Para uma melhor visibilidade dos inúmeros cenários de termogramas obtidos a partir das análises em DSC, o segundo exemplo trabalhado no estudo dos autores

citados acima, presente na Figura 4, nos apresenta graficamente a análise de um material semicristalino. Trata-se de um material que possui inconformidades estruturais que dificultam as definições entre as fases líquida e sólida, devido a sua morfologia um pouco mais complexa, quando comparamos à um material totalmente cristalino. Este material apresenta duas regiões — cristalina e amorfa. A região cristalina, representa uma transição de fase sólido-líquido, em torno de 136 °C.

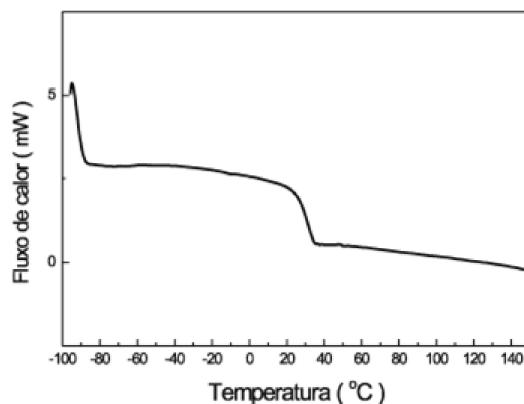
Figura 4 – Calorimetria Diferencial por Varredura - Material semicristalino



Fonte: Yamaki, Pedroso e Atvars (2002)

Por fim, na Figura 5, apresenta-se um exemplo nítido e mais comum de transição vítrea. Este exemplo trata-se de um material completamente amorfo, pois não houve nenhum pico endotérmico como os anteriores, isso deve-se ao fato da não fusão do material, deste modo, os autores ponderam que a ocorrência de uma possível faixa de transição vítrea fora, em torno de 30 °C.

Figura 5 – Calorimetria Diferencial por Varredura - Material totalmente amorfo



Fonte: Yamaki, Pedroso e Atvars (2002)

2.5 Transição vítrea em matrizes alimentares

Como discorrido anteriormente, para que houvesse um caminho para encontrar resultados com transição vítrea em alimentos, baseou-se os estudos através da aproximação entre a ciência dos polímeros e ciência de alimentos. A métrica da ciência dos alimentos poliméricos evidencia as similaridades entre os materiais sintéticos e as matrizes alimentares. Segundo o estudo realizado nos anos 90 por Levine e Slade (1992), a fundamentação teórica que serve de elo entre as matrizes sintéticas e alimentares, e melhor interpreta os resultados relacionados a umidade e transição vítrea são:

- a) Considerar as matrizes alimentares como polímeros clássicos, e que seus sistemas serão governados pela mesma dinâmica;
- b) A faixa de temperatura de ocorrência da transição vítrea torna-se determinante para a escolha do processamento, estabilidade, qualidade e segurança do para o produto final;
- c) A água representa a maior parcela na composição dos alimentos, deste modo, a regra para a transição de fase dos alimentos irá seguir sempre o maior componente, portanto, deve-se considerar a água como agente plastificante universal nas matrizes alimentares;
- d) Deve-se considerar também que o agente plastificante possui um efeito direto na temperatura de transição vítrea, além da limitação que trás para as matrizes alimentares poliméricas, oligoméricas ou monoméricas no estado borrachoso, através da difusão das mesmas;
- e) Por último, deve-se reconhecer o nível de importância do estado vítreo para os processos reais e para a rotina das indústrias alimentares, já que através da quantificação destes estado, pode-se escolher de melhor maneira quais processos serão efetivos, ou não, alterando significativamente as estruturas, propriedades e qualidade dos alimentos.

De fato, o estudo da transição vítrea no âmbito alimentar tornou-se uma formidável ferramenta quanto a parametrização física na ciência dos alimentos, visto que sua interpretação possibilita explicar e prever os comportamentos físicos e químicos, além de suas funcionalidades das matrizes alimentares, resultando em um índice que avalia as consequências sofridas ao longo do processamento e armazenamento (ROOS; KAREL, 1991).

Alguns autores utilizaram a transição vítrea como forma de explicação aos fenômenos estudados em suas pesquisas. Strahm (1998) empregou a transição vítrea como forma de solucionar a problemáticas relacionadas a aglomeração e compactação de pós alimentícios no processamento de desidratação e posteriormente arma-

zenamento. Vodovotz e Chinachoti (1996) mostraram o efeito da transição vítrea no processo de gelatinização e Ribotta e Bail (2007) na retrogradação de amido. Deve-se pontuar também, alguns estudos realizados quanto a reações químicas, como os estudos de White e Bell (1999), Burin *et al.* (2004), Bell e Touma (1996) relacionados na influência da transição vítrea nas taxas da reação de Maillard e na estabilidade térmica da enzima lisozima.

Como já discutido, não há equívocos quanto a aplicabilidade da transição vítrea, entretanto, o maior empecilho está associado à metodologia para encontrar-se a faixa de temperatura, isso deve-se ao fato de os alimentos possuírem uma desigualdade em sua estrutura conformacional, além de uma defasagem energética que facilite a visualização da ocorrência do fenômeno, já que a transição vítrea não apresenta fluxo de calor expressivo nos alimentos (BELL; TOUMA, 1996).

Telis e Sobral (2001), assim como outros autores, utilizaram como metodologia para determinar a faixa de temperatura de ocorrência da transição vítrea, o DSC. Evidentemente trata-se de um procedimento comumente utilizado, porém como citado acima o fluxo de calor envolvido no fenômeno tende a ser baixo, gerando uma alteração imperceptível, estudos mostram que avaliar as mudanças no comportamento mecânico durante a transição vítrea pode-se obter resultados mais evidentes Boonyai, Howes e Bhandari (2007). A justificativa para análise das alterações mecânicas serem melhores em relação ao fluxo de calor, é devido ao fato de que ao ocorrer um aumento de temperatura, acima da temperatura de transição vítrea, acarretam mudanças das propriedades estruturais da matriz alimentar, sendo assim, quando há a ocorrência de alterações estruturais aceleradas, promove uma melhor detecção da faixa de temperatura de transição vítrea (BHANDARI; HOWES, 1999).

As transições de fase governam as mudanças no estado físico de materiais. Em alimentos, eles são importantes para determinar o estado físico durante o processamento, armazenamento e consumo (ROOS, 1995; ROOS; KAREL, 1991). Em vários alimentos e materiais biológicos, os sólidos podem estar em um estado metaestável amorfo, por sua vez, trata-se de um estado muito sensível à mudanças na temperatura e no teor de umidade. Esta matriz amorfa, formada ou não por polímeros alimentares e outros componentes alimentares, como açúcares, podem coexistir como vidro viscoso ou como uma borracha líquida. A transição entre os estados vítreo e borrachoso, torna-se uma transição de fase de segunda ordem, conhecida como transição vítrea, possuindo uma temperatura, conhecida por temperatura de transição vítrea (ROOS, 1995).

White e Cakebread (1966), em um estudo pioneiro, relataram defeitos físicos em alimentos congelados e desidratados com armazenamento acima da temperatura de transição vítrea. Mais tarde, Levine e Slade (1989), apresentaram uma abordagem baseada na ciência de polímeros de alimentos para explicar a estabilização de alimentos

congelados. Particularmente no caso de produtos congelados, surgiu um novo conceito, que é a transição vítrea por máxima concentração por congelamento. Segundo Franks (1991), dependendo da taxa de resfriamento, o sistema será composto por cristais de gelo embutidos em uma matriz de vidro amorfa que tem uma temperatura de transição vítrea caracterizada pela máxima concentração por congelamento, a qual ocorre acima da temperatura de transição vítrea, iniciado as perdas no quesito qualidade. O colapso estrutural da matriz, apresenta uma temperatura acima da transição vítrea, o que ocasiona durante a liofilização, uma das principais contribuições para a deterioração da qualidade do produto (ANGLEA; KARANTHANOS; KAREL, 1993; LEVI; KAREL, 1993). Outros processos relacionados que levam à perda de qualidade podem ocorrer em vários sistemas amorfos. De acordo com Karmas, Buera e Karel (1992), fenômenos de escurecimento não enzimático também são afetados por uma temperatura acima da transição vítrea. Fan, Mitchell e Blanshard (1996) discutiram o papel da transição vítrea na determinação da densidade do produto e da forma dos extrudados.

A temperatura de transição vítrea é fortemente plastificada pela água, deste modo os diagramas normamente são dispostos em função da atividade de água e/ou umidade (ROOS; KAREL, 1991). Curvas de transição vítrea com repetibilidade em matrizes alimentares animais (AGUILERA; LEVI; KAREL, 1993; INOUE; ISHIKAWA, 1997; SOBRAL; MENEGALLI; GUILBERT, 1999) ou vegetais (ZELEZNAK; HOSENEY, 1987; ANGLEA; KARANTHANOS; KAREL, 1993; FAN; MITCHELL; BLANSHARD, 1996), são relativamente escassos na literatura. Entretanto, diagramas de estado para soluções aquosas de componentes puros e sistemas modelo, são facilmente encontrados na literatura: açúcares (ROOS, 1995), produtos de hidrólise de amido (LEVINE; SLADE, 1986), e proteínas (COCERO; KOKINI, 1991). No entanto, como afirmado anteriormente os dados quantitativos para matrizes alimentares são relativamente escassos, devido a sua complexidade de composição.

3 METODOLOGIA

3.1 Preparo da matriz alimentar

Os abacaxis, cultivar Havaí (*Ananas comosus L. Merrill*), foram adquiridos no comércio local da cidade de Campo Mourão - Paraná. A seleção dos frutos seguiu de maneira sensorial, avaliando a qualidade, uniformidade e grau de maturação, encaminhados em embalagens plásticas até o laboratório C004 do Departamento Acadêmico de Engenharia Química e de Alimentos (DAAEQ) da UTFPR - Campus Campo Mourão.

Os frutos foram descascados, sendo a polpa integralmente triturada e filtrada (Britânia® Revert Turbo BLQ1250P 1200W com filtro em aço inoxidável). Seguindo recomendações do estudo realizado por Jaya e Das (2009), objetivando a redução da pegajosidade, acrescentou-se 0,065 kg de maltodextrina por kg de extrato de abacaxi, e para a redução da gomosidade, acrescentou-se 0,015 kg de fosfato tricálcico por kg de sólidos seco de amostra.

3.1.1 Concentração e Liofilização da polpa de abacaxi

A polpa preparada foi concentrada em um evaporador rotativo (TECNAL® TE-211) até que atingisse o uma concentração de aproximadamente 89%. Esse preparado foi distribuído em placas de Petri, cobertas por papel alumínio com pequenas perfurações, então congelados a -18°C. Após o congelamento, as placas seguiram à secagem em liofilizador (LIOTOP®), à -50°C e vácuo de 1 μ Pa por 72 horas. Os produtos liofilizados foram armazenados em dessecadores. Realizou-se a homogeneização dessas amostras por moagem em almofariz de porcelana, devidamente seco, e garantindo que não houvessem interferências da umidade do ar na umidade final do pó liofilizado, que na ocasião dos ensaios encontrava-se alta, realizou-se a secagem das amostras em estufa (CIENLAB®) à 50°C por 24h30min.

3.2 Caracterização das amostras de abacaxi

3.2.1 Conteúdo de umidade

Visando garantir resultados diferentes significativamente quanto às variações de umidade e transição vítrea nas amostras, foram selecionadas 5 níveis para amostragem: 1 amostra de referência (liofilizada sem acréscimo de umidade) e 4 com variações de umidade. A variação de umidade foi feita expondo amostras acondicionadas

em placas de Petri a um ambiente com saturação de vapor de água. O ambiente saturado foi conseguido ligando-se vaporizador ultrassônico (uma entrada e uma saída) através de câmara de vidro com prateleiras perfuradas, verticalmente dispostas, contendo as placas das amostras, submetidas à circulação direta da névoa de água, em fluxo direto descendente. A variação de teores de umidade entre as amostras foi garantida por 5 diferentes tempos de permanência destas na cabine nebulizada: tomou-se tempos diferentes e progressivos para cada uma dessas, E0, E15, E30, E45 e E60, tratam-se das nomenclaturas das amostras, sendo 0, 15, 30, 45 e 60 minutos, os respectivos tempos das amostras, tomando-se o cuidado de retirar a amostra da posição superior, subindo progressivamente todas as amostras remanescentes a cada tempo, em um andar. Os intervalos de tempos utilizados, foram obtidos a partir do teste de absorção.

O teor de umidade das amostras foi obtido através do método de diferenças entre os pesos totais finais (amostra + recipiente) — após serem secas em estufa à 105 °C (CIENLAB®) e iniciais (amostra + recipiente), divididos pelo peso das amostras (iniciais, descontado o peso do recipiente), utilizando a equação 1, conforme Instituto Adolfo Lutz (1985).

$$\%Umidade = \frac{P_i - P_f}{P_a} \quad (1)$$

onde P_i , P_f e P_a são respectivamente os pesos inicial, final e da amostra.

3.2.2 Sólidos secos totais

O estudo realizado por Jaya e Das (2009) pontua que o valor de fosfato tricálcico utilizados em suas amostras, foram de 0,015 kg de fosfato tricálcico por kg de sólidos seco de amostra. Deste modo, como o presente estudo, baseou-se no artigo publicado pelos autores citados, realizou-se a análise de determinação de sólidos secos do suco de abacaxi, sem concentração prévia. O procedimento, seguiu o processo conforme a análise de umidade, pesou-se em torno de 2 gramas da amostra em um cadinho de massa conhecida e previamente seco, em seguida a amostra foi seca em estufa (CIENLAB®) à 105 °C até que atingisse a estabilidade de seu peso, resultando em um total de 16h30min (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

3.2.3 Temperatura de Transição vítrea

A temperatura de transição vítrea foi medida através do DSC, da marca Shimadzu®, que encontrava-se no laboratório de Engenharia de Materiais da UTFPR – Campus Londrina. O instrumento foi calibrado previamente e manipulado por um técnico capacitado. Para a análise, submeteu-se uma alíquota de 20-25 mg de abacaxi a um intervalo de aquecimento de 20°C a 100°C, com uma taxa de calor de 10°C/60s.

Utilizando o modelo de Gordon e Taylor (1952) (Equação 2), foram obtidos os resultados teóricos, devidamente comparados com os resultados obtidos experimentalmente, conforme na seção de resultados e discussões:

$$T_{gm} = \frac{X_s T_{gs} + k X_w T_{gw}}{X_s + k X_w} \quad (2)$$

onde T_{gm} , T_{gs} e T_{gw} são temperaturas de transição vítrea da mistura, sólidos e água, respectivamente; X_s e X_w são as frações mássicas dos sólidos e da água (em base úmida), respectivamente; k é o parâmetro de Gordon e Taylor (1952) dado por:

$$k = 0,642 X_w^{-0,5571} \quad (3)$$

Os valores teóricos para T_{gs} e T_{gw} , são respectivamente 62,7°C e -135,0°C, segundo os autores Telis e Sobral (2001) e Jaya e Das (2009), respectivamente.

3.2.4 Atividade de Água (aW)

A avaliação da atividade de água das amostras (do inglês, Water Activity – aW) foi realizado no aparelho AquaLab®, locado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, utilizando a técnica de determinação do ponto de orvalho para medir a atividade de água do produto analisado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A determinação da concentração do suco proporcionou a comparação da concentração desejada e a obtida, posteriormente a quantificação de sólidos secos totais, foi feita para definição das quantidades adequadas dos aditivos, através da análise simplificada, obtendo-se o valor de 89,8% em sólidos secos totais para o suco antes da concentração, conforme valores experimentais expressos na Tabela 1. Assim, foram adicionados $212,8318 \pm 0,0001$ g de fosfato tricálcico (kg/kg de sólidos secos totais) e de $102,6912 \pm 0,0001$ (g) em matodextrina (kg/kg de polpa), seguindo para fase de concentração. A concentração da polpa realizada por Jaya e Das (2009), resultou em amostra com 60-65 %, porém foram feitas adaptações com os equipamentos disponíveis no laboratório, sendo que a concentração possibilitou ainda a aceleração do processo de congelamento e posteriormente de liofilização. Sendo o abacaxi um pseudofruto com alta quantidade de água em sua composição, após esses processamentos resultou rendimento de apenas 20,09%. Entretanto, a massa final total obtida de amostra, a saber de $317,5 \pm 5$ g, foi a necessário e suficiente para sequência de todas as análises neste estudo.

Tabela 1 – Rendimento da polpa pré/pós concentração

Massa total polpa pré – concentração (g)	$1.760,0000 \pm 0,0001$
Massa total polpa pós – concentração (g)	$1.579,8640 \pm 0,0001$
% de concentração	$89,7650 \pm 0,0001$

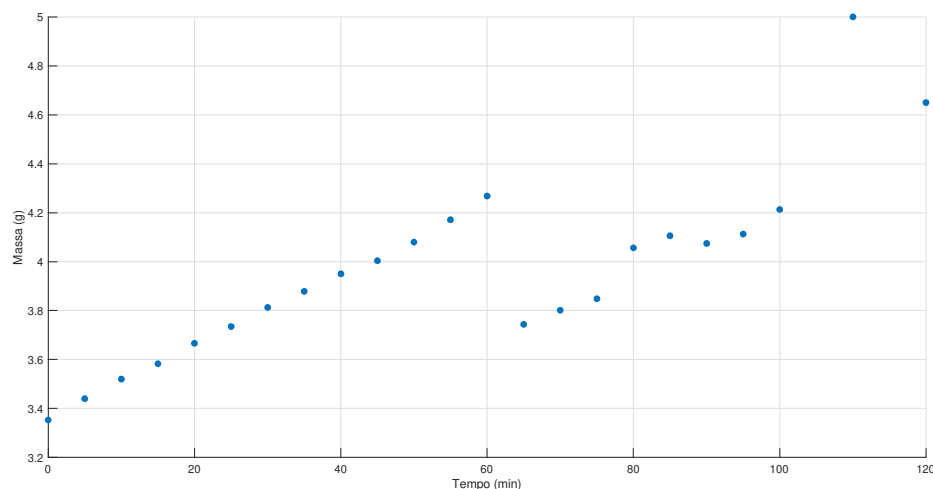
Fonte: Autoria própria (2022)

4.1 Umidade

O Gráfico 1, apresenta a curva de absorção de umidade da amostra teste, onde podemos identificar que após 60 minutos de exposição, houve uma redução do teor de umidade. A disposição vertical das amostras ao longo das prateleiras implicou em diferenças relativas ao posicionamento do duto de entrada da névoa proveniente do umidificador ultrassônico utilizado, podendo ter influenciado nos teores de umidade absorvida ao longo do tempo pelas diferentes amostras nos mesmos tempos. Outra justificativa para a discrepância do valor mensurado, comparativamente aos demais, pode ter ocorrido em função da saturação da umidade do ar ao longo do tempo de realização do ensaio. ao podemos aqui pontuar alguns motivos como a disposição incorreta das amostras nos intervalos de tempo, problema no vaporizador é um fator importante, que através da saturação da amostra, criou-se uma película, provavelmente formada por água livre desigualmente distribuída na superfície da amostra (aglutinação). Neste sentido, pode ter ocorrido absorção maior ao longo do tempo, impedindo que a absorção se propagasse por toda a amostras.

Jaya e Das (2009), pontuaram em seu estudo realizado com pós de frutas, que as amostras absorveram umidade rapidamente enquanto ocorriam o manejo das mesmas, e conseqüentemente houve um aumento da atividade de água. Eles afirmam, que desde o princípio, o pó de abacaxi tratava-se da amostra que possuía o teor de atividade de água mais baixo, entretanto, fora o primeiro a desenvolver maior viscosidade, em um tempo menor. Além disso os autores afirmam que o pó de abacaxi tratava-se de uma amostragem mais complicada de manusear, pois possuía uma grande higroscopicidade. De fato, quando observa-se esses fatores levantados acima, pode-se avaliar que o problema de aglutinação, representa um obstáculo por se tratar de uma amostra com alta higroscopicidade. Deste modo, visto que houve uma absorção consideravelmente linear até os 60 minutos, decidiu-se que a exposição das amostras teria o tempo máximo de 60 minutos, com intervalos de 15 minutos.

Gráfico 1 – Tendência de absorção de umidade da amostra teste



Fonte: Autoria própria (2022)

Sequencialmente, as amostras foram igualmente distribuídas em placas de Petri, em quantidades proporcionais, a serem expostas ao ambiente de umidade saturada. Para obter-se os resultados de teor de umidade, realizou-se as pesagens das mesmas antes e após o procedimento. Os resultados obtidos, foram dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Conteúdo de umidade das amostras

Amostras	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Ganho de Umidade (%)
E0	63,8208 ± 0,0001	63,8208 ± 0,0001	0,0000 ± 0,0001
E15	73,0866 ± 0,0001	76,7123 ± 0,0001	4,9608 ± 0,0001
E30	67,4458 ± 0,0001	70,8769 ± 0,0001	5,0872 ± 0,0001
E45	61,2488 ± 0,0001	65,7905 ± 0,0001	7,4152 ± 0,0001
E60	64,3863 ± 0,0001	67,3528 ± 0,0001	4,6073 ± 0,0001

Fonte: Autoria própria (2022)

4.2 Atividade de Água (aW)

A análise de atividade de água é de suma importância para prospecção da preservação do alimento, uma vez que relaciona-se diretamente às alterações sofridas durante o processamento e armazenamento. Considerando que durante o processo para absorção progressiva de água ao longo do tempo, ocorreu saturação do ar em umidade, formou-se uma camada superficial úmida, acarretando o fenômeno de aglutinação do pó pontualmente em amostras, ou seja, constatou-se a não distribuição uniforme da umidade em todo o campo amostral. Após umidificada pelo tempo definido, cada amostra foi novamente homogenizada, buscando uniformidade entre elas, e os ensaios foram realizados em triplicatas das triplicatas de cada tempo. Os dados foram analisados estatisticamente (Teste de Tukey), estabelecendo o maior intervalo de confiança por utilização do *software* MATLAB®, facilitando a validação dos valores que encontravam-se dentro do nível de significância de $<0,05$. Em seguida foram adotadas as médias das repetições que não diferiram significativamente, para cada conteúdo em umidade. A partir daí, foi realizado teste de Tukey entre essas médias estatisticamente iguais de cada uma das amostras, utilizando MATLAB®, a fim de comprovar as diferenças estatisticamente significativas entre ela, para os diferentes teores de umidade propostos, levando a concluir que os níveis de absorção foram diferentes entre si, conforme apresentados na Tabela 4.

Tabela 3 – Análise estatística dos resultados de atividade de água entre as médias

Amostras	Médias
E0	0.1623 ^a
E15	0.1925 ^b
E30	0.2765 ^c
E45	0.2334 ^d
E60	0.2973 ^e

Os superíndices com letras respectivamente iguais, não diferem entre si com nível de significância estatística de $<0,05$ pelo Teste Tukey, já superíndices diferentes não possuem nível de significância estatística

Fonte: Autoria própria (2022)

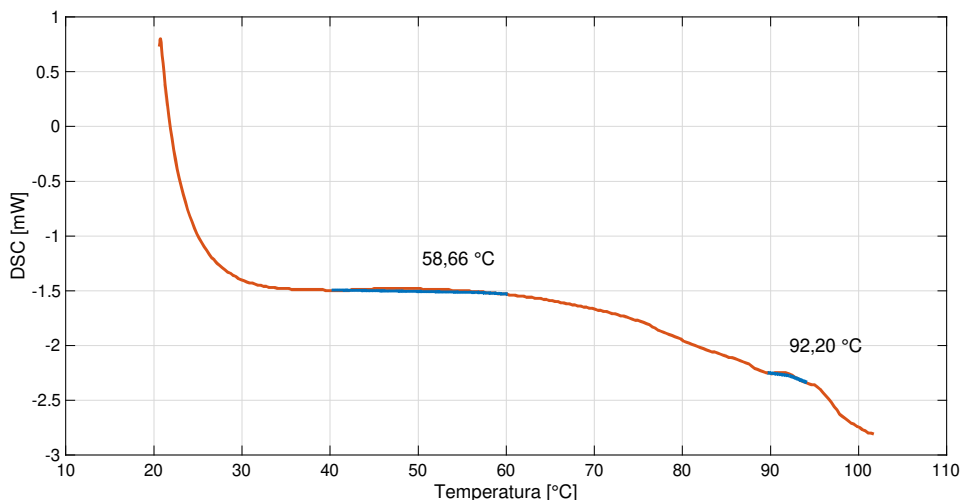
4.3 Transição Vítrea

As análises de DSC foram realizadas apenas uma amostra de cada conteúdo em umidade, por tratar-se de uma análise extremamente sensível às interferências por variações ambientais, isto é, dificuldades em manutenção das condições da sala onde encontrava-se o DSC, como condições de temperatura e umidade. A quantidade tomada da amostra é extremamente pequena, em um ensaio extremamente laborioso e de alto custo. Os autores citados por trabalharem com DSC desta natureza, em

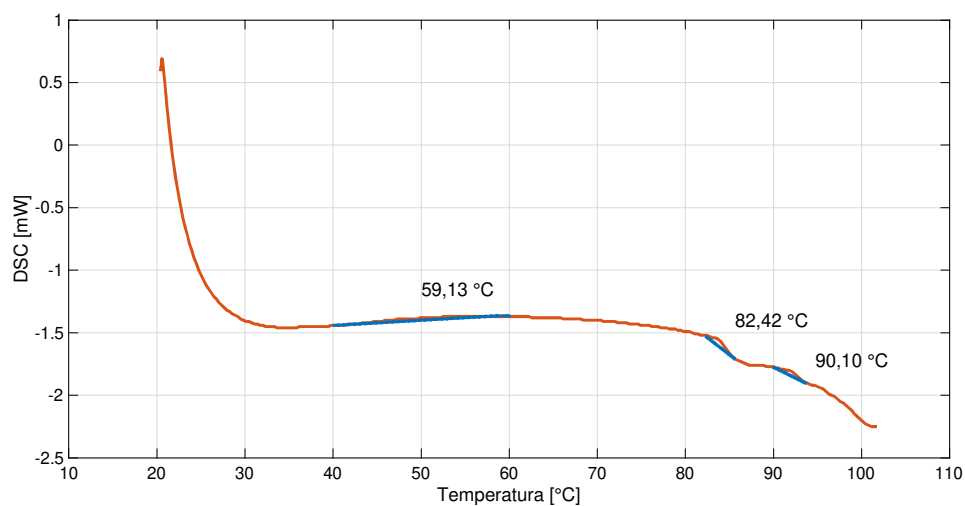
sua maioria, também enfatizam que por se tratar de ensaios sensíveis, dificilmente pode-se obter uma repetibilidade idêntica ou próxima dentro da mesma amostra.

Como pode ser verificado nos Gráficos 2 e 3, referentes às amostras E0 (sem exposição à umidade) e E15 (15 minutos de exposição à umidade), existe semelhança sutil entre essas respostas ao fluxo de calor, ambos também com fluxo de calor na ordem de -1,5 mW, conforme intervalos de mudanças de inflexão identificados nas curvas, com intervalo de transição vítrea entre 40 °C e 60 °C. Interessante observar ainda que para amostra E15 a curva tem uma ascendência, inferindo sobre a possibilidade de ocorrência de uma energia de ativação progressiva com pico na temperatura de 60 °C, justamente o ponto onde ocorreria uma queda para a amostra E0: isso infere na suposição de que a temperatura de transição vítrea da amostra E0 teria acontecido antes do ponto calculado pelo aplicativo, talvez por escolha de um intervalo inadequado de varredura. Observam-se ainda descontinuidades dessas duas curvas próximo aos 90 °C, levantando a hipótese de terem ocorrido não uniformidades amostrais, uma vez que essas temperaturas estariam muito acima das esperadas para a transição vítrea. Já os termogramas das demais amostras E30, E45, E60 (Gráficos 4, 5 e 6, onde os números que sucedem a letra E identificam os minutos de exposição à umidade) destoaram das primeiras, entretanto, apresentaram semelhança entre si, constatando-se um intervalo para traço da tangente (inflexão da curva) entre 40 °C e 70 °C nessas 3 amostras. Ao observar os gráficos apresentados, é sutil e praticamente imperceptível a mudança de inflexão em decorrência da energia de ativação que caracteriza a transição vítrea. A determinação desse ponto de inflexão foi feito computacionalmente, definindo-se a derivada zero a partir da tangente em cada curva, dentro dos intervalos estabelecidos, de acordo com o especificado anteriormente para diferentes as amostras.

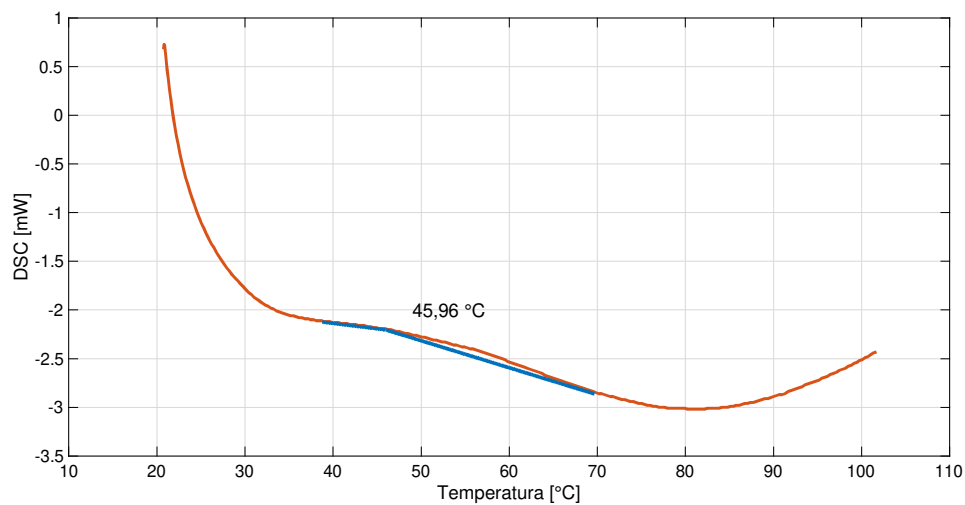
Gráfico 2 – Análise de Calorimetria Diferencial por Varredura - AMOSTRA E0



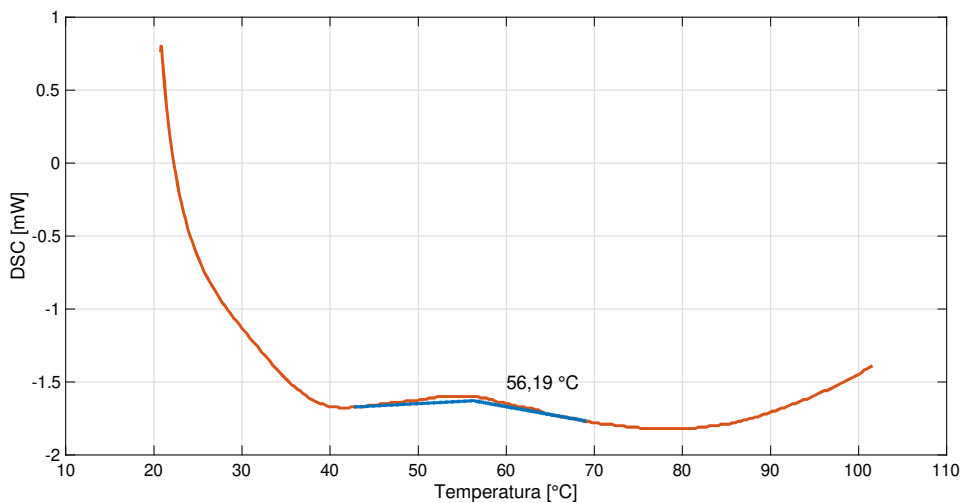
Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico 3 – Análise de Calorimetria Diferencial por Varredura - AMOSTRA E15

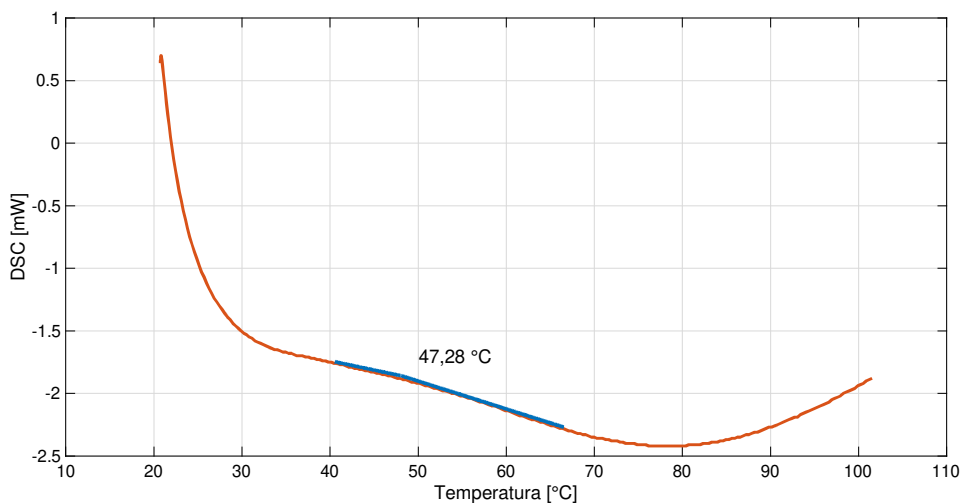
Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico 4 – Análise de Calorimetria Diferencial por Varredura - AMOSTRA E30

Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico 5 – Análise de Calorimetria Diferencial por Varredura - AMOSTRA E45

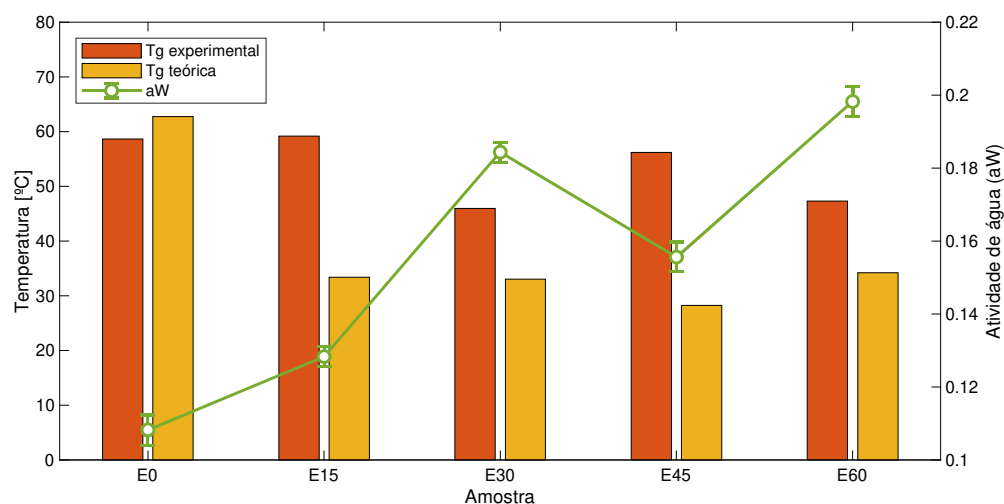
Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico 6 – Análise de Calorimetria Diferencial por Varredura - AMOSTRA E60

Fonte: Autoria própria (2022)

Com o intuito de melhor avaliar os resultados obtidos, agrupou-se no Gráfico 7 os resultados entre as amostras das Temperatura de Transição Vítre experimentalmente medidos, calculados (teóricos), atividade de água (a_w), nele tem-se os resultados de interesse para observações quanto à tendências. Os resultados encontrados de temperaturas de transição vítrea (T_g), experimental e calculado, para cada amostra, seguem confrontados com atividade de água (a_w).

Gráfico 7 – Resultados obtidos: Tendência de TGs x aW



Fonte: Autoria própria (2022)

Dispostos os resultados, é notável que diferem, podendo-se inferir quanto à tendência em diminuição da temperatura de transição vítrea com o aumento da atividade de água. Esse estudo concorda, portanto, com Jaya e Das (2009), onde se demonstrou que na mesma proporção que há um aumento de conteúdo de umidade, a temperatura de transição vítrea diminui. Entretanto, esses autores trabalharam com um conteúdo em umidade máximo de 0,1%, enquanto no estudo em andamento, a umidade variou de 4,6 a 7,4%, ou seja, é provável que as faixas de transição vítrea, se ocorrendo o fenômeno nas amostras em questão, estivessem em temperaturas bem inferiores àquelas onde foram feitas as varreduras dos pontos de inflexão (provavelmente abaixo dos 35°C, em conformidade com o teórico calculado). De fato, existe uma mudança da concavidade da curva para todos esses diagramas, sugerido a necessidade de novos ensaios sob condições de mudanças do corpo de prova de referência (material inerte) e dos intervalos de aumento do fluxo de calor durante a varredura. Avaliando a expectativa de correlação indireta entre temperatura de transição vítrea e conteúdo de água na amostra, com os resultados obtidos, verificou-se que essa tendência não se enquadrou nas amostras, devido a ocorrência da aglutinação do pó na amostra, impossibilitando a boa homogeneidade na absorção de umidade. Considerando a alíquota necessária de uma parcela muito pequena da amostra, é possível afirmar que um dos motivos para que os resultados não apresentem tendência compatível com a afirmação do autor, reside nessa parcela utilizada para a análise do DSC, diferentemente da amostragem utilizada na atividade de água, ou seja, não uniformidade das amostras após procedimento progressivo de incremento da umidade. Porém, se for delimitada a observação entre as amostras E15, E30 e E45, com o aumento da atividade de água e conseqüentemente a umidade da amostra E15 para E30, houve uma redução na temperatura de transição vítrea obtida, em seguida, da amostra E30 para

E45, houve uma queda na atividade de água e um aumento na temperatura de transição vítrea, verificando que a relação inversamente proporcional de valores, existe, mesmo que os valores destoam entre si.

Dando sequência nos pontos observados entre os resultados, verificou-se que a aglomeração das amostras, foi um dos pontos mais prejudiciais para o andamento do experimento. Alguns estudos demonstram que alimentos em pó consistem numa complexa mistura de componentes orgânicos que não possuem uma temperatura de fusão bem definida, tornando-se uma problemática, pois através do conhecimento desta temperatura em conjunto com a transição vítrea, pode-se precaver a plastificação e aglutinação da matriz estudada (JAYA; DAS, 2009; TELIS; SOBRAL, 2001). Roos (1995) pontua que submeter a amostra à um tempo de processamento a nível crítico e uma umidificação exorbitante de forma incoerente, resulta em uma amostragem aglomerada com características que trarão resultados inaceitáveis. A plastificação por intermédio da água, trata-se de uma modificação à nível molecular, que acentua a mobilidade das moléculas, ou seja, a quantidade de água é proporcional a mobilidade dos solutos, deste modo, ao ser inserida incorretamente num polímero, afeta diretamente na temperatura de transição vítrea, pois dificulta a transformação da matriz para o estado vítreo (LEVINE; SLADE, 1992; SLADE *et al.*, 1993).

Slade, Levine e Reid (1991), constataram também que quanto menor a massa molecular da matriz analisada, menor a temperatura de transição vítrea. Frutas, de forma geral, possuem açúcares de baixo peso molecular, portanto, a tendência é de que sua temperatura de transição vítrea seja baixa. Porém, os autores destacam que ao adicionar componentes para retardar a gomosidade e pegajosidade, como foi o caso utilizado no presente estudo, tais aditivos tendem a aumentar consideravelmente o valor da temperatura de transição vítrea, por se tratar de matrizes com pesos moleculares maiores. Cabendo como justificativa das diferenças para as temperaturas medidas e calculadas.

Telis e Sobral (2001), mostra que a equação proposta por Gordon e Taylor (1952) não pode ser enquadrada em alimentos in natura, devido ao comportamento não ideal dos mesmos. Dessa forma, considerando que a faixa de temperatura de transição vítrea foi mensurada em uma matriz aditivada, seu valor tende a ser maior, do que a calculada, onde apenas se considera a fração mássica da água e sólidos, além de temperaturas de transição vítrea teóricas. Telis e Sobral (2001) propõe ajustes nos parâmetros propostos, através de novos parâmetros calculados por regressão não linear, adequando-se aos pontos experimentais. De certa maneira, através dos resultados conflitantes obtidos, pode-se verificar que há necessidade de adequações nas equações utilizadas, para aproximar o valor experimental do teórico.

De forma geral, a análise do comportamento do alimento em relação a transição vítrea mostra-se de muita relevância na atualidade. A falta de literaturas consistentes

para elucidar os resultados obtidos como no presente estudo, faz com que dificulte a obtenção de resultados mais conclusivos. Os resultados obtidos, mostrou-se parcialmente satisfatório com relação aos autores Jaya e Das (2009), pois conseguir replicar de forma idêntica ao estudo torna-se impossível. Entretanto, através das alterações de equipamentos, variações nas composições dos frutos utilizados e aditivos, pôde-se observar que mesmo que fossem realizadas de forma idêntica, ainda assim obter-se-iam resultados diferentes.

5 CONCLUSÃO

Concordando com os autores fundamentalmente seguidos neste estudo, constatou-se o processo de aglutinação sofrido pelas amostras, enquanto fenômeno típico de ocorrência para frutas em pó. Neste sentido, as matrizes preparadas mostraram-se efetivas para leituras de transição vítrea apenas para tempos de absorção de umidade até 30min. Também foi possível verificar a tendência exponencial na umidade e atividade de água, corroborando com a afirmação dos autores utilizados como estudo norteador: ao aumentar os níveis de umidade e atividade de água, obteve-se como resposta a redução da faixa de temperatura de transição vítrea. As interferências sofridas pelas amostras impactam significativamente nos resultados analíticos por DSC. Concluindo, os resultados experimentais e calculados para temperaturas de transição vítrea, inferiram sobre a necessidade de ajustes para se aproximarem dos dados experimentais.

Finalmente, enfatizando a contribuição do estudo para trabalhos futuros, registramos o Anexo I, onde podem ser facilmente identificadas as últimas referências como ponto de partida para:

- a) Avaliação da temperatura de pegajosidade em conjunto com a temperatura de transição vítrea, em relação a atividade de água, prevendo à que temperatura ocorre o processo de aglutinação.
- b) Simulação matemática para um possível ajuste nos parâmetros utilizados na equação de Gordon e Taylor (1952), aproximando-a ainda mais dos experimentos.
- c) Análise de recuperação do produto liofilizado, para possíveis utilizações da matriz como ingrediente funcional para o aumento da estabilidade de produtos em condições de armazenamento em maiores temperaturas.

REFERÊNCIAS

- AGUILERA, J. M.; LEVI, G. I.; KAREL, M. Effect of water content on the glass transition and caking of fish protein hydrolyzates. **Biotechnology Progress**, v. 9, 1993. Disponível em: <https://ifst.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-2621.1996.22-317.x>. Acesso em: 30 abr. 2022.
- ANGLEA, S. A.; KARANTHANOS, V.; KAREL, M. Low-temperature transitions in fresh and osmotically dehydrated plant materials. **Biotechnology Progress**, v. 9, p. 204 – 209, 1993. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bp00020a014>. Acesso em: 25 abr. 2022.
- AZEREDO, H. M. C. **Fundamentos de Estabilidade de Alimentos**. 2^a. ed. [S.l.]: Editora Técnica, 2012. 326 p. ISBN 9788570351210.
- BAI, Y. *et al.* State diagram of apple slices: glass transition and freezing curves. **Food Research International**, v. 34, n. 2, p. 89–95, 2001. ISSN 0963-9969. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996900001289>. Acesso em: 28 jun. 2021.
- BELL, L. N.; TOUMA, D. E. Glass transition temperature determined using a temperature - cycling differential scanning calorimeter. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 4, p. 807–810, 1996. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/230026279_Glass_Transition_Temperatures_Determined_using_a_Temperature-Cycling_Differential_Scanning_Calorimeter. Acesso em: 15 abr. 2022.
- BHANDARI, B. R.; HOWES, T. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. **Journal of Food Engineering**, v. 40, p. 71–79, 1999. ISSN 02608774. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0260877499000394>. Acesso em: 15 set. 2020.
- BOONYAI, P.; HOWES, T.; BHANDARI, B. Instrumentation and testing of a thermal mechanical compression test for a glass–rubber transition analysis of food powders. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 4, p. 1333–1342, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0260877406000501>. Acesso em: 15 abr. 2022.
- BURIN, L. *et al.* Retention of beta-galactosidase activity as related to maillard reaction, lactose crystallization, collapse and glass transition in low moisture whey systems. **International Dairy Journal**, v. 14, p. 517 – 525, 2004. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Retention-of-%CE%B2-galactosidase-activity-as-related-to-Burin-Jouppila/b6f91c55efbe488abf74a136b3ec126e75351232>. Acesso em: 15 abr. 2022.
- COCERO, A. M.; KOKINI, J. L. The study of the glass transition of glutenin using small amplitude oscillatory rheological measurements and differential scanning calorimetry. **Journal of Rheology**, v. 35, p. 257 – 270, 1991. Disponível em: <https://sor.scitation.org/doi/10.1122/1.550255>. Acesso em: 30 abr. 2022.
- DEBENEDETTI, P. G.; STILLINGER, F. H. Supercooled liquids and the glass transition. **Nature**, v. 410, p. 259–267, 2001. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/35065704#citeas>. Acesso em: 10 dez. 2021.

FAN, J.; MITCHELL, J. R.; BLANSHARD, J. M. V. The effect of sugars on the extrusion of maize grits: I. the role of the glass transition in determining product density and shape. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 31(1), p. 55 – 65, 1996. Acesso em: 25 abr. 2022.

FRANKS, F. **Hydration Phenomena: An Update and Implications for the Food Processing Industry**. Boston, MA: Springer US, 1991. 1-19 p. ISBN 978-1-4899-0664-9. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0664-9_1. Acesso em: 25 abr. 2022.

GARCIA, L. P. **Liofilização Aplicada a Alimentos**. 2009. Disponível em: <https://xdocs.com.br/doc/liofilizacao-aplicada-a-alimentos-7d8myvwzxp8p>. Acesso em: 30 jul. 2020.

GORDON, M.; TAYLOR, J. S. Non crystalline copolymers. **Journal of Applied Chemistry**, v. 2, p. 493–500, 1952. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.5010020901>. Acesso em: 25 nov. 2021.

INOUE, C.; ISHIKAWA, M. Glass transition of tuna flesh at low temperature and effects of salt and moisture. **Journal of Food Science**, v. 62, p. 496 – 499, 1997. Disponível em: <https://ift.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-2621.1997.tb04414.x>. Acesso em: 30 abr. 2022.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3. ed. São Paulo, 1985. Disponível em: http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/analisedealimentosial_2008.pdf. Acesso em: 30 abr. 2021.

JAYA, S.; DAS, H. Glass transition and sticky point temperatures and stability/mobility diagram of fruit powders. **Food and Bioprocess Technology**, v. 2, p. 89–95, 2009. ISSN 19355130. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/227270843_Glass_Transition_and_Sticky_Point_Temperatures_and_StabilityMobility_Diagram_of_Fruit_Powders. Acesso em: 25 nov. 2021.

KARMAS, R.; BUERA, M. P.; KAREL, M. Effect of glass transition on rates of nonenzymatic browning in food systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, p. 873 – 879, 1992. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf00017a035>. Acesso em: 25 abr. 2022.

KAUZMANN, W. The nature of the glassy state and the behaviour of liquids at low temperatures. **Chemical Reviews**, v. 43, p. 219–256, 1948. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr60135a002>. Acesso em: 10 out. 2020.

KAWASAKI, H.; SHIMANOUCI, T.; KIMURA, Y. Recent development of optimization of lyophilization process. **Journal of Chemistry**, p. 3, 2019. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2019/9502856/>. Acesso em: 30 abr. 2021.

LAAKSONEN, T. J.; ROOS, Y. Thermal, dynamic-mechanical, and dielectric analysis of phase and state transitions offrozen wheat doughs. **Journal of Cereal Science**, v. 32, n. 3, p. 281–292, 2000. ISSN 0733-5210. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0733521000903382>. Acesso em: 28 jun. 2021.

LAGUNES, A. L. G. *et al.* The role of the glass transition temperature of the maximally-freeze-concentrated phase in storage stability of frozen escamoles (*Liometopum apiculatum* M.). **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, v. 17, n. 2, p. 739–752, Apr. 2018. Disponível em: <http://www.rmiq.org/ojs311/index.php/rmiq/article/view/83>. Acesso em: 28 jun. 2021.

LEITE, J. T. C.; MURR, F. E. X.; PARK, K. J. Transições de fases em alimentos: Influência no processamento e na armazenagem. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 7, p. 83–96, 2005. ISSN 1517-8595. Disponível em: <http://www.bibliotekevirtual.org/index.php/2013-02-07-03-02-35/2013-02-07-03-03-11/1407-rbpa/v07n01/15074-transicoes-de-fases-em-alimentos-influencia-no-processamento-e-na-armazenagem.html>. Acesso em: 21 ago. 2021.

LEVI, G.; KAREL, M. Volumetric shrinkage (collapse) in freeze-dried carbohydrates above their glass transition temperature. **Biotechnology Progress**, v. 28(2), p. 145 – 151, 1993. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S096399699590798F>. Acesso em: 25 abr. 2022.

LEVINE, H.; SLADE, L. A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (shps). **Carbohydrate Polymers**, v. 6, n. 3, p. 213–244, 1986. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861786900214>. Acesso em: 30 abr. 2022.

LEVINE, H.; SLADE, L. A food polymer science approach to the practice of cryostabilization technology. **Comments on Agricultural and Food Chemistry**, v. 1, p. 315–396, 1989. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/284699767_A_food_polymer_science_approach_to_the_practice_of_cryostabilization_technology. Acesso em: 05 out. 2021.

LEVINE, H.; SLADE, L. **Glass Transitions in Foods**. Nabisco Brands, Inc., 1992. 83-222 p. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/284286758_Glass_transitions_in_foods. Acesso em: 10 out. 2020.

LIU, Y. *et al.* Drying characteristics, microstructure, glass transition temperature, and quality of ultrasound-strengthened hot air drying on pear slices. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 43, p. 1–10, 2019. ISSN 17454549. Disponível em: <https://ifst.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jfpp.13899>. Acesso em: 13 nov. 2020.

MAHATO, S.; ZHU, Z.; SUN, D. Glass transitions as affected by food compositions and by conventional and novel freezing technologies: A review. **Trends in Food Science and Technology**, Elsevier Ltd, v. 94, p. 1–11, 2019. ISSN 09242244. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.09.010>. Acesso em: 21 ago. 2021.

MANSON, J. A.; SPERLING, L. H. **Polymer Blends and Composites**. Plenum Press, 1976. Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4615-1761-0>. Acesso em: 10 dez. 2021.

MARQUES, L. G. **Liofilização de Frutas Tropicais**. dez. 2008. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, dez. 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/3870?show=full>. Acesso em: 30 jul. 2020.

MCKENNA, G. B. **Comprehensive Polymer Science**. [S.l.]: Pergamon Press, 1989. vol. 2.

NIELSEN, E. L. **Mechanical Properties of Polymers and Composites**. [S.l.]: Marcel Dekker, 1974. vol. 1.

ODLYHA, M. **Thermal Methods Laboratory**. [S.l.]: Birkbeck College, 1997.

PAOLI, M. A. D.; FELISBERTI, M. A.; SILVA, M. I. **Polymer**. [S.l.: s.n.], 1998.

RIBOTTA, P. D.; BAIL, A. L. Effect of additives on the thermo-mechanical behaviour of dough systems at sub-freezing temperatures. **European Food Research and Technology**, v. 224, p. 519–524, 2007. ISSN 14382377. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/225153040_Effect_of_additives_on_the_thermo-mechanical_behaviour_of_dough_systems_at_sub-freezing_temperatures. Acesso em: 15 abr. 2022.

RODRIGUES, I. **Liofilização**. 2008. Engenharia Alimentar - Procedimento Geral de Alimentos. Disponível em: <http://www.esac.pt/noronha/pga/1011/Aula\%20Liofiliza\%C3%A7\%C3%A3o.pdf>. Acesso em: 22 maio 2021.

ROOS, Y. **Phase Transitions in Foods**. Academic Press, Inc., 1995. 349 p. ISSN 1098-6596. ISBN 9788578110796. Disponível em: <https://www.elsevier.com/books/phase-transitions-in-foods/roos/978-0-12-408086-7>. Acesso em: 19 jun. 2020.

ROOS, Y. Glass transition temperature and its relevance in food processing. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 1, p. 469–496, 2010. ISSN 1941-1413. Disponível em: <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.food.102308.124139#:~:text=In\%20general\%2C\%20these\%20studies\%20have,sugar\%20components\%20of\%20the\%20materials>. Acesso em: 30 jul. 2020.

ROOS, Y.; KAREL, M. Applying state diagrams to food processing and development. **Food technology**, v. 45, 1991. ISSN 00156639. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/11808084_Applying_state_diagrams_to_food_processing_and_development. Acesso em: 20 mar. 2022.

RÄSÄNEN, J. *et al.* Properties of frozen wheat doughs at subzero temperatures. **Journal of Cereal Science**, v. 28, n. 1, p. 1–14, 1998. ISSN 0733-5210. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0733521098901916>. Acesso em: 28 jun. 2021.

SANTOS, A. D. A. **Sistema para determinação da temperatura de transição vítrea de adesivos**. jun. 2014. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, jun. 2014. Disponível em: <https://www.ajpu.pt/getfile.php?id=8>. Acesso em: 15 fev. 2022.

SILVA, J. C.; DIAS, J. A. **Análise histórica sobre os métodos de conservação dos alimentos**. 2018. 20 p. Disponível em: <https://brt.ifsp.edu.br/phocadownload/userupload/213354/ANLISE\%20HISTRICA\%20SOBRE\%20OS\%20MTODOS\%20DE\%20CONSERVAO\%20DOS\%20ALIMENTOS.pdf>. Acesso em: 19 jun. 2020.

SLADE, L. *et al.* The glassy state phenomenon in applications for the food industry: application of the food polymer science approach to structure-function relationships of sucrose in cookie and cracker systems. **Journal Science Food Agriculture**, v. 63,

p. 133–176, 1993. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jsfa.2740630202>. Acesso em: 28 jun. 2021.

SLADE, L.; LEVINE, H.; REID, D. S. Beyond water activity: Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 30, p. 115–360, 1991. ISSN 15497852. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/1854434/>. Acesso em: 15 set. 2020.

SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; GUILBERT, S. Phase transitions of bovine hide gelatin plasticized by water. In: **Biopolymer Science: Food and Non Food Applications**. France: Colloques de l'INRA, 1999. p. 111 – 123. Disponível em: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=FR1999004339>. Acesso em: 30 abr. 2022.

STRAHM, B. Fundamentals of polymer science as an applied extrusion tool. **Cereal foods world (USA)**, v. 43, 1998. ISSN 0146-6283. Disponível em: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US1997079025>. Acesso em: 20 mar. 2022.

TELIS, V. R. N.; SOBRAL, P. J. A. Glass transition and state diagram for freeze-dried pineapple. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 34, p. 199–205, 2001. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/31279>. Acesso em: 15 abr. 2022.

TRUONG, T. *et al.* Crystallisation and glass transition behaviour of chilean raisins in relation to their sugar compositions. **Food Chemistry**, v. 311, p. 125–929, 2020. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/337881793_Crystallisation_and_glass_transition_behaviour_of_Chilean_raisins_in_relation_to_their_sugar_compositions. Acesso em: 28 jun. 2021.

VILLADIEGO, A. M. D. *et al.* **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. 2 ed. rev. ed. Embrapa, 2012. 326 p. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/259054710_Fundamentos_de_estabilidade_de_alimentos. Acesso em: 05 out. 2021.

VODOVOTZ, Y.; CHINACHOTI, P. Thermal transitions in gelatinized wheat starch at different moisture contents by dynamic mechanical analysis. **Journal of Food Science**, v. 61, 1996. Disponível em: <https://ift.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-2621.1996.tb10905.x>. Acesso em: 15 abr. 2022.

WHITE, G. W.; CAKEBREAD, S. H. The glassy state in certain sugar-containing food products *. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 1, n. 1, p. 75, 1966. Disponível em: <https://ifst.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1365-2621.1966.tb01031.x>. Acesso em: 10 dez. 2021.

WHITE, K. L.; BELL, L. N. Glucose loss and maillard browning in solids as affected by porosity and collapse. **Journal of Food Science**, v. 64, n. 6, p. 1010–1014, 1999. Disponível em: <https://ift.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-2621.1999.tb12270.x>. Acesso em: 15 abr. 2022.

WUNDERLICH, B.; TURI, E. A. **Thermal Characterization of Polymeric Materials**. 2 ed. ed. Academic Press, 1981. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/book/9780127037806/thermal-characterization-of-polymeric-materials>. Acesso em: 10 dez. 2021.

YAMAKI, S. B.; PEDROSO, A. G.; ATVARS, T. D. Z. O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (físico-química). **Química Nova**, v. 25, p. 333, 2002. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/8mPxfBX8MVCKQFHDpcNtNgz/?lang=pt#:~:text=Do%20ponto%20de%20vista%20deste,tempo%20de%20se%20cristalizar13>. Acesso em: 13 nov. 2020.

ZELEZNAK, K. J.; HOSENEY, R. C. The glass transition in starch. **Cereal Chemistry**, v. 64, p. 121 – 124, 1987. Disponível em: <https://eurekamag.com/research/006/684/006684282.php>. Acesso em: 30 abr. 2022.

**ANEXO A – Estudos realizados utilizando alimentos para avaliar
faixas de transição vítrea**

ARTIGO ANALISADO	ALIMENTO UTILIZADO	OBJETIVO DO ESTUDO	ANÁLISES FEITAS	FAIXA DE TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA	REFERÊNCIAS
Crystallisation and glass transition behaviour of Chilean raisins in relation to their sugar compositions	Uvas passas chilenas	Avaliar se as proporções de componentes de açúcar, fração de água e condições de armazenamento, tem efeito sob a cristalização e temperatura de transição vítrea (Tg) de três passas chilenas	Análises da composição química e propriedades físico-químicas de amostras iniciais de passas, calorimetria de varredura diferencial (DSC), microscopia de luz polarizada e difração de raios X (DRX)	-56,3°C a -1,5°C	(TRUONG et al., 2020)
Drying characteristics, microstructure, glass transition temperature, and quality of ultrasound-strengthened hot air drying on pear slices	Fatias de Pera	Avaliação dos efeitos de diferentes potências ultrassônicas e temperaturas de secagem nas características de secagem e na qualidade das fatias de pera	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura, TPC, TFC, Determinação do conteúdo de VC	-5 °C a -40°C	(LIU et al., 2019)
Thermal, Dynamic-mechanical, and Dielectric Analysis of Phase and State Transitions of Frozen Wheat Doughs	Massas de Trigo Congeladas	Investigar estado físico da massa de trigo em temperaturas abaixo de zero, e as propriedades de absorção de água da massa liofilizada.	Calorimetria de varredura (DSC), Análise dinâmico-mecânica (DMA) e Análise dielétrica (DEA)	-30°C	(LAAKSONEN; ROOS, 2000)
Glass Transition and Sticky Point Temperatures and Stability/Mobility Diagram of Fruit Powders	Abacaxi, Tomate e Manga	Estudo sobre transição vítrea, temperatura em pontos pegajosos e estabilidade/ mobilidade	Calorimetria diferencial de Varredura (DSC); aW; Teor de umidade	Manga: 62°C Abacaxi: 47,5°C Tomate:28°C	(JAYA; DAS, 2009)
The role of the glass transition temperature of the maximally-frozen-concentrated phase in the storage stability of frozen Escamoles (<i>Liometopum apiculatum</i> M.)	Escamoles	O objetivo desta pesquisa foi medir a curva de congelamento e os parâmetros da fase maximamente concentrada por congelamento de Escamoles e propor seu uso na prevenção de alterações químicas e estruturais durante o armazenamento congelado.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	61,5°C	(GRAJALES-LAGUNES et al., 2013)
State diagram of apple slices: glass transition and freezing curves	Maçãs	Determinar o diagrama de estado através de pontos de congelamento e temperatura de transição vítrea e curva de congelamento.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	-57,8°C	(BAI et al., 2001)
Properties of Frozen Wheat Doughs at Subzero Temperatures	Massas de Trigo Congeladas	Estudo das propriedades do estado físico da massa de trigo em temperaturas abaixo de zero, e das propriedades de absorção de água da massa	Calorimetria de varredura (DSC), Análise dinâmico-mecânica (DMA) e Ressonância Magnética Nuclear	-32°C	(RÁSÄNEN et al., 1998)