



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

MONIQUE DE OLIVEIRA MAIA

**TAMARINDO (*Tamarindus indica* L.) DESIDRATADO: EFEITO DE REDUÇÃO DA
ACIDEZ E DO TEOR DE SÓLIDOS DA POLPA NO PROCESSO DE
LIOFILIZAÇÃO, NA COMPOSIÇÃO DE METABÓLITOS E ESTABILIDADE NA
ESTOCAGEM**

FORTALEZA

2019

MONIQUE DE OLIVEIRA MAIA

TAMARINDO (*Tamarindus indica* L.) DESIDRATADO: EFEITO DE REDUÇÃO DA ACIDEZ E DO TEOR DE SÓLIDOS DA POLPA NO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO, NA COMPOSIÇÃO DE METABÓLITOS E DE ESTABILIDADE NA ESTOCAGEM

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Machado de Sousa.

Coorientador: Prof. Dr. Nédio Jair Wurlitzer.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M187t Maia, Monique de Oliveira.
Tamarindo (*Tamarindus indica* L.) desidratado : efeito de redução da acidez e do teor de sólidos da polpa no processo de liofilização, na composição de metabólitos e estabilidade na estocagem / Monique de Oliveira Maia. – 2019.
110 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Paulo Henrique Machado de Sousa.
Coorientação: Prof. Dr. Nédio Jair Wurlitzer.
1. Aglomeração. 2. Armazenamento. 3. Fibras. 4. Fenólicos. 5. Pó. I. Título.

CDD 664

MONIQUE DE OLIVEIRA MAIA

TAMARINDO (*Tamarindus indica* L.) DESIDRATADO: EFEITO DE REDUÇÃO DA ACIDEZ E DO TEOR DE SÓLIDOS DA POLPA NO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO, NA COMPOSIÇÃO DE METABÓLITOS E DE ESTABILIDADE NA ESTOCAGEM

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Aprovada em: 11/04/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Henrique Machado de Sousa (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Nédio Jair Wurlitzer (Coorientador)
Embrapa Agroindústria Tropical

Profª. Dra. Luciana de Siqueira Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Ingrid Vieira Machado de Moraes
Embrapa Agroindústria Tropical

Prof. Dr. José Maria Correia Costa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Ana Paula Dionísio
Embrapa Agroindústria Tropical

Dr. Edy Sousa de Brito
Embrapa Agroindústria Tropical

À Deus.

Aos meus pais, Terezinha e Eilson.

Ao meu marido, João.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo.

À Funcap, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

À Universidade Federal do Ceará e a Embrapa por todo suporte e apoio.

Ao Prof. Dr. Paulo Henrique, pela excelente orientação e acolhida neste percurso.

Muito obrigada pelo direcionamento necessário no desenvolvimento da pesquisa.

Ao Dr. Nedio Jair pelas valiosas orientações, por compartilhar de seus conhecimentos e pela amistosa convivência. Meu muito obrigada.

Aos professores participantes da banca examinadora Luciana, Ingrid, José Maria, Ana Paula e Edy pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos colegas queridos da UFC e Embrapa que me acompanharam nessa jornada: John, Bruno, Cláudia, Robério, Jéssica, Glauber, Lidi, Carol Garcia, Carol Lima, Karine, Larissa e Sandra. Valeu muito a pena ter conhecido vocês.

Aos pesquisadores e técnicos da Embrapa que em algum momento ajudaram e foram solícitos: Ana Paula, Ingrid, Janice, Ídila, Edy, Lorena, Paulo, Lilian, Fátima, Hilton e Márcia. Muito obrigada.

Ao professor José Maria pelo apoio no desenvolvimento do estudo de estabilidade juntamente com os queridos do Laconsa: Diácomo, Janaina, Luciana e Carla pelo auxílio nas análises, obrigada.

À coordenação e secretaria do curso de pós graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, nas pessoas da professora Elisabeth Cunha e Paulo Mendes, por todo suporte e profissionalismo.

Aos meus pais (Eilson e Terezinha) e irmãos (Mônica e Hudson) por serem meu porto seguro em qualquer situação.

Ao meu marido João, pelo amor e paciência nesta caminhada.

Ao Boninho, pelo afeto sincero e por sempre estar do meu lado.

A todos que contribuíram e de alguma forma fizeram parte deste ciclo.

Gratidão!

“Não se pode criar experiência. É preciso
passar por ela.”

(Albert Camus)

RESUMO

A polpa de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) contém fibras e compostos fenólicos que a torna atrativa para elaboração de produtos com potencial econômico e nutricional. No entanto, o sabor ácido característico é uma barreira sensorial e pode causar problemas na desidratação da polpa por liofilização. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito de redução da acidez e do teor de sólidos da polpa de tamarindo no processo de liofilização, na composição química e estabilidade. A condição de secagem foi avaliada pela redução da acidez (tratamentos Controle e Neutralizado, respectivamente, C = pH 3,5 e N = pH 2,5) e pela variação do teor de sólidos totais, ST (30, 25, 20, 15 e 10 %) da polpa e ajuste dos parâmetros de tempo e temperatura no processo. Caracterizou-se a polpa *in natura*, a polpa adicionada de água e os pós quanto à composição físico-química e centesimal. As polpas de tamarindo C e N com diferentes teores de ST foram avaliadas quanto o ponto de fusão por calorimetria de varredura diferencial (DSC). Os dados de fusão das polpas auxiliaram na configuração de dois programas de aquecimento (A e B). O efeito da redução da acidez foi avaliado na composição química através de análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência (UPLC-ESI-Q-TOF-MS^E). A estabilidade da polpa de tamarindo em pó (C e N) com e sem antiaglomerante (CaCO₃ a 2,5%) foi avaliada quanto aos parâmetros microbiológicos, físicos e propriedades de fluxo. Bem como a umidade de equilíbrio pelas isotermas de sorção. Os resultados indicaram que a redução da acidez teve efeito positivo na liofilização da polpa de tamarindo e não influenciou significativamente ($p > 0,05$) na composição dos compostos químicos quantificados por RMN. O ajuste do programa de aquecimento com menor tempo até a secagem primária usando o teor de sólidos a 20% minimizam a ocorrência de colapso da polpa C e N. Os compostos tentativamente detectados em UPLC-ESI-Q-TOF-MS^E indicou a presença de fenólicos, representado principalmente por ácidos fenólicos, catequina e cianidina. Em estudo da polpa de tamarindo em pó evidenciou-se o modelo de GAB como mais adequado para descrever as isotermas de adsorção da polpa de tamarindo em pó de todos os tratamentos. Em relação a estabilidade todos os tratamentos (C e N) com e sem CaCO₃ apresentaram dificuldade de fluxo e elevado grau de *caking*, principalmente os tratamentos C e C + CaCO₃. No entanto, os demais parâmetros avaliados se apresentaram de forma satisfatória e indicam a estabilidade da polpa de tamarindo em pó durante 150 dias de armazenamento para todos os tratamentos. Esse fator foi aliado à condição proporcionada pela embalagem. As camadas de nylon/alumínio/polietileno atuaram como barreira impedindo a contaminação microbiana, a entrada de umidade e manteve os

níveis de higroscopicidade e solubilidade estáveis. Estes aspectos foram fundamentais e conservaram a estabilidade do produto em 150 dias sob temperatura ambiente.

Palavras-chave: Aglomeração. Armazenamento. Fibras. Fenólicos. Pó.

ABSTRACT

Tamarind pulp (*Tamarindus indica* L.) contains fibers and phenolic compounds that make it interesting for the preparation of products with economic and nutritional potential. However, the characteristic taste acid is a sensory barrier and may cause problems in the dehydration of the pulp by lyophilization. The objective of this study was to evaluate the acidity reduction and solids content in tamarind pulp submitted to lyophilization process, its effects on chemical composition and stability. The drying condition was evaluated by reduction of acidity (Control and Neutralized treatments, respectively, C = pH 3.5 and N = pH 2.5) and by variation of the solids content, ST (30, 25, 20, 15 and 10%) of the pulp and by adjustment of the parameters of the time and temperature in the process. The *in natura* and the hydrated pulp, include the powder were characterized as for the physicochemical and centesimal composition. The tamarind pulp C and N with different ST contents were evaluated for melting point by Differential Scanning Calorimetry (DSC). The melting data of the pulps supported two heating program settings (A and B). The effect of the reduction of acidity was evaluated in the chemical composition by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC-ESI-Q-TOF-MS^E). The tamarind pulp powder stability (C and N) with and without anti-caking (CaCO₃ 2.5%) was evaluated by microbiological parameters, physical and flow properties. As well as moisture of equilibrium by sorption isotherms. The results indicated that the acidity reduction had a positive effect on the lyophilization of the tamarind pulp and did not significantly influence ($p > 0.05$) in the composition of the chemical compounds quantified by NMR. The adjustment of the heating program with less time until primary drying using 20% solids content minimizes the occurrence of collapse of the C and N pulp. The Compound putatively detected in UPLC-ESI-Q-TOF-MS^E indicated the presence of phenolic compounds, mainly represented by phenolic acids, catechin and cyanidin. In the study of the tamarind pulp powder, the GAB model was evidenced as more appropriate to describe the adsorption isotherms of the tamarind pulp powder of all treatments. Regarding to stability, all treatments (C and N) with and without CaCO₃ shown difficulty in the flow and a high degree of caking, especially the treatments C and C + CaCO₃. However, in the other parameters evaluated were satisfactory and indicate the stability of the tamarind pulp powder during 150 days of storage for all treatments. This factor it was allied to the condition provided by the packaging. The nylon / aluminum / polyethylene layers acted as a barrier preventing microbial contamination, moisture inflow and kept levels

of hygroscopicity and solubility stable. These aspects were critical in the conservation and stability of the product in 150 days at room temperature.

Keywords: Caking. Storage. Fibers. Phenolics. Powder.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Passos envolvidos no processo de liofilização.....	20
Figura 2 – Esquema de um liofilizador de produção industrial.....	21
Figura 3 – Diagrama de fases da água.....	22
Figura 4 – Alterações no pó durante o processo de <i>caking</i>	24
Figura 5 – Representação dos cinco tipos de isotermas descritas por Brunauer, Emmet e Teller.....	26
Figura 6 – Fluxograma de execução da pesquisa.....	29
Figura 7 – Programas de aquecimento para teste de liofilização.....	34
Figura 8 – Células em B.O.D à 25 °C ± 2°C.....	42
Figura 9 – Curvas de DSC da polpa de tamarindo controle (pH 2,5) com 30, 25, 20, 15 e 10% de sólidos totais.....	47
Figura 10 – Curvas de DSC da polpa de tamarindo neutralizada (pH 3,5) com 30, 25, 20, 15 e 10% de sólidos totais.....	48
Figura 11 – Polpa de tamarindo controle (pH 2,5) liofilizada com programa de aquecimento de 53 horas (a)	50
Figura 12 – Dureza e fraturabilidade da fatia de polpa de tamarindo liofilizada Controle (pH 2,5) e Neutralizada (pH 3,5) com diferentes teores de sólidos.....	51
Figura 13 – Polpa de tamarindo liofilizada, tratamento controle (pH 2,5) e neutralizado (pH3,5) com 20% de sólidos.....	51
Figura 14 – Espectro de ¹ H RMN da polpa de tamarindo em pó com apresentação dos sinais de compostos identificados.....	54
Figura 15 – Cromatogramas da polpa de tamarindo em pó controle (pH 2,5) e parcialmente neutralizada (pH 3,5) no modo de ionização negativo obtido por UPLC-ESI-Q-TOF-MS ^E	56
Figura 16 – Estrutura química dos ácidos vanílico e sirínico.....	58

Figura 17 – Espectro de massa MS ² de íons derivado do ácido cafeico e ácido cafeico hexosídeo em polpa de tamarindo em pó obtido por UPLC-ESI-Q-TOF-MS ^E em modo negativo.....	59
Figura 18 – Espectro de massa MS ² de íons derivado do ácido p-coumaroil hexose em polpa de tamarindo em pó obtido por UPLC-ESI-Q-TOF-MS ^E em modo negativo.....	61
Figura 19 – Estabilidade da polpa de tamarindo em pó quanto ao teor de umidade (%) durante o armazenamento de 150 dias sob temperatura ambiente.....	64
Figura 20 – Polpa de tamarindo em pó com e sem adição de antiulectante na estabilidade.....	67
Figura 21 – Estabilidade da polpa de tamarindo em pó quanto a higroscopicidade (g / 100 g), grau de <i>caking</i> (%) e solubilidade (%) durante o armazenamento de 150 dias sob temperatura ambiente.....	68
Figura 22 – Curvas de isotermas de adsorção da polpa de tamarindo em pó controle e neutralizada com e sem antiulectante nas temperaturas de 25 e 40 °C (linhas) previstas pelo modelo de GAB.....	74
Figura 23 – Efeito da temperatura nas curvas de isotermas de adsorção da polpa de tamarindo em pó controle com antiulectante prevista pelo modelo de GAB.....	75
Figura 24 – Curvas de isotermas de adsorção da polpa de tamarindo em pó nas temperaturas de 25 e 40 °C (linhas) previstas pelo modelo de GAB.....	76
Figura 25 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 1 identificado como ácido tartárico.....	93
Figura 26 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 2 identificado como ácido cítrico.....	94
Figura 27 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 3 identificado como ácido málico.....	95
Figura 28 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 4	96

identificado como ácido gálico.....	
Figura 29 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 5 identificado como ácido vanílico.....	97
Figura 30 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 6 identificado como ácido protocatecuico.....	98
Figura 31 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 7 identificado como ácido siríngico.....	99
Figura 32 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 8 identificado como ácido cafeico hexosídeo.....	100
Figura 33 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 9 identificado como ácido clorogênico.....	101
Figura 34 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 10 identificado como ácido cafeico.....	102
Figura 35 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 11 identificado como ácido p-coumaroil hexosídeo.....	103
Figura 36 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 12 identificado como ácido isopropilmálico.....	104
Figura 37 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 13 identificado como cianidina.....	105
Figura 38 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 14 identificado como catequina.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Modelos matemáticos utilizados para ajuste dados experimentais de isotermas de adsorção.....	27
Tabela 2	– Classificação do tipo de fluxo de produtos sólidos armazenáveis.....	41
Tabela 3	– Atividade de água de soluções salinas saturadas a $21\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$	42
Tabela 4	– Caracterização físico-química e centesimal da polpa de tamarindo.....	44
Tabela 5	– Temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$) da polpa de tamarindo obtida por DSC.....	49
Tabela 6	– Caracterização físico-química e centesimal da polpa de tamarindo em pó....	52
Tabela 7	– Identificação e quantificação de metabólitos da polpa de tamarindo em pó..	55
Tabela 8	– Compostos detectados na polpa de tamarindo em pó (<i>Tamarindus indica</i> L.) controle (pH 2,5) e parcialmente neutralizada (pH 3,5) em experimento UPLC- ESI-Q-TOF-MS ^E no modo negativo de ionização.....	56
Tabela 9	– Contagem de aeróbios mesófilos (UFC/g) em polpa de tamarindo em pó em armazenamento de 150 dias.....	63
Tabela 10	– Contagem fungos filamentosos (UFC/g) em polpa de tamarindo em pó em armazenamento de 150 dias.....	63
Tabela 11	– Dados de estabilidade dos parâmetros cor (L^* , a^* , b^*) e diferença total de cor (ΔE) da polpa de tamarindo em pó controle e neutralizada com e sem antiulectante.....	66
Tabela 12	– Índice de fluxo (ffc) da polpa de tamarindo em pó controle (pH 2,5) e neutralizada (pH 3,5) com e sem adição de antiulectante.....	70
Tabela 13	– Valores de densidade aparente (Kg / m^3) da polpa de tamarindo em pó controle (pH 2,5) e neutralizado (pH 3,5) com e sem adição de carbonato de cálcio (2,5%).....	71
Tabela 14	– Dados de isotermas de adsorção dos modelos GAB, BET, Henderson e Oswin para as temperaturas de 25 e 40 $^{\circ}\text{C}$ em amostras de polpa de tamarindo em pó (<i>Tamarindus indica</i> L.).....	73
Tabela 15	– Programa de aquecimento 53 horas (a) no processo de liofilização.....	88

Tabela 16 – Programa de aquecimento 53 horas (b) no processo de liofilização.....	89
Tabela 17 – Dados de Dureza e Fraturabilidade expressos em Newtons obtidos na análise de textura da polpa de tamarindo liofilizada controle (pH 2,5) e neutralizada (pH 3,5) com diferentes teores de sólidos.....	90
Tabela 18 – Dados de umidade na estabilidade dos pós de tamarindo armazenado por 150 dias, sob temperatura ambiente.....	91
Tabela 19 – Dados de atividade de água (a_w) na estabilidade dos pós de tamarindo armazenado por 150 dias, sob temperatura ambiente.....	91
Tabela 20 – Dados de higroscopicidade (g / 100g) na estabilidade dos pós de tamarindo armazenado por 150 dias, sob temperatura ambiente.....	91
Tabela 21 – Dados de grau de <i>caking</i> (%) na estabilidade dos pós de tamarindo armazenado por 150 dias, sob temperatura ambiente.....	92
Tabela 22 – Dados de solubilidade (%) na estabilidade dos pós de tamarindo armazenado por 150 dias, sob temperatura ambiente.....	92

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1	O tamarindo e potenciais benefícios à saúde	17
3.2	Estratégia tecnológica para conservação de tamarindo	18
3.3	Secagem por liofilização	19
3.4	Polpa de tamarindo em pó e o uso de antiemectante	23
3.5	Isotermas de sorção	25
4	MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1	Material	29
4.2	Métodos	29
4.2.1	<i>Obtenção da polpa de tamarindo</i>	29
4.2.1.1	<i>Despolpamento manual</i>	30
4.2.1.2	<i>Despolpamento mecânico</i>	30
4.2.2	<i>Caracterização físico-química e centesimal da polpa de tamarindo</i>	30
4.2.3	<i>Efeito do pH e do teor de sólidos na liofilização da polpa de tamarindo</i>	32
4.2.3.1	<i>Análise térmica da polpa de tamarindo – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	32
4.2.3.2	<i>Liofilização da polpa de tamarindo</i>	33
4.2.3.3	<i>Avaliação da polpa de tamarindo liofilizada</i>	34
4.3.4	<i>Caracterização físico-química e centesimal da polpa de tamarindo em pó</i>	35
4.3.5	<i>Caracterização química da polpa de tamarindo em pó</i>	35
4.3.5.1	<i>Ressonância Magnética Nuclear (¹H RMN)</i>	35
4.3.5.2	<i>Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência (UPLC-ESI-Q-TOF-MS^E)</i>	36
4.3.6	<i>Estabilidade da polpa de tamarindo em pó</i>	37
4.3.6.1	<i>Avaliação microbiológica</i>	37
4.3.6.2	<i>Umidade</i>	38
4.3.6.3	<i>Atividade de água</i>	38
4.3.6.4	<i>Cor</i>	38

4.3.6.5	<i>Higroscopicidade</i>	39
4.3.6.6	<i>Grau de caking</i>	39
4.3.6.7	<i>Solubilidade</i>	40
4.3.6.8	<i>Propriedades de fluxo</i>	40
4.3.7	<i>Determinação das isotermas de adsorção da polpa de tamarindo em pó</i>	41
4.3.8	<i>Análise estatística</i>	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Caracterização da polpa de tamarindo <i>in natura</i> (despolpamento manual) e polpa adicionada de água (despolpamento mecânico)	44
5.2	Efeito do pH e do teor de sólidos na liofilização	46
5.3	Caracterização físico-química e centesimal da polpa de tamarindo em pó .	52
5.4	Caracterização química da polpa de tamarindo em pó	53
5.4.1	<i>Ressonância Magnética Nuclear (¹H RMN)</i>	53
5.4.2	<i>Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência (UPLC-ESI-Q-TOF-MS^E)</i>	55
5.5	Estabilidade da polpa de tamarindo em pó	62
5.5.1	<i>Avaliação microbiológica</i>	62
5.5.2	<i>Umidade e atividade de água</i>	64
5.5.3	<i>Colorimetria da polpa de tamarindo em pó</i>	65
5.5.4	<i>Higroscopicidade, grau de caking e solubilidade</i>	67
5.6	Propriedade de fluxo da polpa de tamarindo em pó	70
5.7	Isotermas de adsorção da polpa de tamarindo em pó	72
6	CONCLUSÃO	77
	REFERÊNCIAS	78
	APÊNDICE A – PROGRAMAS DE LIOFILIZAÇÃO DA POLPA DE TAMARINDO	88
	APÊNDICE B – MÉDIA E DESVIO PADRÃO DOS DADOS DE TEXTURA DA POLPA DE TAMARINDO LIOFILIZADA COM DIFERENTES TEORES DE SÓLIDOS DOS TRATAMENTOS CONTROLE (PH 2,5) E PARCIALMENTE NEUTRALIZADO (PH 3,5).	90
	APÊNDICE C – MÉDIA E DESVIO PADRÃO DOS DADOS OBTIDOS DAS ANÁLISES DE ESTABILIDADE DA POLPA DE TAMARINDO EM PÓ ARMAZENADAS POR 150 DIAS SOB TEMPERATURA AMBIENTE	91

APÊNDICE D – ESPECTROS DE MASSA E ESTRUTURAS MOLECULARES DOS COMPOSTOS ENCONTRADOS NA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA EM UPLC-ESI-Q-TOF-MS² NOS EXTRATOS DE POLPA DE TAMARINDO EM PÓ	93
---	-----------

1 INTRODUÇÃO

O tamarindo (*Tamarindus indica* L.) pertence à família *Leguminosae*, é originário da África e possui desenvolvimento em diversas regiões tropicais, com grande adaptação no Nordeste brasileiro. Apesar de ganhar popularidade e ambientação climática, o fruto do tamarindeiro ainda é pouco explorado no Brasil (QUEIROZ, 2010; PEREIRA, 2006). Sua produção se dá principalmente em plantios espontâneos, pelo pequeno agricultor, e recentemente tem sido objeto de plantios planejados para produção em escala. Dada a sua importância social para a agricultura familiar, se faz necessário a elaboração de produtos que utilizem essa fruta como matéria-prima para agregar valor comercial (MAIA, 2018; SOUSA *et al.*, 2010).

A polpa de tamarindo é rica em fibras, compostos fenólicos e ácidos orgânicos que conferem propriedades benéficas para a saúde, como atividade antioxidante, anti-inflamatória e antibacteriana (KURU, 2014). Na medicina tradicional africana, a planta e os frutos do tamarindeiro são comumente utilizados como fitoterápicos, pois além de seus benefícios, são facilmente encontrados e economicamente acessíveis (HAVINGA, 2010).

As características sensoriais mais expressivas da polpa de tamarindo são: o sabor ácido e agridoce, a cor marrom escura e a textura fibrosa (SOUZA, 2015). O tamarindo pode ser aproveitado comercialmente pela indústria alimentícia para produção de doces, sorvetes, licores, refrescos, sucos concentrados e ainda como tempero para arroz, carne, peixe e outros alimentos (SOUSA, 2008).

Contudo, a elevada acidez do suco de tamarindo tem sido apontada como limitante para o consumo, de acordo com Maia (2018), a neutralização parcial da acidez do suco de tamarindo pode auxiliar no aumento da aceitabilidade sensorial deste produto. Outro fator que limita o uso do fruto, é a sua disponibilidade apenas em determinadas estações do ano e a perecibilidade da fruta *in natura*, configurando-se uma dificuldade de sua conservação e armazenamento.

Segundo Aguiar *et al.*, (2016) existe uma correlação positiva entre o estado nutricional de pacientes diabéticos e o consumo de 10 gramas por dia, da polpa de tamarindo desidratada. A ideia de desenvolver este projeto surgiu da necessidade de produção da polpa de tamarindo em pó, quando Passos (2017) avaliou a polpa de tamarindo liofilizada para investigar o efeito de seu consumo em pacientes com Diabetes Mellitus tipo 2. A mesma autora havia estudado em 2012, o índice glicêmico de frutas brasileiras, incluindo o tamarindo. E observou que o efeito do consumo de tamarindo em indivíduos saudáveis era

positivo, com pouca elevação glicêmica e em alguns casos ocorria a redução (PASSOS, 2012). Considerando as dificuldades observadas, a equipe sugeriu estudos para melhorar a aceitação do suco de tamarindo, pela redução da acidez, e também avaliar melhorias no processo de liofilização.

A desidratação por liofilização é indicada dentre os diversos métodos de secagem porque além de prolongar a vida útil preserva os componentes bioativos e nutricionais sem comprometer as características de sabor e aroma (NIREESHA, 2013; BEZERRA, 2014).

A liofilização da polpa de tamarindo é um ponto fundamental estudado no projeto, pois existem limitações durante o processo de secagem devido a composição da polpa. Esta possui elevado teor de açúcar e ácidos de baixo peso molecular, que podem causar problemas de colapsamento durante a secagem (BHUSARI; MUZAFFAR; KUMAR, 2014). Quando estes compostos estão presentes em grandes quantidades em polpas ou sucos de frutas, eles passam por uma rápida remoção da água durante a secagem primária. Com isto, a matriz sólida resultante pode se apresentar de forma instável e causar mudanças indesejáveis, incluindo a higroscopicidade, aglutinação e o colapso (CANO-HIGUITA *et al.*, 2015).

Assim, para minimizar os efeitos causados por problemas relacionados com a viscosidade e higroscopicidade, considerando o alto teor de ácidos como fator limitante para uma boa secagem e para aceitação sensorial, justifica-se a investigação do efeito de redução da acidez no processo de liofilização da polpa de tamarindo e a estabilidade da polpa de tamarindo em pó na estocagem. O uso de antiaglomerante após a liofilização também foi avaliado conforme achados satisfatórios na redução da aglomeração da polpa de tamarindo em pó estudada por Passos (2017).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Analisar o efeito da redução da acidez e do teor de sólidos da polpa de tamarindo no processo de liofilização, avaliar sua influência na composição de metabólitos e na estabilidade da polpa de tamarindo em pó com uso de carbonato de cálcio como antiulectante.

2.1 Objetivos específicos

- Caracterizar a polpa de tamarindo obtida de despulpamento manual (*in natura*) e mecânico (diluição 1:1 fruto/água) quanto à composição físico-química e centesimal;
- Analisar o efeito de redução da acidez e do teor de sólidos nas condições de liofilização da polpa de tamarindo (programa de temperatura das prateleiras para qualidade do processo), considerando propriedades de calorimetria (DSC), temperatura de fusão da polpa e de textura após a secagem;
- Caracterizar quanto a composição físico-química e centesimal a polpa de tamarindo em pó dos tratamentos controle (pH 2,5) e com acidez reduzida (pH 3,5) obtida por liofilização;
- Identificar os compostos majoritários da polpa de tamarindo em pó (pH 2,5 e 3,5) por ressonância magnética nuclear (^1H RMN) e cromatografia líquida de ultra eficiência (UPLC-ESI-Q-TOF-MS^E) avaliando o efeito da redução da acidez na composição de metabólitos;
- Avaliar a estabilidade e as propriedades de fluxo da polpa de tamarindo em pó (pH 2,5 e 3,5) com e sem adição de carbonato de cálcio na estocagem por 150 dias;
- Avaliar por modelagem matemática as isotermas de sorção da polpa de tamarindo em pó (pH 2,5 e 3,5) com e sem adição de carbonato de cálcio como antiulectante.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 O tamarindo e potenciais benefícios à saúde

O tamarindo ou tamarino tem nome científico *Tamarindus indica* L. e origem no continente africano, de onde se dispersou por diversas regiões tropicais. Atualmente, o maior produtor mundial de tamarindo é a Índia, com produção estimada de 250 mil toneladas por ano. É encontrado nas regiões Norte, Nordeste, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil, em plantações espontâneas e de cultura não planejada. O tamarindeiro é uma árvore de copa alta, seu fruto apresenta forma de vagem e polpa macia e escura quando madura (BRASIL, 2015).

O fruto maduro do tamarindeiro contém cerca de 30 a 50% de polpa, 11 a 30% de casca e fibra, 25 a 40% de semente (RAO; MATHEW, 2012). Entre as frutíferas tropicais exóticas, o tamarindo destaca-se por sua excelente qualidade nutricional e vem despertando interesse da população por suas propriedades medicinais (SEGATO; MUNDURUCA; SOUZA, 2017; GÓES *et al.*, 2016). O tamarindo contém metabólitos primários e secundários, como ácidos fenólicos, catequinas, procianidinas e tri terpenos (TRIL *et al.*, 2014; KURU, 2014).

Sudjaroen *et al.* (2005) confirmaram a presença de estruturas fenólicas na polpa e semente de tamarindo. Os perfis de procianidinas detectados em ambas as partes da fruta são semelhantes aos encontrados em uvas, feijão e ameixas. E podem desempenhar um papel importante na saúde agindo na prevenção de doenças.

As estruturas de compostos fenólicos são caracterizadas por apresentarem um anel benzênico, um grupamento carboxílico e um ou mais grupamentos de hidroxila e/ou metoxila na molécula (HOFFMANN, 2016). E podem ter muitos efeitos biológicos em termos de promoção da saúde. Um efeito protetor importante é a redução do dano oxidativo, que nos sistemas vivos está fortemente associado a mutagênese, carcinogênese, envelhecimento, aterosclerose, inibição no crescimento de patógenos e células cancerígenas (ALMEIDA; SILVA; GONÇALVES, 2018; CHEN; INBARAJ; CHEN, 2012; SUDJAROEN *et al.*, 2005).

A polpa de tamarindo é uma excelente fonte de fibras e minerais. Contém glicose, frutose e arabinose como açúcares invertido e possui baixo pH, o que lhe confere o característico sabor ácido (TAHA, NOUR, ELKHALIFA, 2016).

O consumo de fibras tem sido associado com a redução do risco de algumas doenças como hipertensão, diabetes melito e desordens gastrointestinais (BERNAUD; RODRIGUES, 2013). O consumo de tamarindo pode promover melhoras nos níveis de

colesterol e glicose. Em estudo de Uchenna, Shori e Baba (2017) com ratos, observaram que a inclusão de tamarindo na dieta influencia no desempenho alimentar e de crescimento, auxiliando na diminuição de glicose no sangue, do colesterol sérico e aumentando o armazenamento de glicogênio.

Passos (2017) observou que polpa liofilizada de tamarindo apresentou efeitos hipolipemiantes em seres humanos diabéticos. O produto derivado do tamarindo obteve boa aceitação pelos participantes da pesquisa e após quatro semanas de utilização, observou-se resultado significativo na diminuição das taxas de triacilglicerol.

Em estudo da composição da polpa de tamarindo, Sulieman *et al.* (2015) confirmaram a presença de minerais na polpa de tamarindo, os dados apresentam as concentrações de cálcio (139 a 179,5 mg / 100 g), potássio (110 a 345,5 mg / 100 g), ferro (95 a 100 mg / 100 g) e fósforo (3,4 a 9,5 mg / 100 g). A composição mineral da polpa de tamarindo também foi avaliada por Amoo e Atasié (2012), indicando a presença de cálcio, sódio, potássio, zinco, ferro, magnésio, fósforo e manganês.

O consumo da polpa de tamarindo em pó foi satisfatório em estudos com pacientes diabéticos, indicando melhora no estado nutricional, com redução do índice de massa corpórea em pacientes obesos (AGUIAR *et al.*, 2016). Além disso, o tamarindo apresenta efeito protetor pancreático e de regulação da glicose, causados pelo aumento no nível de cálcio (Ca^{2+}), com efeito similar ao da insulina (KURU, 2014).

Estudos indicam que um inibidor de tripsina do tipo Kunitz foi isolado a partir da semente do tamarindo, o mesmo auxilia na redução do ganho de peso, por meio de sua ação sacietogênica através de um efeito mediado pelo aumento da colecistocinina. Assim, o uso deste inibidor na prevenção e/ou tratamento da obesidade tem potencial biotecnológico para aplicações relacionadas à saúde (MEDEIROS *et al.*, 2018; RIBEIRO *et al.*, 2015).

3.2 Estratégia tecnológica para conservação de tamarindo

O interesse pela pós-colheita de frutas tem aumentado nos últimos anos no Brasil, em virtude do aumento do consumo, da necessidade de um abastecimento permanente do mercado com frutas frescas e do incremento no volume de exportações. A estocagem dos frutos de tamarindo por longos períodos é, entretanto, um problema devido à fragilidade da casca, que se quebra com facilidade, expondo seu conteúdo. Além disso, durante o armazenamento, a polpa de tamarindo torna-se muito escura, amolecida, pegajosa devido ao

efeito causado pela degradação da pectina e apresenta grande absorção de umidade, sobretudo, quando armazenado em ambiente úmido (BRASIL, 2015).

A comercialização de produtos desidratados representa um mercado interessante e ganha atenção pela versatilidade e praticidade de consumo. Esta forma de oferta proporciona um produto estável e de fácil reconstituição (BORGES, 2015). Neste contexto, a desidratação por liofilização, objeto do presente estudo, constitui como uma técnica apropriada para polpa de tamarindo.

Geralmente, o pós de sucos e polpas de frutas obtidos pelo processo de liofilização são caracterizados por uma elevada higroscopicidade. Isso porque os sucos e polpas são, em sua maioria, constituídos por soluções aquosas com grandes quantidades de carboidratos simples, como sacarose, glicose e frutose, que representam cerca de 95% dos sólidos presentes. Esses açúcares são responsáveis por fortes interações com moléculas de água, principalmente quando se apresentam no estado amorfo, por esse motivo a quantidade de açúcares determina o quão higroscópico é o estado amorfo dos pós obtidos desses alimentos quando liofilizados (CARLOS; RESENDE; CAL-VIDAL, 2005).

A vida útil de um alimento desidratado, tem como principal fator limitante o ganho de umidade. Neste aspecto, é importante considerar o material da embalagem utilizada para acondicionar o pó, que deve agir como uma barreira contra a umidade, além dos cuidados com a temperatura e umidade relativa do ambiente no armazenamento (MUZAFFAR; KUMAR, 2016). As principais características de uma boa embalagem para produto desidratado, são a barreira ao vapor de água, gases e sua capacidade de termossoldagem (BARÃO, 2011).

As polpas de frutas em pó podem ser reconstituídas em água para formulação de sucos ou adicionadas como ingredientes em iogurtes, sorvetes ou incorporada em bolos. A remoção da água no processo de secagem por liofilização permite que os componentes da matéria-prima sejam agregados, preservando nutrientes e compostos bioativos (SOUSA, 2008; RODRIGUES, 2017).

3.3 Secagem por liofilização

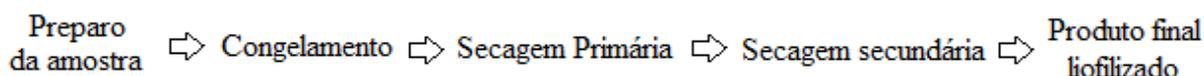
A liofilização é um processo de desidratação, no qual uma substância é previamente congelada e então, a quantidade de solvente (geralmente água) é reduzida, primeiro por sublimação e posteriormente por dessorção, em condições de vácuo. Uma das principais características do processo é a retirada da água do alimento à níveis que impeçam a

atividade biológica e reações químicas, sem submetê-lo a elevadas temperaturas (NIREESHA, 2013; TERRONI, *et al.*, 2011; MARQUES, 2008).

Atualmente, o processo de liofilização tem diversas aplicações nas áreas farmacêutica e biotecnológica (vacinas e fármacos), alimentícia e tecnologia química (NIREESHA *et al.*, 2013) originando produtos de alta qualidade quando comparados com outros métodos de secagem (RATTI, 2013).

A Figura 1 mostra os passos envolvidos no processo de liofilização, desde a preparação da amostra até a obtenção do produto.

Figura 1 – Passos envolvidos no processo de liofilização.



Fonte: Nireesha *et al.*, (2013).

O sistema de liofilização é constituído normalmente por cinco componentes básicos: câmara de vácuo, bomba de vácuo, condensador, sistemas de refrigeração e aquecimento. Uma liofilização bem sucedida é fortemente dependente de uma boa condutividade térmica. Para isso, os recipientes usados no processo de liofilização devem ser capazes de atender a vários requisitos de transferência de calor, como por exemplo, oferecer boa condutividade térmica; bom contato térmico com a prateleira do liofilizador, que é a fonte de calor durante o processamento (NIREESHA *et al.*, 2013).

Na câmara de vácuo o material congelado é disposto nas prateleiras, durante o processo (sob vácuo) ocorre a transferência de calor pelas prateleiras ligadas ao sistema de aquecimento; o condensador, normalmente atuando em temperatura inferior a -30°C , fica localizado em uma câmara contendo uma serpentina onde a água sublimada do produto será congelada e retida, evitando que essa água se misture ao óleo da bomba de vácuo, causando problemas de eficiência e de manutenção. Ao final do processo de liofilização, o gelo é liquefeito por aquecimento da serpentina e a água é drenada. A bomba de vácuo permite juntamente com a válvula manter o sistema sob vácuo durante o processo (NIREESHA *et al.*, 2013; AB BIOTECHNOLOGY, 2018). Na Figura 2 é representado o esquema de um liofilizador industrial com produção de pequena e média escala.

Figura 2 – Esquema de um liofilizador de produção industrial.

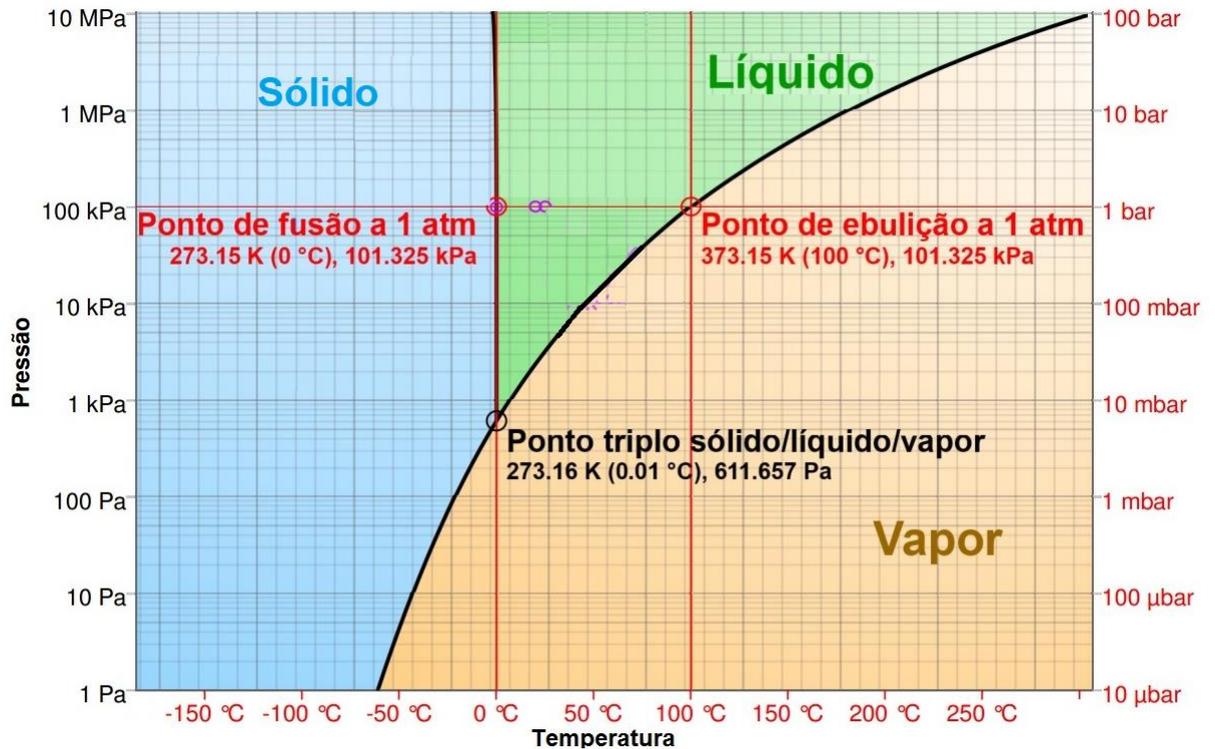


Fonte: Adaptado de Liobras (2019).

A secagem por liofilização é precedida de um pré-tratamento da amostra, que inclui qualquer método de tratamento e formulação do produto antes do processo, o qual será submetido a três estágios principais de operação: congelamento, secagem primária e secundária (NIREESHA *et al.*, 2013; TERRONI, *et al.*, 2011).

A liofilização só pode ocorrer quando a temperatura e a pressão parcial do vapor de água forem inferiores às do ponto triplo da água (3000 μmHg à temperatura de 0,098 °C para a água no estado puro. A Figura 3 mostra as etapas do processo de liofilização representada pelo diagrama de fases da água.

Figura 3 – Diagrama de fases da água.



O estado sólido representa a etapa em que a amostra é resfriada até a formação dos cristais de gelo. A sublimação consiste no aquecimento da amostra sob condições de pressão abaixo do ponto triplo. A ebulição consiste na retirada da água ainda ligada a estrutura porosa da amostra. Fonte: Chaplin (2018).

A taxa de congelamento pode determinar os locais, tamanho e distribuição dos cristais de gelo formados. Quando o congelamento avança lentamente, a água do interior das células se difunde para fora, e nesse lugar os cristais são formados. Isto resulta na contração da célula que ocasiona um dano permanente na estrutura ou outras mudanças decorrentes do aumento da pressão osmótica. Por outro lado, se o congelamento avança rapidamente, as possibilidades de movimento da água são limitadas dentro do material, fazendo com que a água congele dentro das células, e os cristais formados incorporam-se na estrutura das paredes celulares. Assim, as condições de congelamento têm influência imediata no processo e se relaciona com as mudanças de transferências de calor do material (MARQUES, 2008; NOWAK *et al.*, 2016).

Na secagem primária, ocorre a remoção da água do material através do congelamento da parte líquida e posterior sublimação do gelo, que ocorre em condições de pressões muito baixas, dentro de uma câmara hermética (câmara de vácuo) em que o ar de dentro é removido por uma bomba de vácuo proporcionando a condição ideal para que ocorra a sublimação. Essas condições de pressão ocorrem sempre abaixo do ponto triplo, para forçar

a passagem dos cristais de gelo (estado sólido) ao estado gasoso (vapor). Formando uma estrutura porosa e amorfa, que normalmente contém 15 a 20% de água após a secagem primária (NIREESHA *et al.*, 2013; CARDOSO; RUBENSAM, 2011). A secagem secundária consiste na retirada da água ainda ligada na estrutura da amostra, por dessorção. Em uma condição ideal de secagem o produto final é seco e de fácil reconstituição (KASPER, WINTER, FRIESS, 2013; NIREESHA *et al.*, 2013).

Entre as vantagens do processo de liofilização estão a manutenção das propriedades nutritivas do alimento, conservação pela retirada da água, facilidade de transporte, de reconstituição e reidratação, redução das alterações sensoriais e elevada qualidade do produto final. As desvantagens são a suscetibilidade ao ganho de umidade, a porosidade e a solubilidade fazem com o que material seja muito higroscópico, os custos do equipamento e de operação (energético) são elevados e o processo é lento, podendo demorar cerca de 48 horas, aumentando o custo do processo (TERRONI *et al.*, 2011).

Dada a complexidade do processo de liofilização e suas consequências na qualidade do produto, diversos estudos buscam otimizar os parâmetros do processo, minimizando o tempo de secagem e reduzindo os custos operacionais sem afetar a qualidade do produto (BORGES, 2015).

3.4 Polpa de tamarindo em pó e o uso de antiulectante

As polpas de frutas em pó são boas alternativas para elaboração de produtos alimentares ou como ingredientes para serem incorporados na elaboração de outros alimentos. O que permite o consumo de frutas que normalmente não seriam consumidas *in natura*, seja por inviabilidade geográfica ou climática, por motivos de entressafra ou, simplesmente, pela facilidade de consumo (SAAD; CRUZ; FARIA, 2011).

No entanto, a secagem e armazenamento de polpas de frutas em pó apresentam dificuldades técnicas devido ao seu comportamento higroscópico e termoplástico a altas temperaturas e/ou umidade, com tendência a aglomeração dentro da embalagem, característica que está associada à composição do pó (CANO-HIGUITA *et al.*, 2015). Conforme classificação de Gea Niro Research Laboratory (2003) quanto à higroscopicidade (%) os pós podem ser: não higroscópico (<10); ligeiramente higroscópico (10,1 – 15,0); higroscópico (15,1 – 20,0); muito higroscópico (20,1 – 25,0) e extremamente higroscópico (>25). Em relação ao grau de *caking* (%) classificam-se como: não há formação de *caking* (<10,0); ligeira formação de *caking* (10,1 – 20,0); pó com formação de *caking* (20,1 – 50,0);

pó com muita formação de *caking* (>50,0). A Figura 4 mostra o mecanismo dessa aglomeração, denominada de *caking*.

Figura 4 – Alterações no pó durante o processo de *caking*.



Fonte: adaptado de Hartmann e Palzer (2011).

Na fase inicial do processo de formação de *caking*, o pó começa a ficar pegajoso e as partículas aderem umas às outras, o que leva a uma redução na capacidade de escoamento do pó. Em seguida, formam-se caroços frágeis e, com a progressão do processo, forma-se um aglomerado de pó estável. Após a formação do aglomerado, a ausência de uma estrutura interna de estabilização faz com que a partícula perca totalmente sua estrutura e forma. O pó entra em colapso, os poros abertos desaparecem e, finalmente, é obtida uma fusão amorfa altamente viscosa, semelhante a espuma, o que alguns autores chamam de liquefação. (HARTMANN; PALZER, 2011).

A qualidade da polpa de tamarindo em pó é afetada negativamente pela aglomeração no período de armazenamento. Para reduzir esses danos e para aumentar a qualidade dos produtos, tais aglomerações devem ser evitadas, a exemplo do uso de agentes de secagem (MUZAFFAR; KUMAR, 2016) e antiulectantes (PASSOS, 2017).

O carbonato de cálcio é um aditivo alimentar utilizado como antiulectante ou antiaglutinante, com a finalidade de reduzir as características higroscópicas dos alimentos e diminuir a tendência de adesão de partículas em pó. É mais utilizado em alimentos como: sal de mesa, temperos e aromatizantes em pó (LIMA, 2011). Após a liofilização da polpa de tamarindo, Passos (2017) detectou que as partículas de pó estavam aglomeradas e estudou o uso de carbonato de cálcio nas concentrações de 2,5%, 5,0% e 7,5%. Todas as concentrações apresentaram resultados satisfatórios, melhorando a fluidez do pó e diminuindo a aglomeração. A menor concentração foi indicada (2,5%), a fim de modificar ao mínimo a composição e não alterar o possível efeito funcional da farinha.

3.5 Isotermas de sorção

A isoterma de sorção é a relação entre a umidade de equilíbrio de um produto alimentício com a umidade do meio circundante a uma determinada temperatura. As alterações nas propriedades térmicas e físico-químicas de produtos desidratados estão relacionadas diretamente com a umidade relativa do meio ambiente, pois desempenham um papel importante nas mudanças do teor de água (MUZAFFAR; KUMAR, 2016; VÁSQUEZ *et al.*, 2013).

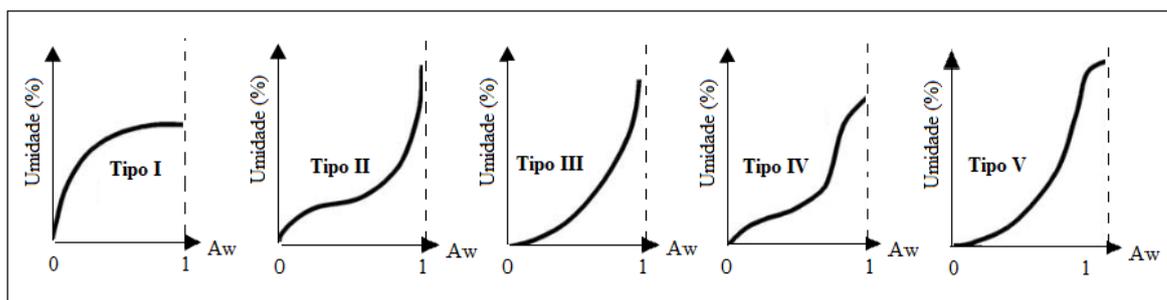
A descrição das isotermas são altamente importantes na ciência e tecnologia de alimentos, para otimização de processos de secagem, desenho de embalagens, estimar a qualidade, estabilidade e alterações da umidade que ocorrem durante o armazenamento dos alimentos (ANDRADE; LEMOS; PÉREZ, 2011).

Existem vários modelos matemáticos propostos para a descrição das isotermas de sorção. No entanto, a descrição dessas isotermas pode ser considerada um dos problemas mais estudados no âmbito da secagem de alimentos, pois é importante salientar que a isoterma é única para cada material analisado, e nem todas as equações fornecem resultados precisos diante da gama de atividade de água encontrada nos diversos gêneros alimentícios (MUZAFFAR; KUMAR, 2016; RODRÍGUEZ-BERNAL *et al.*, 2015).

A isoterma de sorção pode ocorrer de duas formas, por adsorção (fixação de moléculas de água na superfície de outra substância, o adsorvente) e dessorção (processo inverso) (RODRÍGUEZ-BERNAL *et al.*, 2015). Em alimentos desidratados, a isoterma de adsorção auxilia na compreensão do comportamento higroscópico do produto em pó, e com isso fornece informações importantes sobre a sua estabilidade (CANO-HIGUITA *et al.*, 2015).

As isotermas de sorção têm diversos formatos e muitos destes permitem pelo menos uma interpretação qualitativa (DAMODARAN; PARKIN; FENEMMA, 2010). Há cinco tipos de isotermas descritas por Brunauer, Emmet e Teller (BET) que dependem da natureza e tipo de alimento (MATHLOUTHI; ROGÉ, 2003), conforme mostra a Figura 5.

Figura 5 – Representação dos cinco tipos de isotermas descritas por Brunauer, Emmet e Teller.



Tipo I: conhecida como isoterma de Langmuir, é obtida pela adsorção de gás na camada monomolecular em sólidos porosos; Tipo II: Possui formato sigmoide, é representada por uma curva assintótica, obtida por produtos solúveis; Tipo III: conhecida como isoterma de Flory-Huggins, ela ocorre pela adsorção de um solvente abaixo da temperatura de transição vítrea; Tipo IV: obtida através da adsorção gerada por um sólido hidrofílico até máxima hidratação dos sítios de adsorção; Tipo V: é a isoterma de adsorção multicamada de BET, obtida pela adsorção de vapor de água, está relacionada aos Tipos II e III. Fonte: adaptado de Mathlouthi e Rogé (2003).

Para determinação experimental da umidade de equilíbrio torna-se necessário um ambiente com umidade relativa controlada. O método de controle de umidade relativa mais usado é o que utiliza compostos químicos, tais como soluções de sais. Cada solução apresenta um grau de ajuste de umidade relativa que pode ser obtido variando-se a concentração das soluções a diferentes temperaturas (PARK *et al*, 2001).

As isotermas de sorção são comumente apresentadas por modelos matemáticos em critérios empíricos e / ou teóricos. Muitos modelos de isotermas disponíveis podem categorizar-se em diferentes grupos, como os modelos cinéticos baseados em uma monocamada de água absorvida (modelo BET), modelos cinéticos baseados em uma camada e filme condensado (modelo de Guggenheum, Anderson e Boer - GAB), semi-empírico (modelo Halsey) e modelos puramente empíricos (modelos de Oswin e Smith) (MUZAFFAR; KUMAR, 2016).

A Tabela 1 mostra as fórmulas dos modelos matemáticos de GAB, BET, Henderson e Oswin utilizados para descrever as isotermas de sorção.

Tabela 1 – Modelos matemáticos utilizados para ajuste dados experimentais de isotermas de adsorção.

Modelos	Fórmulas	Equação
GAB	$X_e = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)}$	Eq. 1
BET	$X_e = \frac{X_m \cdot C \cdot a_w}{(1 - a_w)} \left[\frac{1 - (n + 1) \cdot (a_w)^n + n \cdot (a_w)^{n+1}}{1 - (1 - C) \cdot a_w - C \cdot (a_w)^{n+1}} \right]$	Eq. 2
Henderson	$X_0 = \left[\frac{-\ln(1 - a_w)}{b} \right]^{\frac{1}{a}}$	Eq. 3
Oswin	$X_0 = a \cdot \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^b$	Eq. 4

a_w = atividade de água; X_m = conteúdo de umidade na monocamada molecular (g de água por g de sólidos secos); X_0 = conteúdo de umidade de equilíbrio expresso em (g de água por g de sólidos secos); C , K = constante de sorção da camada molecular; a , b = parâmetros de ajuste.

Os modelos de Guggenheum, Anderson e Boer (GAB) e Brunauer, Emmet e Teller (BET) baseiam-se no conceito de umidade na monocamada (X_m). Na descrição de isotermas por estes modelos a umidade na monocamada é um parâmetro muito importante e crítico, correspondendo à quantidade de água fortemente adsorvida a sítios específicos na superfície dos alimentos, isto é, a água se adsorve na forma de camadas, a primeira camada se fixa por adsorção e as moléculas seguintes se fixam mediante pontes de hidrogênio, sendo o diâmetro dos capilares o fator que limita o número de camadas adsorvidas (PAVAN; SCHMIDT; FENG, 2012).

O modelo de Henderson descreve bem o comportamento de alimentos com uma ampla faixa de atividade de água (0,10 a 0,75) como grãos, cereais e frutas. No modelo proposto por Oswin há apenas dois parâmetros para estudar o equilíbrio higroscópico dos materiais biológicos, ou seja, duas constantes de fácil linearização (ROCHA, 2013).

Os quatros modelos detalhados permitem que com poucos dados experimentais seja possível construir isotermas de umidade, que podem ser facilmente interpolados para a obtenção de pontos nas regiões de baixa e de alta atividade de água (CORRÊA *et al.*, 2006).

Os elementos que se destacam na escolha do melhor ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais são o coeficiente de correlação (R^2) que representa a relação entre as respostas observadas e os valores previstos pelo modelo ajustado, e o erro

médio relativo (E), definido como a média da porcentagem de diferença relativa entre valores experimentais e preditos (LOMAURO, BAKSHI e LABUZA, 1985 *apud* ROCHA, 2013). Baseado nesses parâmetros é possível usar os dados experimentais obtidos na análise de isotermas para ajustar a um modelo que melhor descreva o comportamento higroscópico do pó em relação à umidade de equilíbrio.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

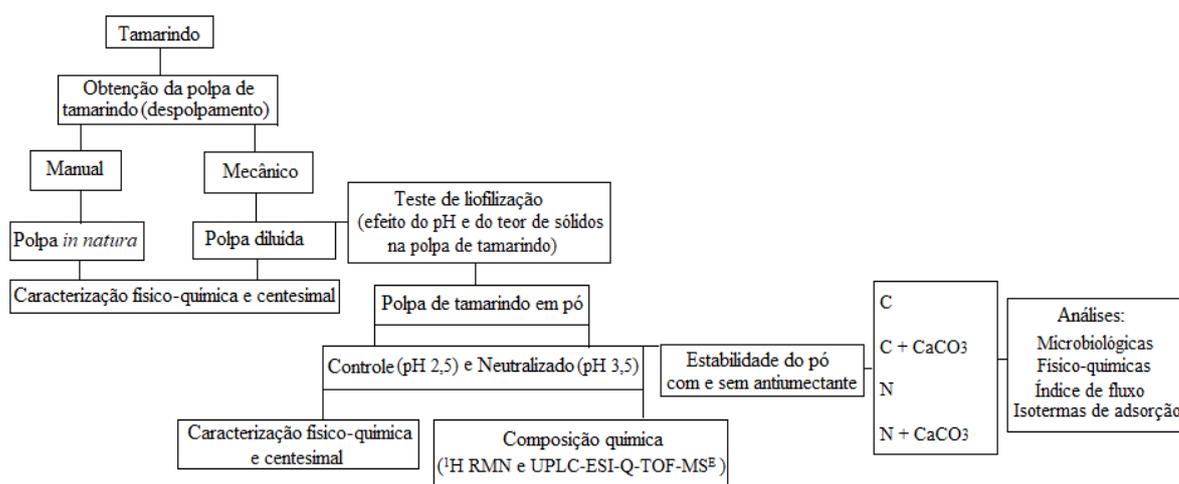
Os frutos de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) foram adquiridos sem casca e inteiros, provenientes da empresa Tamarindo do Brasil com área de produção em Tabuleiro de Russas, Ceará, Brasil. O tamarindo foi acondicionado em sacos de polietileno selados e armazenados sob congelamento a -18 °C até o momento de uso.

O carbonato de cálcio (CaCO_3) e hidróxido de potássio, de grau alimentício, e embalagem para acondicionamento da polpa de tamarindo em pó foram adquiridos no comércio local da cidade de Fortaleza, Ceará, Brasil.

4.2 Métodos

O fluxograma da Figura 6 apresenta os passos de execução da pesquisa, desde a obtenção até avaliação da estabilidade da polpa de tamarindo em pó C (controle pH 2,5), N (neutralizado pH 3,5) com e sem antiúmectante CaCO_3 (2,5%) na estocagem por 150 dias.

Figura 6 – Fluxograma de execução da pesquisa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.1 Obtenção da polpa de tamarindo

4.2.1.1 *Despolpamento manual*

Os frutos de tamarindo foram selecionados efetuando-se a retirada de frutos defeituosos e impurezas. O despolpamento manual foi realizado pela retirada da semente e da casca fibrosa ao redor da semente, separando a polpa da semente. A polpa obtida desta forma, permitiu a caracterização da parte polposa do tamarindo, sem a necessidade de adição de água para sua extração, sendo a mesma comparada com a polpa hidratada, obtida em despolpamento mecânico.

4.2.1.1 *Despolpamento mecânico*

O despolpamento mecânico foi realizado conforme o procedimento descrito por Maia (2018), em que ao avaliar parâmetros de despolpamento para o tamarindo, definiu as melhores condições de processo com diluição prévia do fruto em água, na proporção de 1:1 (fruto/água). Em seguida, a mistura foi homogeneizada por cinco minutos com agitação manual e colocada em repouso (hidratação) por um período de quatro horas. Ao final, o despolpamento foi realizado em despolpadeira (Bonina, modelo 0,25 dF) com batedores rotativos e peneira circular com furos de 2,5 mm. A polpa de tamarindo foi embalada em sacos de polietileno de 5 kg e armazenada em câmara de congelamento (- 18 °C) até o momento de uso.

4.2.2 *Caracterização físico-química e centesimal da polpa de tamarindo*

A polpa de tamarindo *in natura* (despolpamento manual) e a polpa de tamarindo adicionada de água (despolpamento mecânico) foram caracterizadas (base úmida) quanto a composição físico-química e centesimal através das análises em triplicata de pH, acidez titulável, umidade, cinzas, proteínas, lipídios, carboidratos, teor de fibras, conteúdo de compostos fenólicos totais e de ácido ascórbico, conforme os métodos descritos abaixo.

pH: a leitura do pH foi realizada utilizando potenciômetro calibrado com soluções padrão de pH 4,1 e 7,0. A amostra foi preparada realizando a diluição de 1 g da amostra em 10 mL de água destilada (AOAC, 2016).

Acidez titulável: por meio do método titulométrico, usando o fator do ácido tartárico (0,07505) e expresso em g de ácido tartárico por 100 g da amostra (AOAC, 2016).

O teor de sólidos solúveis foi determinado através de refratômetro portátil (Atago) conforme descrito pelo Instituto Adolf Lutz (IAL, 2008), e expresso em °Brix.

Umidade: o teor de umidade foi determinado através da pesagem de 3 g da amostra em cápsula de porcelana e colocada em estufa a $75\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ até obtenção de peso constante. Os resultados foram expressos em porcentagem (AOAC, 2016).

Cinzas: a determinação do teor de cinzas foi realizada por carbonização e incineração das amostras a $540\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ em mufla por 5 horas (AOAC, 2016). O resultado foi expresso em porcentagem.

Proteínas: o teor de proteína foi determinado através do método de micro Kjeldahl (AOAC, 2016) a partir da pesagem das amostras e posterior digestão e conversão das formas de nitrogênio em NH_3 , a qual foi destilada e em seguida titulada com ácido clorídrico 0,02 M. O valor de conversão em proteína utilizado foi 6,25 e os resultados foram expressos em porcentagem.

Lipídios: o teor de lipídios foi determinado pela análise de extrato etéreo utilizando extrator modelo XT15, ANKOM, conforme proposto por AOCS (2016) e ANKOM (2009), com resultado expresso em porcentagem.

Carboidratos: o teor de carboidratos foi determinado por diferença dos demais constituintes (umidade, cinzas, proteínas e lipídios) e expresso em porcentagem e (AOAC, 2016).

Fibra alimentar: as frações insolúveis e solúveis da fibra alimentar foram determinadas de acordo com o método 991.43 da AOAC (2010), utilizando analisador automático de fibra alimentar TDF-ANKOM. A fibra alimentar total (TDF) foi obtida pela soma das frações insolúvel e solúvel, e expressa em porcentagem.

Polifenóis extraíveis totais: os compostos fenólicos ou polifenóis extraíveis totais (PET) foram determinados pelo método espectrofotométrico utilizando o reagente Folin-Ciocalteu, solução de carbonato de sódio anidro (20%). A curva padrão foi elaborada com leitura em espectrofotômetro (700 nm) nas concentrações de 0 a 500 μL de solução de ácido gálico. A metodologia empregada seguiu proposta de Obanda e Owuor (1997) e o preparo do extrato de acordo com Larraury; Pupérez e Saura Calixto (1997) adaptada. Para a extração, foram preparados extratos utilizando como solventes extratores, as soluções aquosas de metanol (50%) e acetona (70%). Foram pesados 5 g de cada amostra em tubos de centrífuga e adicionados 4 mL de solução de metanol, homogeneizando a solução com um bastão de vidro e deixado em repouso em local com ausência de luminosidade durante 1 hora. Logo após a solução foi submetida ao processo de centrifugação durante 15 minutos a 15.000 rpm. O

sobrenadante foi recolhido, filtrando-o em papel filtro para um balão volumétrico de 10 mL. Ao resíduo da centrifugação, foi adicionada a solução de acetona e repetido o processo realizado anteriormente. O volume final foi ajustado para 10 mL com água destilada. Em tubos de ensaio, foram colocados 80, 100 e 150 µL de extrato e completando o volume para 1 mL com água destilada; 1 mL de reagente Folin-Ciocalteu; 2 mL de carbonato de sódio anidro (20%) e mais 2 mL de água destilada, com posterior homogeneização da solução utilizando um agitador de tubos. Em seguida foi realizada a leitura em espectrofotômetro a 700 nm e o resultado foi expresso em mg de EAG (equivalente em ácido gálico) / 100 g de amostra.

Ácido ascórbico: foi determinado através de método titulométrico com solução DFI (2,6 diclorofenolindofenol a 0,02 %) até coloração rósea clara permanente, utilizando-se 10 ml de polpa diluída em 50 mL de ácido oxálico 0,5 % de acordo com Strohecker e Henning (1967).

4.2.3 Efeito do pH e do teor de sólidos na liofilização da polpa de tamarindo

Para realizar o teste proposto neste item, foi utilizada a polpa de tamarindo obtida no despulpamento mecânico, conforme item 4.2.1.2, com pH (2,5) e o teor de sólidos (30%). A partir dela, foram preparados 5 tratamentos, sendo eles o Controle (pH 2,5), com 30%, 25%, 20%, 15% e 10% de sólidos totais (ST). O primeiro tratamento (30% de ST) foi equivalente à polpa obtida no despulpamento, enquanto os outros foram preparados com adição de quantidade de água potável adequada para obter o teor de ST indicado.

Para os tratamentos com acidez reduzida, o ajuste do pH foi efetuado até chegar 3,5 pela adição de hidróxido de potássio (solução a 15%), conforme Maia (2018). Para obter as concentrações de sólidos desejadas para cada tratamento (30, 25, 20, 15 e 10%), foi adicionada água potável em quantidade adequada. O teor de ST de cada tratamento foi confirmado através de análise de umidade em balança medidora (AND, modelo MX-50, Japão).

4.2.3.1 Análise térmica da polpa de tamarindo – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A determinação das propriedades calorimétricas, tendo em vista o ponto de fusão da polpa de tamarindo, foi realizada por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) em

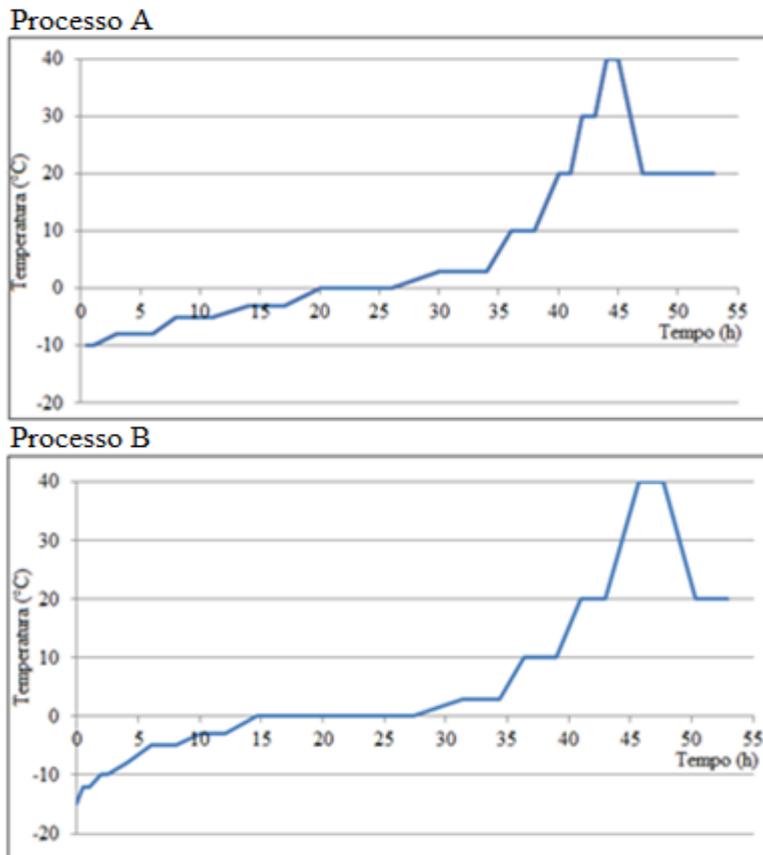
equipamento DSC (Q20 V24.9, Build 121). A análise foi aplicada nos tratamentos com diferentes teores de ST para polpa controle (pH 2,5) e parcialmente neutralizada (pH 3,5). As condições de análise ocorreram com medição de alíquota contendo aproximadamente 2 mg de amostra. Considerado o perfil endotérmico, a corrida de temperatura partiu de - 60 até 30 °C com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto e vazão do gás (nitrogênio) a 50 mL por minuto. As curvas de fluxo de calor (W/g), absorção de energia (J/g) e de temperatura foram obtidos através de software do equipamento.

4.2.3.2 *Liofilização da polpa de tamarindo*

Os tratamentos referentes às formulações de polpa de tamarindo foram preparados para o processo de liofilização. Para o congelamento, as polpas foram colocadas em formas, padronizando-se a espessura em 1 cm de polpa congelada. O congelamento foi efetuado em câmara (- 18 ± 2 °C) por 24 horas. E então, efetuado corte em fatias (6 x 6 cm) com auxílio de uma faca e tábua devidamente sanitizados com álcool (70%), sendo realizado dentro da câmara de congelamento, para evitar o rápido descongelamento das fatias.

As fatias congeladas foram dispostas em bandejas metálicas (codificadas), de dimensões apropriadas ao liofilizador. Em seguida, foram submetidas à congelamento a - 80 °C utilizando ultra freezer Sanyo modelo MDF-U33V. Posteriormente, foram liofilizadas em liofilizador industrial (modelo LIOTOP LP-510, Liobras, Brasil). Foram aplicadas duas configurações de programação de aquecimento (tempo e temperatura) das prateleiras do liofilizador, totalizando 53 horas de processo (Figura 7), sendo estas programações de temperatura também apresentadas nas Tabelas do Apêndice A. Destaca-se que a diferenciação entre estes programas considera, na opção de processo “A”, uma subida de temperatura mais rápida do que na opção de processo “B”.

Figura 7 – Programas de aquecimento para teste de liofilização.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3.3 Avaliação da polpa de tamarindo liofilizada

Após a liofilização, as amostras de cada tratamento foram rapidamente acondicionadas e seladas em sacos de polietileno metalizado para evitar absorção de umidade. Em seguida foram avaliadas visualmente quanto ao encolhimento da estrutura (indicativa de colapso) e avaliadas pressionando manualmente, observando-se a facilidade de trituração. Desta forma, foi possível estabelecer o efeito dos tratamentos (controle e neutralizado, com diferentes teores de sólidos totais na polpa congelada) na qualidade final das amostras desidratadas com relação à facilidade de preparação do pó, e estabelecer o programa de liofilização e qual o melhor teor de sólidos totais para o processo de secagem.

Após a liofilização (processo B), as amostras (fatias de polpa de tamarindo liofilizadas) de cada tratamento foram avaliadas quanto à dureza e fraturabilidade utilizando texturômetro TA-XT2i, Stable MS. As medições foram realizadas com uma probe cilíndrica

de 6 milímetros de diâmetro e empregando velocidade de compressão de 3 milímetros por segundo com intervalo de 5 segundos entre as compressões.

Para o teste de estabilidade e propriedades de fluxo, após a retirada do liofilizador, o material desidratado foi triturado em equipamento com lâminas Robot Coupe, modelo R502, e peneirado em peneira 40 mesh. Nos tratamentos com antiuimectante foram adicionados 2,5% (m/m) de carbonato de cálcio, e preparados sachets com 10 g de pó, em embalagem de alta barreira laminada com camadas de nylon/alumínio/polietileno, espessura de 106 micras (0,1mm) e fechados por termossoldagem.

4.3.4 Caracterização físico-química e centesimal da polpa de tamarindo em pó

O pó de tamarindo C e N foram caracterizados (base seca) quanto a composição físico-química e centesimal através das análises em triplicata de pH, acidez titulável, umidade, cinzas, proteínas, lipídios, carboidratos, teor de fibras e conteúdo de compostos fenólicos totais, conforme descrições do item 4.2.2.

4.3.5 Caracterização química da polpa de tamarindo em pó

A avaliação dos metabólitos presentes na polpa de tamarindo em pó (C e N) com o intuito de avaliar a influência da neutralização parcial do pH, nestes compostos foi realizada pela identificação e quantificação dos compostos majoritários através de Ressonância Magnética Nuclear (^1H RMN). Em seguida, foi realizada análise complementar com identificação de outros metabólitos existentes no pó da polpa de tamarindo por Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência (UPLC-ESI-Q-TOF-MS^E).

4.3.5.1 Ressonância Magnética Nuclear (^1H RMN)

Os espectros de ^1H RMN foram obtidos em um equipamento Agilent DD2 de 600 MHz (para núcleo de ^1H) e equipado com uma sonda One Probe de 5 mm de diâmetro interno (H-F/15N-31P) de detecção inversa e gradiente de campo no eixo “z”.

Os extratos foram preparados dissolvendo-se aproximadamente 20 mg da polpa de tamarindo em pó em 600 μL de D_2O (99,9%) contendo 1% do ácido trimetilsililpropanóico (TSP-d4, v / m). As soluções foram misturadas (Ultrassom Thermomixer Comfort) durante 2 min à temperatura ambiente e centrifugadas por 2 minutos a 804,6 g. Os sobrenadantes foram

transferidos para tubos de RMN de 5 mm. A análise de RMN foi realizada em um equipamento Agilent, modelo DD2 600 MHz, Santa Clara, CA, EUA) equipado com probe de detecção inversa One Probe™ (H-F/15N-31P) com gradiente-z ativamente protegido a 298 K. Os dados foram adquiridas em condições quantitativas e quintuplicadas com 16 varreduras, 32k de pontos no domínio de tempo, janela espectral de 16.0 ppm, tempo de aquisição de 5.01 s, atraso de relaxação de 25.0 s e ganho receptor de 16. Os espectros foram processados com multiplicação exponencial de 0,3 Hz, 64k pontos e referenciada à ressonância TSP-d4 a 0,0 ppm. Para a identificação molecular, foram adquiridos os experimentos homo e heteronuclear 2D e os resultados foram comparados com os dados existentes em bancos de dados de acesso aberto e relatórios de literatura.

4.3.5.2 Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência (UPLC-ESI-Q-TOF-MS^E)

A análise foi realizada em equipamento Acquity UPLC-QTOF-MS^E (Xevo™, Waters®, Milford, MA, USA) com fonte de ionização electrospray (ESI). Foi utilizada uma coluna Waters Acquity UPLC BEH (150 x 2.1 mm, 1.7 μm) mantida a 40 °C.

O preparo do extrato foi realizado pela pesagem de 5 g de polpa de tamarindo em pó em tubo de ensaio e adicionado 30 mL de metanol (Grau UPLC) 70%, agitado em agitador vórtex por um minuto e homogeneizado em banho ultrassom com potência de 60 Hz (Quimis, modelo Q335D, 70 Watts) por 20 minutos. Após agitação, foi separado o sobrenadante em centrífuga (9000 rpm) por 15 minutos. O sobrenadante foi recolhido e ao sólido foi adicionado mais 30 mL de metanol 70% e repetido o procedimento de agitação no vórtex, ultrassom e centrífuga. Este sobrenadante foi juntado ao obtido na primeira centrifugação, e então novamente submetido aos procedimentos de vórtex, ultrassom e centrífuga, descritos acima. O sobrenadante final foi colocado em tubo de ensaio, e uma alíquota de 1 mL foi filtrada (seringa e membrana de teflon - PTFE), e injetado no sistema Acquity UPLC (Waters).

As fases móveis foram água com 0,1% de ácido fórmico (A) e acetonitrila com 0,1% de ácido fórmico (B), com gradiente variando de 2% a 95% B (15 minutos), fluxo de 0,4 mL / minuto e volume de injeção de 5 μl.

As condições do espectro de massa foi realizado em modo negativo (ESI -) adquirido na faixa de 110-1180 Da, temperatura da fonte fixa a 120 ° C, temperatura de dessolvatação 350 ° C, fluxo do gás dessolvatação de 500 L / hora, cone de extração de 0,5 V, voltagem capilar de 2,6 kV. Leucina encefalina foi utilizada como lock mass e o modo de

aquisição MSE. O instrumento foi controlado pelo software Masslynx 4.1 (Waters Corporation).

4.3.6 Estabilidade da polpa de tamarindo em pó

Para a avaliação da estabilidade da polpa de tamarindo em pó (C e N) com e sem adição de antiulectante com intuito de avaliar principalmente as características de fluxo e higroscopicidade por 150 dias de armazenamento. Foi primeiramente realizado o despulpamento mecânico para obtenção da polpa de tamarindo, conforme a descrição do item 4.2.1.2, e o teor de sólidos totais foi ajustado em 20% com adição de água. A polpa obtida foi separada em duas partes, sendo o tratamento controle a polpa com pH de 2,5 (original da polpa), e a outra parte denominada polpa neutralizada (após ter o pH ajustado até 3,5) conforme descrição do item 4.2.3.

As polpas de tamarindo controle e parcialmente neutralizada foram submetidas à secagem por liofilização conforme descrição do item 4.2.3.2, com programa de aquecimento de 53 horas, opção “b”, que apresentou melhor resultado de qualidade do desidratado em relação à facilidade de preparar o pó. Ao final do processo de liofilização as polpas de tamarindo desidratadas foram trituradas em cutter com lâminas (modelo R502, Robot Coup), e peneiradas com peneira de 40 mesh.

Após obtenção do pó de tamarindo C e N, foram formulados os tratamentos com adição de 2,5% do antiulectante carbonato de cálcio (CaCO_3) menor do que o valor máximo de adição (1% como cálcio) permitido pela RDC n° 45/2010, que dispõe sobre os aditivos alimentares autorizados para uso segundo as boas práticas de fabricação (BRASIL, 2010).

Ao final, a polpa de tamarindo em pó controle (C), controle com carbonato de cálcio (C + CaCO_3), neutralizado (N) e neutralizado com carbonato de cálcio (N + CaCO_3), totalizando 4 tratamentos, foram colocados em sachets com barreira a umidade e gases com multicamada de nylon/alumínio/polietileno (tamanho aproximado 8 x 8 cm) contendo 10 g de pó em cada embalagem, devidamente codificada com o nome de cada tratamento. As embalagens foram fechadas por termossoldagem e armazenadas em temperatura ambiente (aproximadamente $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) durante a estocagem de 150 dias, com avaliação das amostras (base seca) em 1, 30, 60, 90, 115 e 150 dias de armazenamento pelas análises descritas abaixo.

4.3.6.1 Avaliação microbiológica

A estabilidade microbiológica foi determinada pela avaliação das análises de coliformes totais e termotolerantes, pesquisa de *Salmonella* spp., contagem de aeróbios mesófilos, fungos filamentosos e leveduras, seguindo metodologia de análise microbiológica para alimentos (APHA, 2001).

Os resultados obtidos foram comparados com os níveis de contaminação regulamentados pela RDC nº 12/ 2001 para frutas, produtos de frutas e similares (liofilizadas). A qual limita a contaminação por coliformes totais e termotolerantes até 10^2 UFC / g e para pesquisa de *Salmonella* spp. o resultado deve estar ausente em 25 g do alimento. Não há exigência para análise de aeróbios mesófilos e fungos filamentosos e leveduras para esta categoria de produto na referida legislação.

4.3.6.2 Umidade

O teor de umidade foi determinado em balança de diferença de umidade (Marte modelo ID50) programada para aquecimento a 105 °C e pesagem de 1 g do pó de tamarindo e o resultado expresso em porcentagem.

4.3.6.3 Atividade de água

A atividade de água (a_w) das amostras foi determinada na temperatura de 25 °C utilizando o equipamento Decagon Devices (Pullman, Washington, EUA), modelo Aqualab 4TE.

4.3.6.4 Cor

A determinação dos parâmetros colorimétricos de L^* (luminosidade), a^* (intensidade de verde) e b^* (intensidade de amarelo) foi realizada usando colorímetro Konica Minolta modelo CR410. A diferença total de cor (ΔE) foi calculada conforme a equação 5.

Eq. 5

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

Os resultados de ΔE foram comparados com as faixas definidas por Mokrzycki &

Tatol (2011), que indicam os limites de capacidade de observar a diferença de cor por provadores, sendo:

- $0 < \Delta E < 1$ – não são observadas diferenças entre as amostras;
- $1 < \Delta E < 2$ – somente pessoas treinadas observam as diferenças;
- $2 < \Delta E < 3,5$ – pessoas sem treinamento também observam as diferenças;
- $3,5 < \Delta E < 5$ – as diferenças são claramente observadas;
- $5 < \Delta E$ – as pessoas observam duas diferentes cores entre as amostras.

4.3.6.5 Higroscopicidade

A higroscopicidade foi determinada pesando 1 g de pó em uma placa de Petri, sendo espalhado de forma uniforme. Em seguida a placa de Petri foi colocada em dessecador por 90 minutos a 25 °C e umidade relativa de 75% (solução saturada com NaCl), conforme Goula e Adamopoulos (2008). Os resultados foram expressos em g de água adsorvida por 100 g de sólidos secos.

4.3.6.6 Grau de caking

Após avaliação da higroscopicidade, levou-se a amostra úmida à estufa (105 °C) por 2 horas. Após esse período, a amostra foi resfriada em dessecador, sendo novamente pesada e transferida para peneira 500 µm (35 mesh), onde foi agitada por 5 minutos em agitador eletromagnético de peneiras Tamis, modelo 110/220v. O pó retido na peneira foi pesado e o grau de *caking* calculado de acordo com Goula e Adamopoulos (2008), como mostra a Equação 6:

Eq. 6

$$GC = \frac{100 \cdot a}{b}$$

Onde:

GC - Representa o grau de caking (%) da amostra;

a - Massa do pó que ficou retido na peneira (g);

b - Massa inicial de pó utilizado na peneiração (g).

4.3.6.7 Solubilidade

A solubilidade foi determinada utilizando o método de Eastman e Moore (1984), adaptado por Cano-Chauca *et al.* (2005). Em que foi adicionado 1 g do pó da amostra em 100 mL de água destilada, mantendo sob agitação por 5 minutos em agitador magnético com velocidade de 2000 rpm. Em seguida, a solução foi centrifugada a 3000 rpm por mais 5 minutos, desta solução foi retirada uma alíquota de 25 mL e colocada em uma placa de Petri, previamente tarada e pesada, desta forma foi realizada a secagem em estufa a 105 °C por 5 horas. O resultado foi obtido através da Equação 7:

Eq. 7

$$S = \frac{Y}{X} \cdot 100$$

Onde:

S – Solubilidade (%);

X – Massa da amostra, em base seca (g);

Y – Massa da amostra solubilizada e seca (g).

4.3.6.8 Propriedades de fluxo

A índice de fluxo (ffc) e a densidade aparente (Kg / m^3) das amostras de polpa de tamarindo em pó foram avaliadas através de equipamento Powder Flow Test (PFT – Brookfield). A fluidez das amostras foram avaliadas em três tempos da estabilidade (0, 55 e 120 dias), sendo usada a Equação 8 para o cálculo do índice de fluxo (ffc). Os dados foram coletados através do software do equipamento e então analisados.

Eq. 8

$$ffc = \frac{\sigma 1}{\sigma c}$$

Onde:

ffc - índice de fluxo do pó;

$\sigma 1$ - valor médio da tensão principal de consolidação (KPa);

σ_c - valor médio da tensão não confinada de deslizamento (KPa).

A classificação proposta por Jenike (1964) apresentada na Tabela 2, é baseada no índice de fluxo, obtido através das médias entre as tensões não confinada de deslizamento e principal de consolidação, determinando o tipo de fluxo do produto (LOPES NETO *et al.*, 2009; MEIRA *et al.*, 2014).

Tabela 2 – Classificação do tipo de fluxo de produtos sólidos armazenáveis.

Tipo de fluxo	Índice de Fluxo – ffc
Sem fluxo	$ffc < 1$
Muito coesivo	$1 < ffc < 2$
Coesivo	$2 < ffc < 4$
Fácil	$4 < ffc < 10$
Livre	$ffc > 10$

Fonte: Jenike (1964)

A densidade aparente de cada tratamento da polpa de tamarindo em pó foi determinada no primeiro tempo da estabilidade através do equipamento Powder Flow Test (PFT – Brookfield) e expressa em Kg / m^3 .

4.3.7 Determinação das isotermas de adsorção da polpa de tamarindo em pó

Para determinar as isotermas de adsorção da polpa de tamarindo em pó referente aos tratamentos controle, controle com adição de CaCO_3 , neutralizado e neutralizado com CaCO_3 foi empregado o método gravimétrico estático (GREENSPAN, 1977), utilizando soluções saturadas de sais (CH_3COOK , K_2CO_3 , NaBr , SnCl_2 , KCl , BaCl_2) com umidade conhecida, conforme apresenta a Tabela 3.

Tabela 3 – Atividade de água de soluções salinas saturadas a 25°C.

Soluções salinas	Atividade de água (a_w)
CH ₃ COOK	0,21
K ₂ CO ₃	0,44
NaBr	0,58
SnCl ₂	0,76
KCl	0,84
BaCl ₂	0,90

Fonte: Elaborado pelo autor.

As soluções de sais foram preparadas e colocadas em células de vidro temperado fechados com silicone. Em cada célula de vidro foram colocados cadinhos de alumínio (36 mm de diâmetro externo e interno de 24 mm) contendo aproximadamente 1 g da amostra em triplicata. Em seguida, as células foram colocadas em estufa incubadora B.O.D. a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ (Figura 8).

Figura 8 – Células em B.O.D à $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

O processo foi acompanhado por pesagens das amostras a cada 24 horas até atingirem o equilíbrio. Posteriormente, foi medida a atividade de água em aparelho aqualab modelo 4 TEV, nas temperaturas de 25 e 40 °C. Em seguida, cada cadinho foi pesado e levado à estufa (105 °C) para determinação da massa seca de cada amostra.

A umidade de equilíbrio (X_e) foi calculada pela diferença entre a massa que a amostra apresentou no equilíbrio e sua massa seca inicial, usando-se a Equação 9.

Eq. 9

$$X_e = \frac{m_{eq} \cdot m_s}{m_s}$$

Em que:

X_e - umidade de equilíbrio ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$);

m_{eq} - massa de água em equilíbrio (g);

m_s - massa seca da amostra (g).

Para o ajuste matemático dos dados experimentais das isotermas de adsorção foram utilizados os modelos matemáticos de Guggenheim, Anderson e Boer (GAB), Brunauer, Emmet e Teller (BET), Henderson e Oswin que foram testados pelo Statistica versão 7.0.

4.3.8 Análise estatística

Os resultados das determinações analíticas foram avaliados pela análise de variância (ANOVA) e teste de F usando o programa XLSTAT (2017) (Addinsoft, New York, EUA), versão 2017.2.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da polpa de tamarindo *in natura* (despolpamento manual) e polpa adicionada de água (despolpamento mecânico)

Os resultados de caracterização físico-química e centesimal das polpas de tamarindo obtidas a partir do despolpamento manual (*in natura*) e mecânico (adicionada de água na proporção de 1:1 fruto/água) estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Caracterização físico-química e centesimal da polpa de tamarindo.

Parâmetro	Despolpamento	
	Manual (Polpa <i>in natura</i>)	Mecânico (Polpa diluída 1:1)
pH	2,87 ± 0,05 a	2,32 ± 0,04 b
Acidez titulável (g / 100 g de ácido tartárico)	11,09 ± 0,04 a	6,70 ± 0,08 b
Sólidos solúveis totais (°Brix)	71,33 ± 0,58 a	21,67 ± 1,53 b
Umidade (%)	23,44 ± 0,28 b	71,14 ± 1,99 a
Cinzas (%)	1,95 ± 0,03 a	0,94 ± 0,02 b
Proteínas (%)	3,40 ± 0,31 a	1,26 ± 0,04 b
Lipídios (%)	0,33 ± 0,06 a	0,13 ± 0,02 b
Carboidratos (%)	70,89 ± 0,22 a	26,53 ± 1,96 b
Fibra solúvel (%)	6,65 ± 0,35 a	4,60 ± 1,98 a
Fibra insolúvel (%)	7,00 ± 2,69 a	3,45 ± 1,91 a
Fibra alimentar total (%)	13,65 ± 2,33 a	8,15 ± 3,89 a
Ácido ascórbico (mg / 100 g)	4,30 ± 0,30 a	2,14 ± 0,23 b
Compostos fenólicos (mg EAG / 100 g)	83,29 ± 1,29 a	54,88 ± 2,36 b

EAG – equivalente em ácido gálico; dados em base úmida; médias seguidas por letra diferente, na mesma linha, diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$) em análise de variância. Fonte: Elaborado pelo autor.

Na legislação brasileira, o PIQ (Padrão de Identidade e Qualidade) para a produção da polpa e suco de frutas é estabelecido na Instrução Normativa nº 49 (BRASIL, 2018a), e a Instrução Normativa nº 37/2018 (BRASIL, 2018b) apresenta os parâmetros analíticos que indicam a qualidade de polpas de frutas, incluindo os padrões para suco e polpa de tamarindo. Nesta IN, para a polpa de tamarindo são indicados valores mínimos de 6,5% de

sólidos totais, sólidos solúveis a 6 °Brix (20 °C), pH 2,3, acidez total com mínimo de 1,9 g / 100 g expressa em ácido cítrico (equivale a 2,03 g de ácido tartárico / 100 g) e ácido ascórbico a 0,1 mg / 100 g. Com isto, as polpas de tamarindo avaliadas no presente estudo atendem aos padrões conforme preconiza a IN n° 37/2018.

O valor de pH na polpa *in natura* ($2,87 \pm 0,05$) foi maior que o pH da polpa adicionada de água ($2,32 \pm 0,04$). Em polpa de tamarindo industrializada, Lima *et al.* (2015) encontraram valor de pH 2,77, e em suco de tamarindo, Maia (2018) reportou valor de pH $2,57 \pm 0,02$. A acidez da polpa *in natura* ($11,09 \pm 0,04$) foi maior que o da polpa adicionada de água ($6,70 \pm 0,08$), devido a proporção de água adicionada para o despulpamento. Em polpa de tamarindo *in natura*, Garcia-Amezquita (2018) obteve acidez de 13,4 g de ácido tartárico em 100 g, enquanto, em polpa de tamarindo industrializada, Lima *et al.* (2015) reportaram menor valor de acidez, de 2,18 g ácido tartárico/100g, indicando uma polpa preparada com maior adição de água.

Os dados de composição centesimal da polpa de tamarindo *in natura* foram semelhantes com os valores definidos pela Tabela Brasileira de Composição dos Alimentos – TACO (UNICAMP, 2011). Os valores reportados na TACO e neste estudo foram respectivamente, 22 e 23,44% para umidade, 1,9 e 1,95% de cinzas, 3,2 e 3,4% de proteínas, 0,5 e 0,33% de lipídios e 72,5 e 70,89% de carboidratos.

O efeito da adição de água no despulpamento sobre os constituintes da polpa de tamarindo foi significativo para os parâmetros de composição centesimal ($71,14 \pm 1,99\%$ de umidade, $0,94 \pm 0,02\%$ de cinzas, $1,26 \pm 0,04\%$ de proteínas, $0,13 \pm 0,02\%$ de lipídios e $26,53 \pm 1,96\%$ de carboidratos), sendo justificado pela adição de água no despulpamento mecânico. Em avaliação de polpa de tamarindo industrializada, Leal (2016) obteve maior valor de umidade ($89,81 \pm 0,25\%$) e menores teores de cinzas ($0,4 \pm 0,09\%$), proteínas ($0,4 \pm 0,1\%$), lipídios ($0,04 \pm 0,07\%$) e carboidratos ($9,34 \pm 0,28\%$). Estes resultados demonstraram que a adição de água no processo de fabricação das polpas de tamarindo, pode ser um fator determinante para a qualidade nutritiva do produto.

No despulpamento mecânico uma fração das fibras fica retida na peneira (com furos de 2,5 mm), o que explica o decréscimo do teor de fibras da polpa adicionada de água ($8,15 \pm 3,89\%$) quando comparado com a polpa *in natura* ($13,65 \pm 2,33\%$). No entanto, as polpas de tamarindo (*in natura* e adicionada de água) não diferem estatisticamente ($p > 0,05$) quanto o teor de fibras.

Dado semelhante do teor de fibras em polpa de tamarindo *in natura* foi reportado por Garcia-Amezquita (2018), que obteve valor de $13,93 \pm 0,46\%$. Em polpa de tamarindo

industrializada, o valor encontrado por Hamacek (2012) foi inferior ($4,13 \pm 0,01\%$) ao obtido no presente estudo ($8,15 \pm 3,89\%$). A fabricação das polpas de tamarindo pode ser afetada pela deliberada adição de água no despulpamento do fruto e influenciar na composição do produto final. A recomendação de ingestão de fibra alimentar na dieta varia de acordo com a idade, o sexo e o consumo energético, em adultos varia entre 21 e 38 gramas por dia (DRI, 2005).

As polpas de tamarindo encontram-se dentro da classificação de alimento com alto teor de fibras, conforme preconiza a RDC n° 54/2012, em que o mínimo de 2,5% é atribuído ao alimento fonte de fibra e 5% ao alimento com alto teor de fibras (BRASIL, 2012).

A avaliação do teor de polifenóis em polpas de tamarindo industrializadas, analisadas por Vieira *et al.* (2011) apresentaram menores valores ($23,35 \pm 0,21$ e $23,57 \pm 0,36$ mg EAG / 100g) quando comparada com a polpa adicionada de água deste estudo ($54,88 \pm 2,36$ mg EAG / 100 g).

A polpa *in natura* apresentou maior conteúdo de fenólicos ($83,29 \pm 1,29$ mg EAG / 100 g) em comparação à polpa obtida em despulpadeira ($54,88 \pm 2,36$ mg EAG / 100 g). Segundo Kuru (2014) a presença desses compostos está relacionada diversos efeitos terapêuticos, como por exemplo, contra desordens do sistema gastrointestinal e câncer, além de ter efeito benéfico agindo como anti-inflamatório, antidiabético, com propriedades antioxidantes, antiviral, antimicrobiano, antifúngico, efeito no sistema cardiovascular, proteção do fígado, além de atividade laxante e expectorante.

5.2 Efeito do pH e do teor de sólidos na liofilização

Os dados obtidos através da análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostram as temperaturas de fusão que ocorreu em cada tratamento. Dessa forma essas temperaturas auxiliaram na configuração de temperaturas aplicadas em processos físicos como é o caso da liofilização, envolvendo a variação de energia.

As curvas geradas na análise estão apresentadas nas Figuras 9 e 10, para a polpa de tamarindo Controle (pH 2,5) e Neutralizada (pH 3,5), respectivamente. Nos gráficos observa-se a faixa de temperatura em que ocorre a fusão da água (mudança de estado de sólido para líquido) presente nos tratamentos de polpa de tamarindo, e a variação que ocorre de acordo com a alteração no teor de sólidos totais.

Segundo Ionashiro, Caries e Gomes (2005) essa técnica mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

As temperaturas de fusão (T_f) obtidas em análise de DSC são determinadas em condições de pressão diferente do processo de liofilização. Uma vez que na liofilização o material é submetido à baixa pressão e temperatura. Observa-se em diagrama de fases, que a água pura no estado sólido, em pressão de 100 Pa (equivalente a vácuo de aproximadamente 750 μmHg , como utilizado em processo de liofilização) tem a temperatura de sublimação em -20°C (CHAPLIN, 2018). Dessa forma, os pontos de fusão gerados na análise térmica apontam o comportamento do material (água pura e água com sólidos solúveis) em relação à temperatura e mudança de estado, e assim auxiliaram na configuração do programa de aquecimento.

Figura 9 – Curvas de DSC da polpa de tamarindo controle (pH 2,5) com 30, 25, 20, 15 e 10% de sólidos totais.

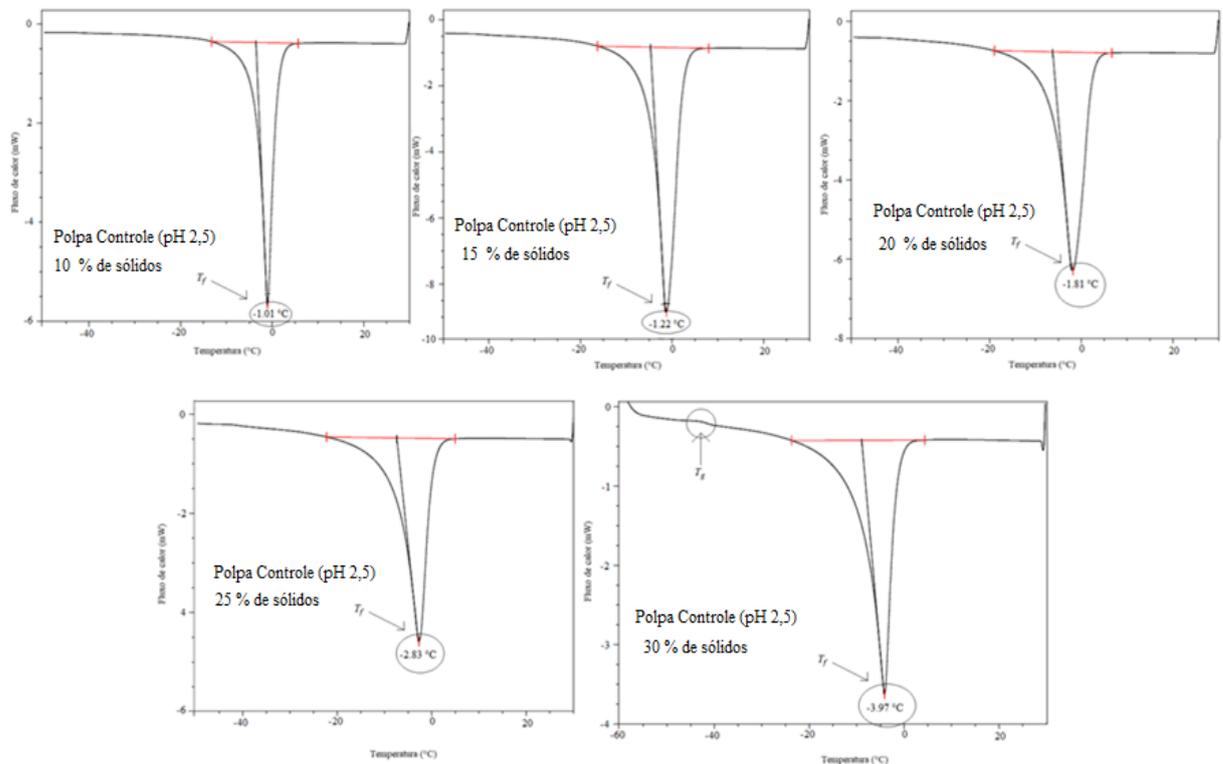
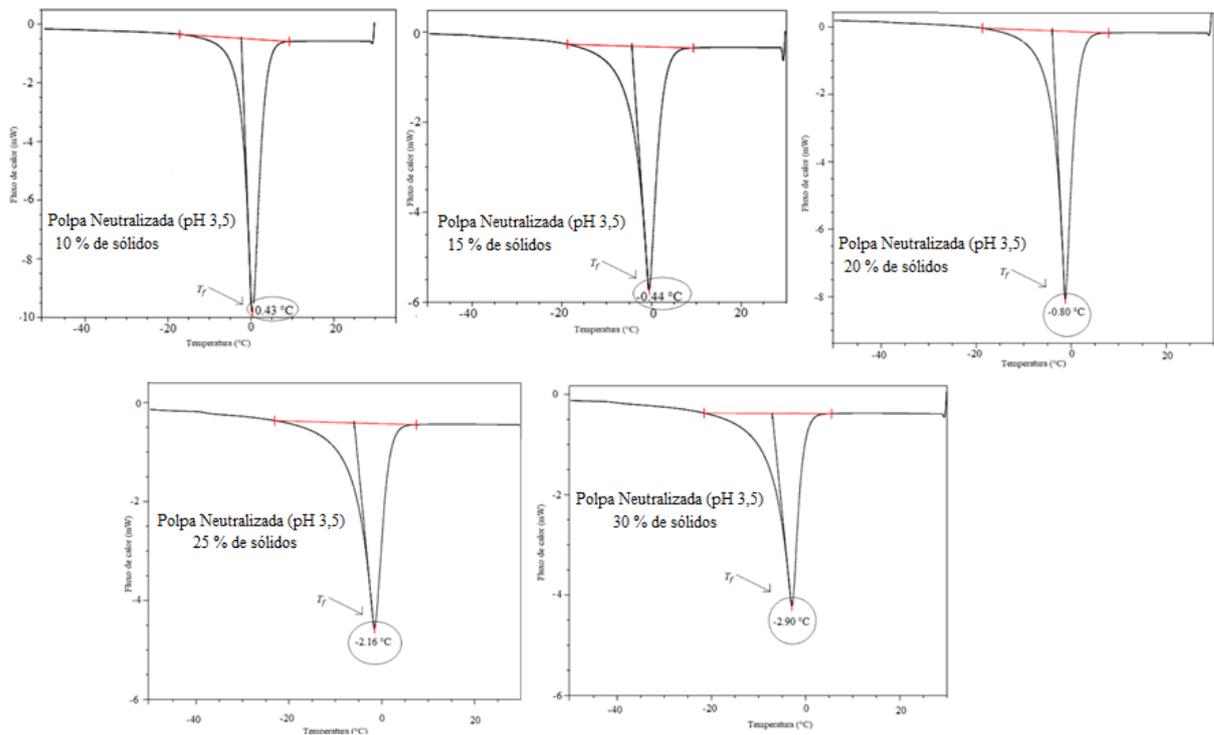


Figura 10 – Curvas de DSC da polpa de tamarindo neutralizada (pH 3,5) com 30, 25, 20, 15 e 10% de sólidos totais.



As transições de fase relacionadas com a desidratação por liofilização produzem efeitos endotérmicos, similares aos observados nas curvas de DSC, ressaltando-se que a baixa pressão (vácuo) influencia proporcionalmente na temperatura em que ocorre a sublimação, e também que, enquanto no DSC a mudança de fase é relacionada à fusão da água, no caso da sublimação inclui a energia de fusão e vaporização, conforme apresentado no digrama de fases da água (Figura 3). Desta forma, os resultados relacionados à fusão da água presente nos tratamentos (polpa de tamarindo com diferentes teores de ST), indicam que maiores teores de água na formulação apresentaram temperaturas de fusão próximas a 0 °C, aproximando-se da temperatura de fusão da água no estado puro (Tabela 5). De forma inversa, pode-se dizer que a temperatura média de fusão diminui com o aumento do teor de sólidos totais.

Tabela 5 – Temperatura de fusão (T_f) da polpa de tamarindo obtida por Calorimetria Diferencial de Varredura.

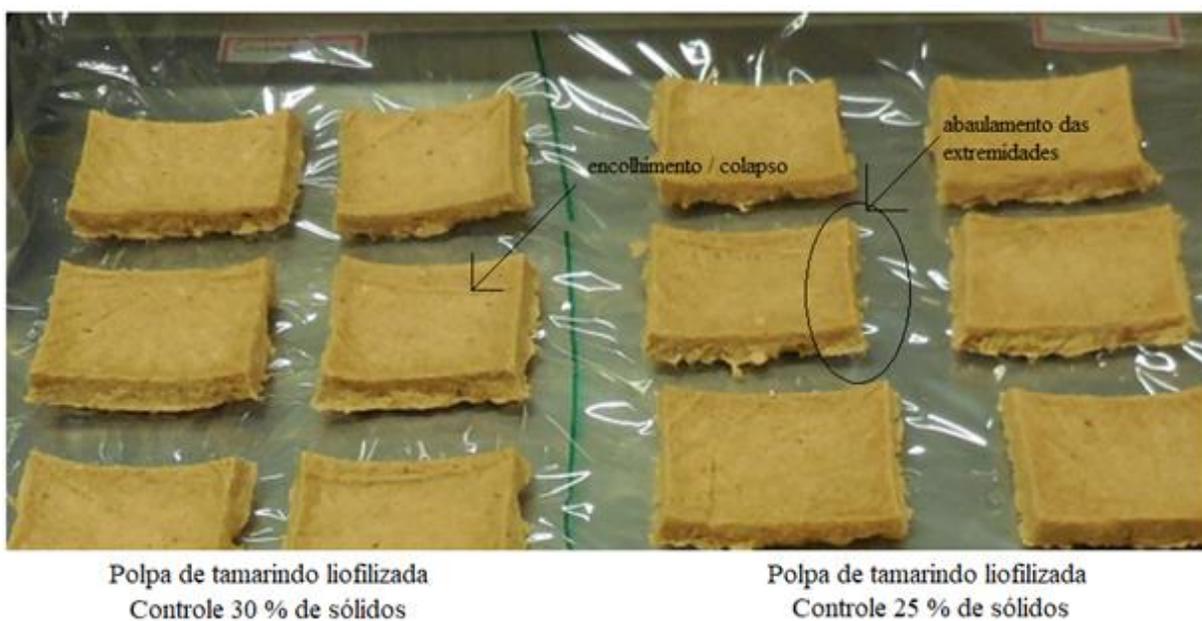
Tratamentos	T_f obtida em cada teor de sólidos (%)				
	10%	15%	20%	25%	30%
Controle (pH 2,5)	-1,01 °C	-1,22 °C	-1,81 °C	-2,83 °C	- 3,97 °C
Neutralizada (pH 3,5)	0,43 °C	-0,44 °C	-0,80 °C	-2,16 °C	-2,90 °C

Em relação ao efeito da redução da acidez (neutralização parcial da acidez até pH 3,5), observou-se que em um mesmo teor de sólidos totais (ST%) a temperatura de fusão da polpa controle (pH 2,5) sempre é menor que na polpa neutralizada (pH 3,5), e consequentemente, podem apresentar comportamentos diferentes durante a secagem por liofilização.

Nos testes de liofilização aplicados observou-se que o programa de 53 horas (b) com perfil de temperatura alcançando a temperatura de 0° C em 15 horas de processo promoveu uma melhor estabilidade da estrutura, enquanto no programa com 53 horas (a) com uma chegada mais lenta e gradual (20 horas) até a secagem primária, verificou-se que o tratamento com 30% e 25% de sólidos da polpa controle (pH 2,5) apresentou encolhimento da fatia de tamarindo liofilizada, indicando a ocorrência de colapso da estrutura (Figura 11).

É sabido que o elevado teor ácidos de baixo peso molecular podem causar problemas de colapsamento durante a secagem (BHUSARI; MUZAFFAR; KUMAR, 2014). Dessa forma, o tratamento com acidez parcialmente neutralizada apresentou menor indício de colapso. Enquanto o tratamento controle ficou mais suscetível à rápida remoção da água durante a secagem primária resultando em uma matriz sólida instável e passível de mudanças indesejáveis, incluindo a higroscopicidade, aglutinação e o colapso (CANO-HIGUITA *et al.*, 2015).

Figura 11 – Polpa de tamarindo controle (pH 2,5) liofilizada com programa de aquecimento de 53 horas (a).

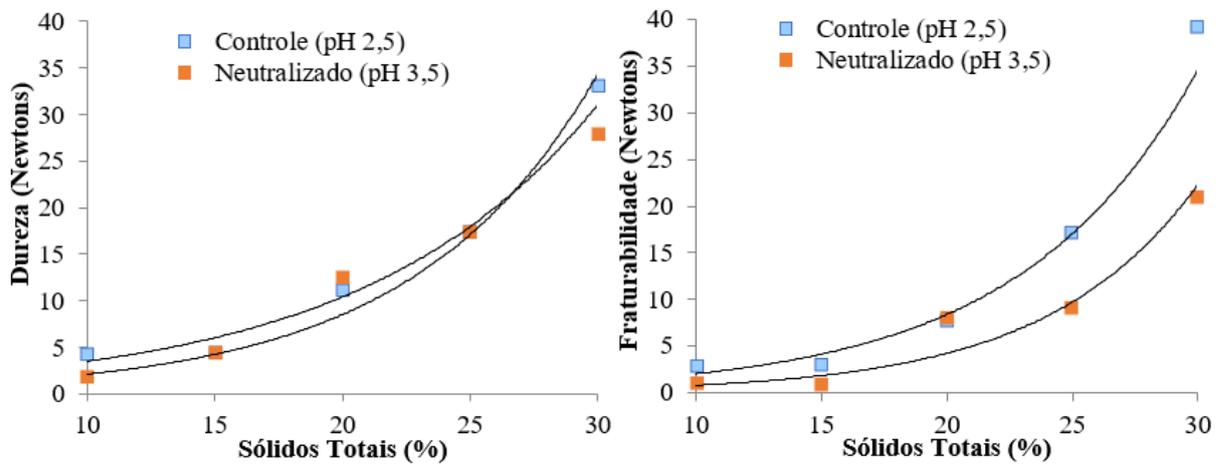


O encolhimento da estrutura de materiais liofilizados também foi verificado por Marques (2008), que observou indícios desse fenômeno em secagem de abacaxi.

A formulação com 25% de sólidos da polpa controle apresentou temperatura de fusão (- 2,83 °C) próximo ao da polpa neutralizada (- 2,90 °C) com 30% de sólidos (Tabela 5). A polpa com 30% de sólidos apresentou maior suscetibilidade ao colapsamento da estrutura (Figura 11), o que está associado a problemas relacionados com a dificuldade de trituração do material. Dessa forma optou-se por não utilizar essas formulações (25 e 30% de sólidos) na elaboração da polpa de tamarindo em pó.

Em relação aos dados de textura (Figura 12), quanto ao parâmetro dureza e fraturabilidade expressos em Newtons (N), verificou-se que quanto maior o teor de sólidos maior a força necessária (N) para triturar o material, conforme apresenta a Figura 12, com dados descritos no Apêndice C.

Figura 12 – Dureza e fraturabilidade da fatia de polpa de tamarindo liofilizada Controle (pH 2,5) e Neutralizada (pH 3,5) com diferentes teores de sólidos.



A redução da acidez pode promover uma melhor secagem, sendo observado que as polpas com teores de sólidos a 20, 15 e 10% apresentavam maior friabilidade e facilidade de trituração (Figura 12) quando utilizado o programa de 53 horas (b).

A percepção do tato (pressionando a fatia) e visual da polpa de tamarindo liofilizada com 20% de sólidos indicaram boas condições para o preparo do pó tanto para a polpa de tamarindo controle quanto parcialmente neutralizada (Figura 13).

Figura 13 – Polpa de tamarindo liofilizada, tratamento controle (pH 2,5) e neutralizado (pH3,5) com 20% de sólidos.



Considerando o rendimento de pó por batelada, optou-se por trabalhar com a polpa com 20% de sólidos em um programa de 53 horas, seguindo os parâmetros do processo (b), aplicado para a liofilização da polpa de tamarindo controle (pH 2,5) e neutralizada (pH

3,5). Os resultados observados da liofilização utilizando o programa (b) indicam que os parâmetros de tempo e temperatura foram bem fixados, e que o processo foi realizado sob condições adequadas.

5.3 Caracterização físico-química e centesimal da polpa de tamarindo em pó

Os resultados de caracterização físico-química e composição centesimal da polpa de tamarindo em pó obtida a partir da liofilização das formulações de polpa (20% de sólidos) com pH 2,5 (controle) e 3,5 (parcialmente neutralizada) estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Caracterização físico-química e centesimal da polpa de tamarindo em pó.

Variáveis	Polpa de tamarindo em pó	
	Controle (C)	Neutralizada (N)
pH	2,63 ± 0,03 b	3,39 ± 0,02 a
Acidez titulável (g / 100 g de ác. tartárico)	18,62 ± 0,04 a	12,44 ± 0,45 b
Umidade (%)	2,63 ± 0,13 a	2,74 ± 0,12 a
Cinzas (%)	3,60 ± 0,04 a	3,63 ± 0,01 a
Proteínas (%)	3,39 ± 0,08 a	3,42 ± 0,09 a
Lipídios (%)	0,45 ± 0,05 a	0,44 ± 0,03 a
Carboidratos (%)	89,94 ± 0,22 a	89,77 ± 0,21 a
Fibra solúvel (%)	6,45 ± 0,49 a	6,30 ± 0,57 a
Fibra insolúvel (%)	5,75 ± 0,07 a	4,05 ± 1,63 a
Fibra alimentar total (%)	12,20 ± 0,42 a	10,30 ± 2,26 a
Compostos fenólicos (mg EAG /100 g)	83,35 ± 0,19 a	76,81 ± 0,15 b

EAG – equivalente em ácido gálico; dados em base seca; médias seguidas por letra diferente, na mesma linha, diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$) em análise de variância. Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos das análises de pH e acidez eram esperados, considerando o processo de neutralização parcial realizado pela adição de KOH (15%). Dessa forma, o pH obtido para o pó controle foi de $2,63 \pm 0,03$ e o pH do pó neutralizado foi de $3,39 \pm 0,02$. Da mesma forma, a acidez do pó controle ($18,62 \pm 0,04$ g de ácido tartárico / 100 g de tamarindo desidratado) foi maior que a acidez do pó neutralizado ($12,44 \pm 0,45$ g / 100 g).

A umidade do pó controle ($2,63 \pm 0,13\%$) e neutralizado ($2,74 \pm 0,12\%$) foram consideradas adequadas para alimentos desidratados, indicando que o processo de liofilização aplicado pode promover uma boa secagem da polpa de tamarindo. Esses valores foram similares ao obtido por Muzaffar e Kumar (2016) em pó de polpa de tamarindo obtido por secagem em *spray drying*, que foi de $2,62 \pm 0,02\%$.

O teor de cinzas do pó controle ($3,60 \pm 0,04\%$) e neutralizado ($3,63 \pm 0,01\%$) foram semelhantes aos valores de cinzas em pó de tamarindo ($3,03 \pm 0,13\%$) reportado por Tril *et al.* (2014) e em polpa de tamarindo (3,30%) valor em base seca, obtido por Khairunnuur *et al.*, (2009).

Conforme apresentado na Tabela 9, não foi detectada diferença significativa ($p \geq 0,05$) em relação ao teor de fibras do pó controle ($12,20 \pm 0,42\%$) e neutralizado ($10,30 \pm 2,26\%$). Em dados reportados por Tril *et al.* (2014), o valor de fibra alimentar do pó de tamarindo foi maior, com valor de $19,30 \pm 0,40\%$. Esse aumento pode ser justificado pela forma de preparo da amostra pelos referidos autores, que obtiveram a polpa de tamarindo em despulpamento manual, minimizando a retenção de fibras em peneira de despulpamento mecânico.

Com exceção dos compostos fenólicos, os demais constituintes não apresentaram diferença significativa ($p \geq 0,05$) entre a composição do pó controle e neutralizado. O teor de compostos fenólicos do pó de tamarindo controle ($83,35 \pm 0,19$ mg EAG / 100 g) foi maior que o do pó neutralizado ($76,81 \pm 0,15$ mg EAG / 100 g) apresentando diferença significativa ($p \leq 0,05$). Esse decréscimo de 7,9% no teor de fenólicos pode ser justificado pelo tratamento aplicado, em que o aumento do pH da polpa antes da liofilização (de 2,5 para 3,5) pode ter ocasionado a neutralização parcial de ácidos fenólicos presentes na polpa de tamarindo, similar ao relatado por Maia (2018) ao avaliar suco de tamarindo pasteurizado, e comparado o teor de fenólicos em suco de tamarindo com pH 2,5 e com acidez parcialmente neutralizada (pH 3,5).

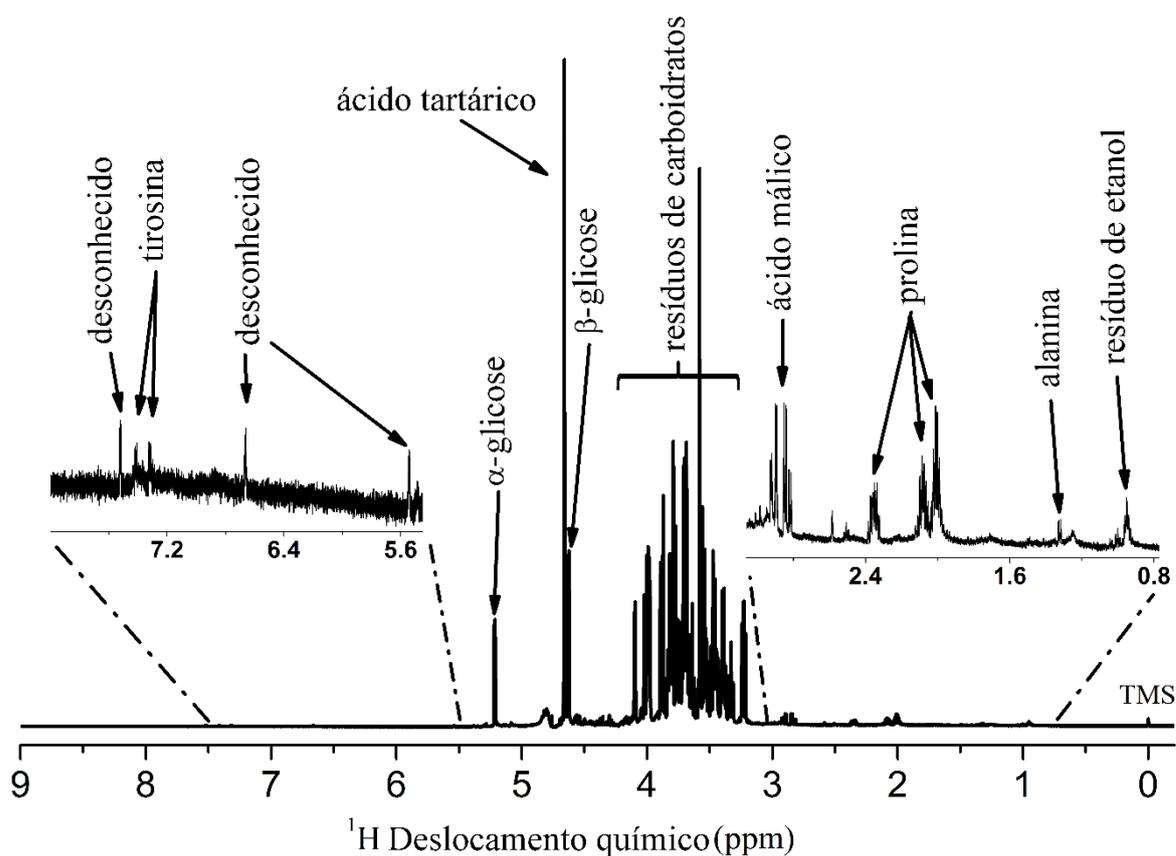
5.4 Caracterização química da polpa de tamarindo em pó

5.4.1 Ressonância Magnética Nuclear ($^1\text{H RMN}$)

Os compostos predominantes do tamarindo, detectados através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear foram os ácidos orgânicos tartárico e málico, a glicose (nas

formas alfa e beta) e os aminoácidos prolina e alanina (Figura 14). O ácido tartárico é o composto com maior concentração na polpa de tamarindo em pó.

Figura 14 – Espectro de ^1H RMN da polpa de tamarindo em pó com apresentação dos sinais de compostos identificados.



Ao comparar os resultados de cada tratamento não foi verificada diferença estatística ($p \geq 0,05$) entre os tratamentos Controle e Neutralizado, quando avaliados os teores de ácidos tartárico e málico, glicose (alfa e beta), prolina e alanina (Tabela 7).

Tabela 7 – Identificação e quantificação de compostos da polpa de tamarindo em pó por ^1H RMN.

Composto (g / 100 g)	Pó Controle (pH 2,5)	Pó Neutralizado (pH 3,5)
Ácido tartárico	14,98 ± 1,91 a	11,78 ± 2,83 a
β-glicose	8,19 ± 0,82 a	8,60 ± 1,45 a
α-glicose	6,09 ± 0,38 a	6,90 ± 2,10 a
Ácido málico	0,74 ± 0,06 a	0,87 ± 0,87 a
Prolina	0,62 ± 0,04 a	0,69 ± 0,22 a
Alanina	0,10 ± 0,00 a	0,11 ± 0,04 a

Médias seguidas por letra diferente, na mesma linha, diferem estatisticamente entre si ($p < 0,05$) em análise de variância.

A predominância do ácido tartárico no tamarindo foi confirmada por Khakimov *et al.* (2016) em estudo da composição de ácidos orgânicos em manga, abacaxi, jaca, baobá e tamarindo. O maior conteúdo de ácidos orgânicos foi detectado no tamarindo, sendo o ácido tartárico o mais abundante. Os autores constataram ainda, que as concentrações relativas de outros ácidos presentes, como o láctico, pirúvico, 3-hidroxibutanóico, succínico, fumárico e málico, foram pelo menos 10 vezes mais baixas que o tartárico em todos os frutos estudados.

5.4.2 Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência (UPLC-ESI-Q-TOF-MS^E)

Na avaliação dos cromatogramas obtidos por UPLC, a identificação dos compostos foi realizada considerando os seguintes parâmetros de cada pico: íon molecular (modo negativo), precisão da massa (> 5 ppm) e seus respectivos fragmentos. Assumiu-se a polpa de tamarindo controle (C), isto é, liofilizada com pH 2,5 como referência para detecção e comparação dos espectros obtidos na amostra parcialmente neutralizada (N), buscando-se avaliar a influência do tratamento aplicado na composição metabolômica.

A Figura 15 apresenta os cromatogramas obtidos pela corrida cromatográfica realizada em UPLC e a Tabela 8 mostra os metabólitos identificados em cada tratamento da polpa de tamarindo em pó (C e N). No apêndice H estão apresentados os espectros referentes aos compostos detectados com a indicação da sua estrutura molecular.

Figura 15 – Cromatogramas da polpa de tamarindo em pó Controle (pH 2,5) e Neutralizada (pH 3,5) no modo de ionização negativo obtido por UPLC-ESI-Q-TOF-MS^E.

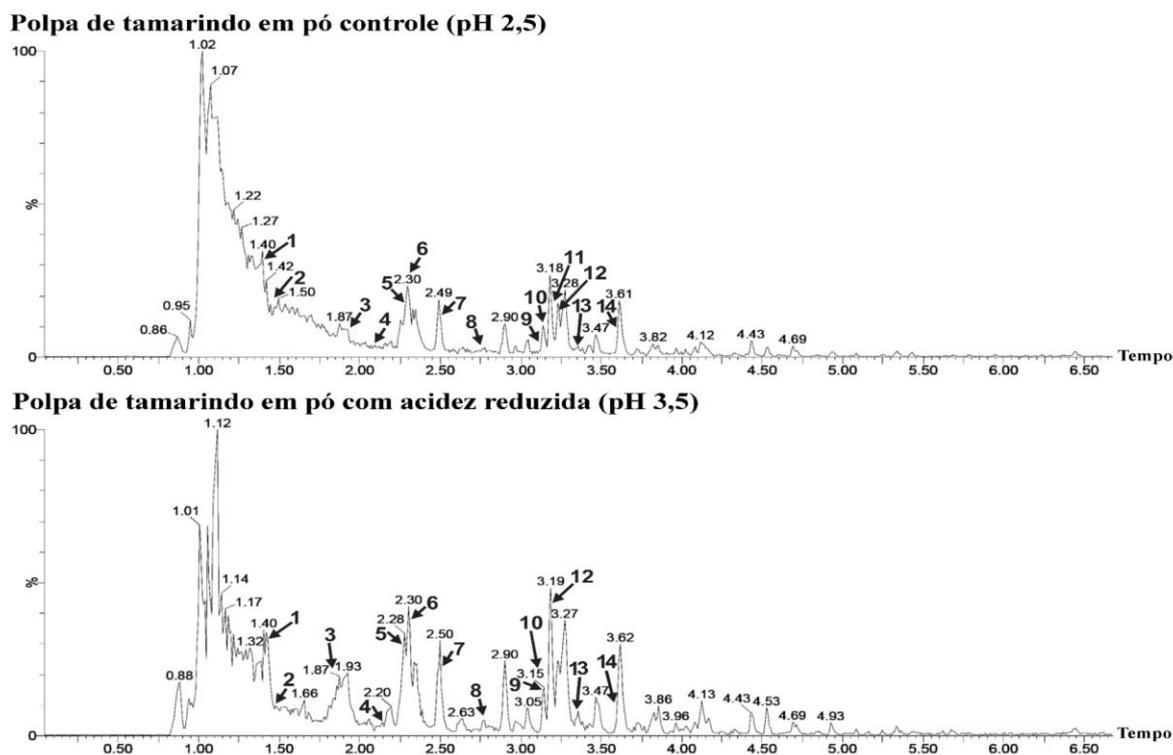


Tabela 8 – Compostos detectados na polpa de tamarindo em pó (*Tamarindus indica* L.) controle (pH 2,5) e parcialmente neutralizada (pH 3,5) em experimento UPLC- ESI-Q-TOF-MS^E no modo negativo de ionização.

Pico nº	TR (minutos)	[M – H] ⁻ m/z (Observado)	[M – H] ⁻ m/z (Calculado)	Erro (ppm)	i-FIT (norm.)	Fragmento íons m/z	Fórmula	Tentativa de identificação	C*	N*	Referências
1	1.40	149.0054	149.0086	-3.2	1.8	179	C ₄ H ₆ O ₆	Ácido tartárico	+	+	Buiarelli et al., 2010.
2	1.46	191.0187	191.0192	-2.6	2.0	111	C ₆ H ₇ O ₇	Ácido cítrico	+	+	Yuan et al., 2015; Farag et al., 2017; Hoffmann, 2016.
3	1.89	133.0137	133.0137	0.0	1.7	-	C ₄ H ₅ O ₅	Ácido málico	+	+	Hoffmann, 2016.
4	2.16	169.0139	169.0137	1.2	1.1	125	C ₇ H ₅ O ₅	Ácido gálico	+	+	Trautvetter, Koelling-Speer e Speer, 2009; Hossain et al., 2010.
5	2.29	167.0345	167.0344	0.6	1.6	123	C ₈ H ₇ O ₄	Ácido vanílico	+	+	Hossain et al., 2010; Hoffmann, 2016.
6	2.30	153.0186	153.0188	-1.3	1.5	109	C ₇ H ₅ O ₄	Ácido protocatecuico	+	+	Hossain et al., 2010; Yuan et al., 2015
7	2.52	197.0449	197.0450	-0.5	1.5	179/153	C ₉ H ₉ O ₅	Ácido siríngico	+	+	Hossain et al., 2010; Hoffmann, 2016.
8	2.76	341.0884	341.0873	3.2	2.9	179/161	C ₁₅ H ₁₇ O ₉	Ácido cafeico hexosídeo	+	+	Hossain et al., 2010; Verardo et al. 2010.
9	3.13	353.0869	353.0873	-1.1	1.7	191/179	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	Ácido clorogênico	+	+	Buiarelli et al., 2010; Trautvetter, Koelling-Speer e Speer, 2009; Hossain et al., 2010; Hoffmann, 2016.
10	3.14	179.0352	179.0344	4.5	2.2	135	C ₉ H ₇ O ₄	Ácido cafeico	+	+	Yuan et al., 2015; Buiarelli et al., 2010; Trautvetter, Koelling-Speer e Speer, 2009; Hoffmann, 2016.
11	3.20	325.0929	325.0923	1.8	3.0	163	C ₁₅ H ₁₇ O ₈	Ácido p-coumaroil hexosídeo	+	-	Nguyen et al., 2017.
12	3.22	175.0596	175.0606	-5.7	1.0	115/85	C ₇ H ₁₁ O ₅	Ácido isopropilmálico	+	+	Hoffmann, 2016.
13	3.38	287.0559	287.0556	1.0	4.3	-	C ₁₅ H ₁₁ O ₆	Cianidina	+	+	Sudjaroen et al., 2005.
14	3.58	289.0711	289.0712	-0.3	3.1	-	C ₁₅ H ₁₃ O ₆	Catequina	+	+	Verardo et al. 2010; Sudjaroen et al., 2005.

TR: Tempo de retenção; *C – Polpa de tamarindo em pó controle (pH 2,5); N – Polpa de tamarindo em pó neutralizada (pH 3,5); (+) detectado; (-) não detectado.

De maneira geral, observa-se que os 14 compostos tentativamente identificados estão presentes tanto no tamarindo em pó Controle, quanto no Neutralizado, exceto o composto de número 11, na Tabela 8, que não foi identificado no tamarindo neutralizado.

O espectro de massa do composto 1 apresentou um íon molecular $[M - H]^-$ m/z a 149.0054 ($C_4H_6O_6$) e um fragmento a 179 m/z , identificado como ácido tartárico (BUIARELLI *et al.*, 2010), sendo detectado nas amostras controle e neutralizada.

A presença do ácido tartárico na polpa de tamarindo em pó controle e neutralizada já havia sido confirmada através da técnica de RMN (Tabela 7). Na literatura esse composto é citado como abundante em frutos de tamarindo e é um dos responsáveis por atribuir o característico sabor ácido e adstringência (KURU, 2014; KHAKIMOV *et al.*, 2016). O ácido tartárico também influencia na tecnologia de fermentação de uvas para vinhos, causando escurecimento no produto (BUIARELLI *et al.*, 2010).

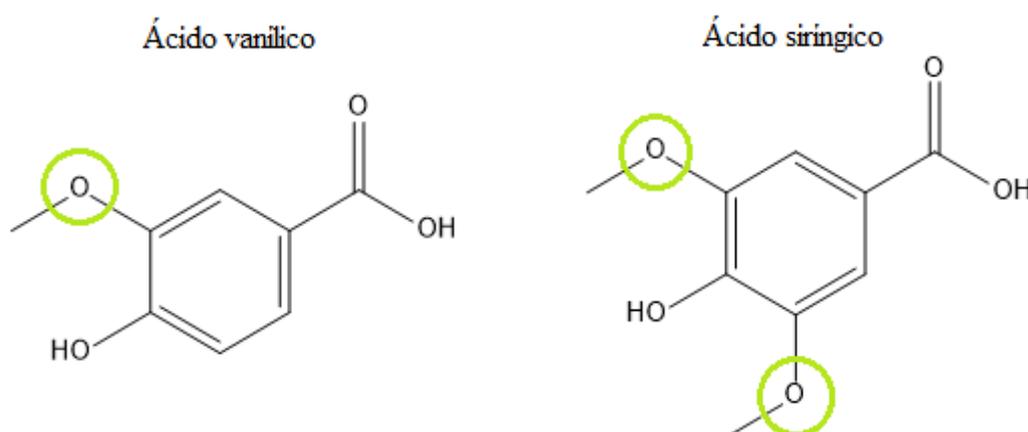
O espectro de massa do composto 2 foi detectado no extrato de pó controle e neutralizado, apresentando íon molecular $[M - H]^-$ m/z a 149.0054 ($C_6H_7O_7$) com produto a 111 m/z indicando a presença de ácido cítrico (YUAN *et al.*, 2015; FARAG *et al.*, 2017; HOFFMANN, 2016). Além de apresentar propriedades antioxidantes, o ácido cítrico pode ser utilizado na indústria alimentícia como regulador de acidez e conservante (HOFFMANN, 2016).

Os compostos 3 e 12 apresentaram íons moleculares $[M-H]^-$ a m/z 133.0137 ($C_4H_5O_5$) e 175.0596 ($C_7H_{11}O_5$), com fragmentos a m/z 115 e 85 para o composto 12, supostamente identificados como ácido málico e isopropilmálico, respectivamente (HOFFMANN, 2016). O ácido isopropilmálico constitui um ácido málico ligado a um radical alquil (propil) formado por três carbonos. Nas plantas esse ácido é um intermediário da síntese de aminoácidos valina, leucina e isoleucina (LÓPEZ-BUCIO *et al.*, 2000). O ácido málico também foi encontrado pela técnica de RMN (Tabela 7) e é comumente encontrado em tamarindo (KURU, 2014; KHAKIMOV *et al.*, 2016).

O composto 4 mostrou íon molecular $[M - H]^-$ m/z a 169.0139 ($C_7H_5O_5$) com fragmento 125 m/z indicando a presença de ácido gálico na amostra controle e neutralizada (TRAUTVETTER; KOELLING-SPEER; SPEER, 2009; HOSSAIN *et al.*, 2010). O ácido gálico assim como o protocatecuico é um composto fenólico e possui propriedades antioxidante e anti-inflamatória. A função do ácido gálico no organismo está associada à prevenção do câncer e de doenças gastrointestinais, como suprimir a infecção pela *Helicobacter pylori*, apresentando ação antimicrobiana, além de redução do estresse oxidativo gerado no local da infecção (GIFTSON; JAYANTHI, S; NALINI, 2009; WOLF, 2017).

Os espectros de massa dos compostos 5 e 7 apresentaram íons moleculares $[M - H]^-$ m/z a 167.0345 ($C_8H_7O_4$) e a 197.0449 ($C_9H_9O_5$), respectivamente. Com produto a 123 m/z para o composto 5 e fragmentos 153 e 179 m/z referentes ao composto 7, supostamente identificados como ácido vanílico e siríngico, respectivamente (HOSSAIN *et al.*, 2010; HOFFMANN, 2016). Sendo detectados em ambas as amostras avaliadas (C e N), os ácidos vanílico e siríngico são classificados como ácidos fenólicos da classe de hidroxibenzoicos. A metoxila presente com a hidroxila no ácido vanílico confere a ele uma pequena atividade antioxidante. No caso do ácido siríngico a ação é um pouco maior por possuir dois grupamentos de metoxila (SOARES, 2002), conforme ilustra as estruturas químicas da Figura 16.

Figura 16 – Estrutura química dos ácidos vanílico e siríngico.



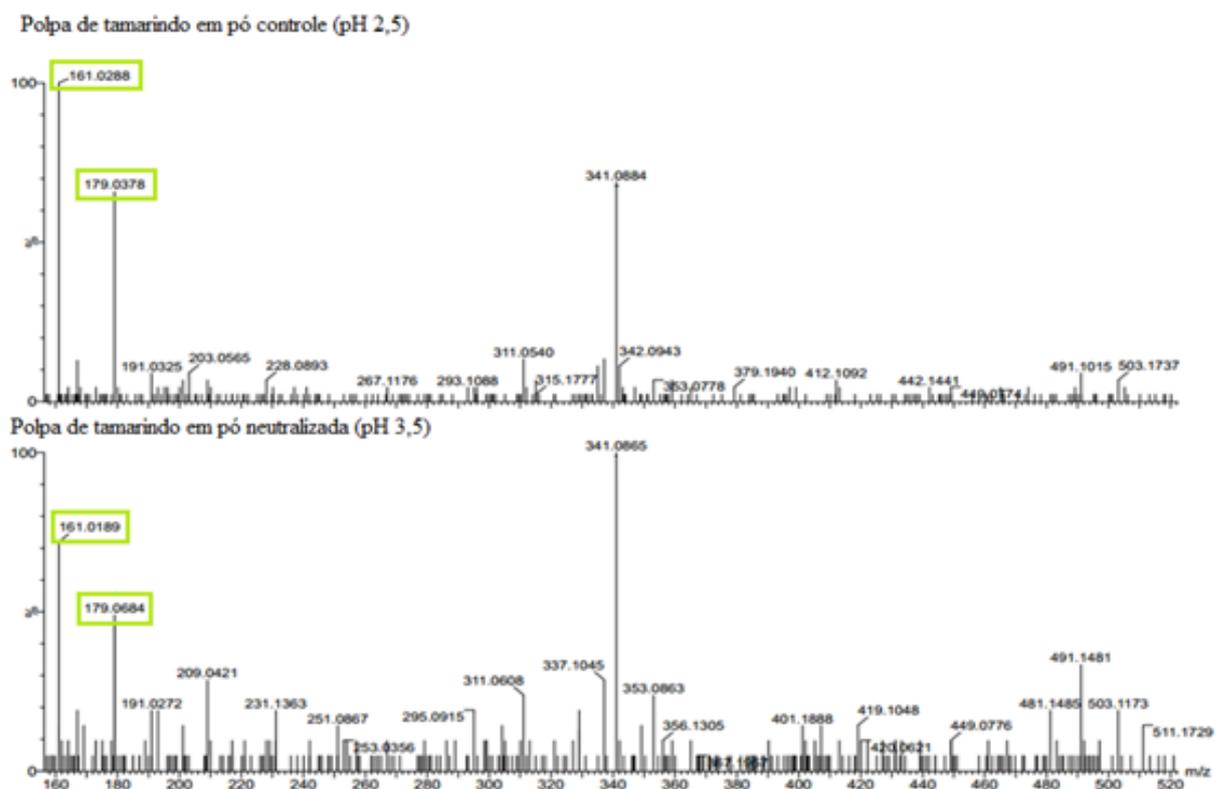
O espectro do composto 6 exibiu íon molecular $[M - H]^-$ m/z a 153.0186 ($C_7H_5O_4$) com fragmento 109 m/z identificado supostamente como ácido protocatecuico (HOSSAIN *et al.*, 2010; YUAN *et al.*, 2015), também encontrado em ambos tratamentos. O ácido protocatecuico é um ácido fenólico que apresenta efeito antioxidante e função antitumoral. Em estudo de Tseng *et al.* (2000), o ácido protocatecuico isolado das flores de hibisco inibiu a sobrevivência de células da leucemia promielocítica humana, induzindo-as à apoptose.

O composto 8 apresentou íon molecular $[M - H]^-$ m/z a 341.0884 ($C_{15}H_{17}O_9$), com produto a 179 e 161 m/z , podendo ser atribuído a presença do ácido cafeico hexosídeo (HOSSAIN *et al.*, 2010; VERARDO *et al.* 2010). O espectro de massa do composto 10 exibiu íon molecular $[M - H]^-$ m/z a 179.0352 ($C_9H_7O_4$) e fragmento a 135 m/z . Ao que indica

supostamente a presença de ácido cafeico (YUAN *et al.*, 2015; BUIARELLI *et al.*, 2010; TRAUTVETTER KOELLING-SPEER; SPEER, 2009; HOFFMANN, 2016) ambos detectados nos tratamentos controle e neutralizado.

Ferrare *et al.* (2018) observaram que os derivados do ácido cafeico podem estar relacionados com a diminuição da hiperglicemia, devido à ação de sensibilização à insulina e estabilização da glicose. Os fragmentos detectados no ácido cafeico hexosídeo (161 e 179 m/z) correspondem a uma unidade de hexose e uma unidade de ácido cafeico, respectivamente. Sendo os derivados de íons do ácido cafeico (pico 9) e um ácido cafeico glicosilado (pico 7), conforme ilustra a Figura 17.

Figura 17 – Espectro de massa MS² de íons derivado do ácido cafeico e ácido cafeico hexosídeo em polpa de tamarindo em pó obtido por UPLC-ESI-Q-TOF-MS^E em modo negativo.



O composto 9 mostrou íon molecular $[M - H]^-$ m/z a 353.0869 ($C_{16}H_{18}O_9$). Os íons do produto a 191 e 179 m/z indicam a suposta presença de ácido clorogênico de acordo com os descritos na literatura, sendo detectado nas amostras controle e neutralizada (BUIARELLI *et al.*, 2010; TRAUTVETTER; KOELLING-SPEER; SPEER, 2009; HOSSAIN *et al.*, 2010; HOFFMANN, 2016).

O ácido clorogênico é um ácido que se origina da associação de um ácido cafeico com um ácido quínico. Essa combinação é considerada uma das mais importantes que ocorrem com os ácidos fenólicos, pois além de se apresentarem na sua forma natural, os ácidos fenólicos podem se ligar entre si ou com outros compostos (SOARES, 2002).

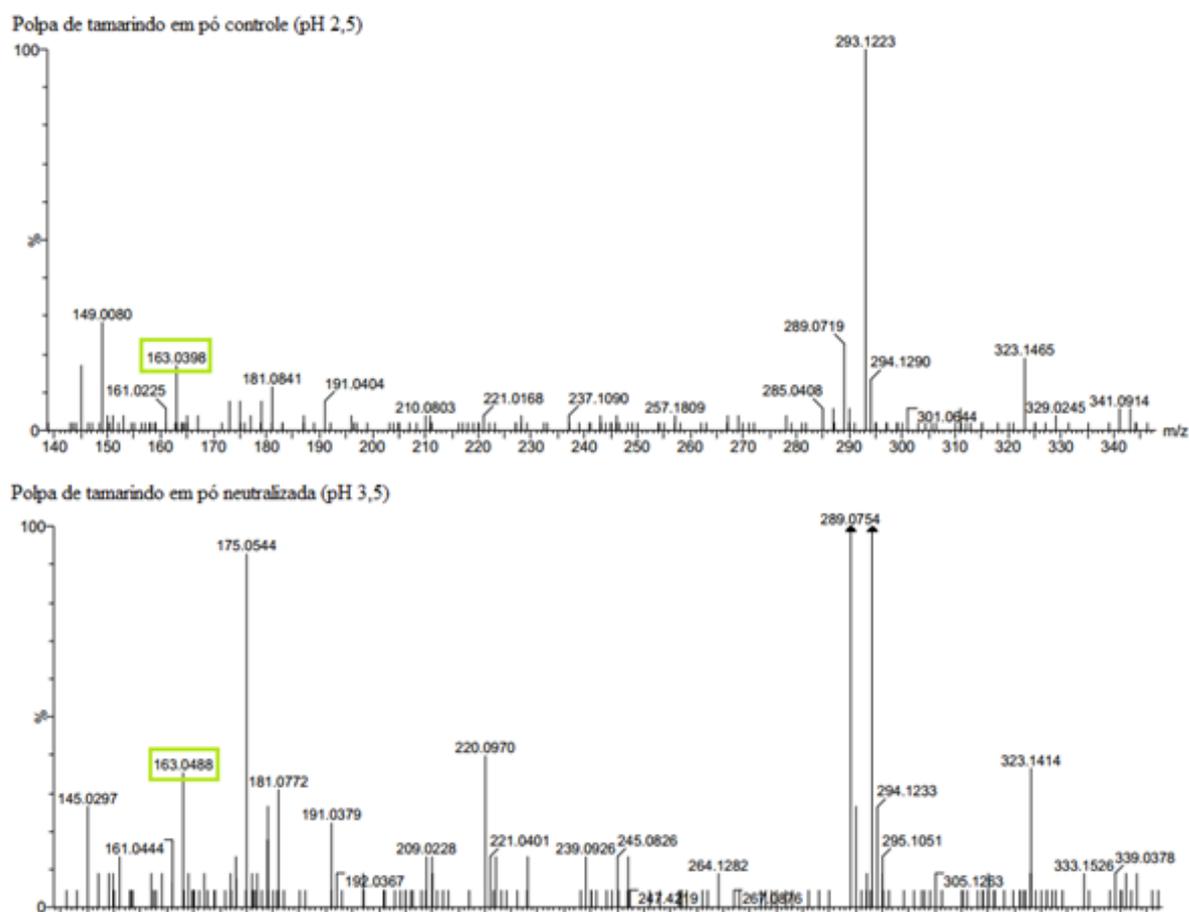
Sotillo e Hadley (2002) realizaram testes *in vivo* avaliando o efeito do ácido clorogênico em ratos, e constataram que o ácido clorogênico promoveu uma diminuição significativa do pico de resposta pós-prandial quando comparado a um mesmo grupo de ratos antes do tratamento com o referido ácido. Além disso, nos ratos tratados com ácido clorogênico, as concentrações de colesterol e triacilgliceróis em jejum diminuíram significativamente em 44% e 58%.

Ong, Hsu e Tan (2013) avaliaram o efeito do ácido clorogênico em relação a tolerância à glicose, sensibilidade à insulina e metabolismo lipídico. E constataram que o ácido clorogênico atua positivamente na regulação da glicose e do metabolismo de lipídios via ativação da AMPK (proteína quinase ativada por adenosina monofosfato).

O espectro de massa do composto 11 exibiu íon molecular $[M - H]^-$ m/z a 325.0929 ($C_{15}H_{17}O_8$), com produtos a m/z 163. De acordo com Nguyen *et al.* (2017) o composto pode corresponder ao ácido p-coumaroil hexosídeo. Esse composto é um derivado do ácido cinâmico ligado a um glicosídeo. O ácido p-coumaroil hexosídeo teve sua massa detectada no espectro do tratamento controle. No entanto, não foi identificado no espectro do tratamento neutralizado.

Segundo Nowicka *et al.*, (2019) os isômeros do ácido coumaroil produzem falsos íons moleculares a m/z 325,09 e fragmento de íons correspondentes ao ácido cumárico m/z a 163 (perda da hexose), conforme ilustra o espectro MS^2 da Figura 18. Dessa forma, não se pode afirmar se a ausência do ácido p-coumaroil hexose foi causada pela neutralização parcial da polpa de tamarindo ou se está relacionada com a produção de íons do ácido coumaroil.

Figura 18 – Espectro de massa MS² de íons derivado do ácido p-coumaroil hexose em polpa de tamarindo em pó obtido por UPLC-ESI-Q-TOF-MS^E em modo negativo.



De acordo com Sudjaroen *et al.* (2005) e Verardo *et al.* (2010) os compostos 13 e 14 são apontados como cianidina e catequina. Esses compostos apresentaram respectivamente, íons moleculares $[M - H]^-$ m/z a 287.0559 ($C_{15}H_{11}O_6$) e 289.0711 ($C_{15}H_{13}O_6$).

Em tamarindo, Sudjaroen *et al.* (2005) estudaram o isolamento de antioxidantes fenólicos de sementes e polpa do tamarindo (*Tamarindus indica* L), com objetivo de elucidar a presença destes compostos na polpa, uma vez que, na semente, o conteúdo de substâncias fenólicas já é conhecido e relatado na literatura. Os mesmos observaram a presença de diversas formas de catequinas e procianidinas. Da mesma forma, neste estudo essas substâncias foram detectadas na polpa de tamarindo em pó, nas amostras controle e neutralizada. Geralmente, considera-se que subunidades de procianidinas são catequinas. Mas procianidinas também podem liberar cianidina em meio ácido (SILVA *et al.*, 2010).

A presença desses compostos fenólicos está relacionada com a atividade antioxidante e prevenção de doenças atuando como modelador do estresse oxidativo (UGWUONA; ONWELUZO, 2013).

De forma geral, o tratamento de redução da acidez da polpa de tamarindo antes da liofilização, é considerado desejável pois em estudo de Maia (2018) ocorreu uma melhora na aceitação sensorial. Também auxilia tecnologicamente a liofilização, e sob o ponto de vista de composição de metabólitos não provocou alterações que possam ser consideradas como efeitos negativos na polpa desidratada, ao ser verificado a presença de todos os compostos em ambos tratamentos, exceto, a não identificação do ácido p-coumaroil hexose, no pó neutralizado.

A pesquisa de caracterização dos compostos do tamarindo é fundamental para se obter informações sobre os dados que reportam o potencial efeito biológico deste fruto. Farag *et al.* (2017) ressaltaram a importância da avaliação metabolômica na caracterização química de alimentos e compostos de interesse biológico. Neste aspecto, sugere-se ampliar o estudos de composição metabolômica da polpa de tamarindo em pó com aplicação de testes *in vivo*.

5.5 Estabilidade da polpa de tamarindo em pó

Nos experimentos de avaliação da estabilidade do tamarindo desidratado, de todos os tratamentos, observou-se que a polpa de tamarindo em pó apresentou estabilidade em relação aos parâmetros microbiológicos, teor de umidade, a_w , higroscopicidade e solubilidade durante 150 dias (5 meses de estocagem). As propriedades de fluxo foram limitantes devido a ao aumento do grau de *caking* do pó em todos os tratamentos. No entanto, a aglomeração não afetou a solubilidade dos pós. Os resultados de estabilidade estão discutidos na sequência e apresentados em tabelas (Apêndice C).

5.5.1 Avaliação microbiológica

Os parâmetros preconizados na Legislação (RDC 12/2001) em relação aos limites máximos de contaminação microbiológica em frutas desidratadas (incluindo as liofilizadas), são coliformes totais e termotolerantes, sendo permitidas contagens de até 10^2 UFC/g e pesquisa de *Salmonella* spp. que deve estar ausente em 25 g do alimento.

Todos os tratamentos avaliados apresentaram ausência de *Salmonella* spp. e para contagem de coliformes totais e termotolerantes, o resultado foi de < 10 UFC/g pó de

tamarindo em todos os tempos de análise. Portanto, todos os tratamentos apresentaram estabilidade microbiológica no armazenamento de 150 dias e estão em conformidade com os parâmetros exigidos pela legislação.

Apesar de não haver exigências para contagem de aeróbios mesófilos e fungos filamentosos neste tipo de produto, pode-se considerar que as contagens para as referidas análises foram baixas, conforme apresentam as Tabelas 9 e 10.

Tabela 9 – Contagem de aeróbios mesófilos (UFC/g) em polpa de tamarindo em pó em armazenamento de 150 dias.

Pó de tamarindo	Aeróbios mesófilos (UFC/g)					
	Tempo 0	30 dias	60 dias	90 dias	115 dias	150 dias
Controle	$4,8 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$	$5,2 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^2$	$8,0 \cdot 10^1$
Controle + CaCO ₃	$2,7 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$	$5,9 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^3$	$8,0 \cdot 10^1$
Neutralizado	$7,2 \cdot 10^2$	$8,5 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^3$	$7,7 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^3$	$9,0 \cdot 10^1$
Neutralizado + CaCO ₃	$6,1 \cdot 10^2$	$2,7 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^2$

Os resultados de contagem de aeróbios mesófilos apresentaram valores máximos na ordem de 10^3 UFC/g, considerados como aceitáveis para produtos desidratados, sendo estes provenientes da própria matéria-prima e ambiente de processamento de desidratação.

Tabela 10 – Contagem fungos filamentosos (UFC/g) em polpa de tamarindo em pó em armazenamento de 150 dias.

Pó de tamarindo	Fungos filamentosos e leveduras (UFC/g)					
	Tempo 0	30 dias	60 dias	90 dias	115 dias	150 dias
Controle	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
Controle + CaCO ₃	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
Neutralizado	$2,1 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^2$	< 100	$5,5 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^2$
Neutralizado + CaCO ₃	$1,5 \cdot 10^3$	$9,0 \cdot 10^2$	$6,5 \cdot 10^2$	$5,0 \cdot 10^2$	$4,5 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^2$

Em relação aos resultados obtidos para contagem de fungos filamentosos e leveduras, o tratamento Controle apresentou resultados < 100 UFC/g, mantendo-se estável

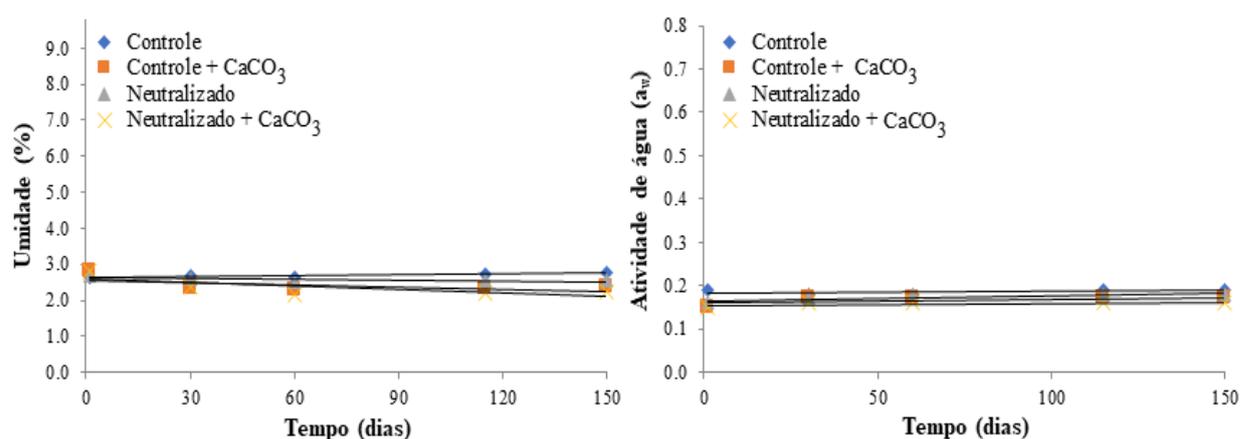
durante todo período de estocagem, enquanto o tratamento Neutralizado apresentou contagens de 10^2 UFC/g, também considerada como aceitável.

Portanto, considera-se que o processamento e matéria-prima estão adequados, pois os resultados são aceitáveis logo após o processamento, e também indicam estabilidade microbiológica do desidratado de tamarindo embalado em sachets como barreira à umidade. Além da manipulação, o excesso no tempo de exposição e temperatura do ambiente podem ser fontes de contaminação e proliferação dos microrganismos (OLIVEIRA, 2010). Ressalta-se, portanto, a necessidade de cuidados de higiene de processo, embalagens e na manipulação, e a exigência de embalagem barreira à umidade, devido à higroscopicidade do tamarindo em pó.

5.5.2 Umidade e atividade de água

Durante a estocagem, observa-se que os resultados de umidade (Figura 19), apresentam-se entre 2,17 e 2,80% (Apêndice C), com pequenas alterações que podem ser atribuídas a variações entre unidades amostrais dos tratamentos.

Figura 19 – Estabilidade da polpa de tamarindo em pó quanto ao teor de umidade (%) e atividade de água (a_w) durante o armazenamento de 150 dias sob temperatura ambiente.



Considerando-se que o tamarindo em pó é higroscópico, o fato de não absorver umidade na estocagem em temperatura ambiente é atribuída à capacidade de barreira da embalagem, portanto esta é considerada adequada e mantém a estabilidade do tamarindo em relação ao teor de umidade do pó.

Os valores de umidade em todos os tratamentos encontram-se dentro do valor máximo de umidade (até 25%) permitido pela RDC nº 272 de 22/2005, e é considerado satisfatório para produtos de frutas desidratados (BRASIL, 2005).

Em pó de tamarindo obtido por *spray drying*, Bhusari, Muzaffar e Kumar (2014) apresentaram teores de umidade variando de 3,65 a 7,11%. Em estudo com pó de tamarindo realizado por Muzaffar e Kumar (2016), o valor de umidade foi semelhante (2,62%) ao encontrado no presente estudo (2,63 e 2,76%).

O teor de umidade é uma propriedade essencial para determinar a estabilidade do pó no armazenamento. Em outros estudos com liofilização de polpa de fruta os valores de umidade para pó de acerola, manga e açaí foram 2,70%, 3,14% e 4,92% respectivamente (RIBEIRO, 2014; MOREIRA *et al.*, 2013; MENEZES *et al.*, 2008).

Em relação ao parâmetro umidade todos os tratamentos da polpa de tamarindo em pó avaliados apresentaram estabilidade e podem ser armazenados por um período de 150 dias.

Os resultados de a_w durante a estabilidade da polpa de tamarindo em pó controle e neutralizada frente ao uso de carbonato de cálcio (2,5%) como antiulectante. De forma similar aos resultados de umidade, a avaliação do parâmetro atividade de água (a_w) em todos os tratamentos indicam estabilidade durante a estocagem (150 dias), com medições entre 0,15 e 0,19 (Apêndice C).

A atividade de água é um importante fator na avaliação da estabilidade por corresponder a água termodinamicamente disponível para as reações químicas e bioquímicas (AZEREDO *et al.*, 2012).

Os dados de atividade de água e de umidade se mantiveram estáveis durante o estudo de estabilidade e não representam risco de desenvolvimento microbológico e /ou deterioração bioquímica. Porém, é importante salientar que as condições de armazenamento (embalagem, temperatura, umidade relativa, local, etc.) podem influenciar diretamente neste equilíbrio.

5.5.3 Colorimetria da polpa de tamarindo em pó

A avaliação de cor para os tratamentos de polpa de tamarindo em pó e a relação com o tempo de estocagem, observou-se que o parâmetro L^* diminuiu ao longo do armazenamento. E a adição do carbonato de cálcio (2,5%) promoveu maiores valores de L^* nas amostras tratadas com o referido antiulectante, devido à própria cor (branca) do aditivo.

Tabela 11 – Dados de estabilidade dos parâmetros cor (L*, a*, b*) e diferença total de cor (ΔE) da polpa de tamarindo em pó controle e neutralizada com e sem anti-umectante.

Tratamentos / dias	0	30	60	115	150
Controle					
L*	61.28	58.84	52.02	49.21	48.94
a*	7.63	7.73	6.22	6.98	7.09
b*	29.48	28.48	23.60	22.46	23.73
ΔE		2.6	11.1	14.0	13.6
Controle + CaCO₃					
L*	67.92	64.52	56.46	55.21	55.21
a*	6.26	7.45	5.33	5.94	5.57
b*	24.56	22.45	19.15	19.06	20.11
ΔE		4.2	12.7	13.9	13.5
Neutralizado					
L*	65.93	64.68	56.19	54.23	54.7
a*	5.97	6.17	5.22	6.82	5.27
b*	26.50	24.91	20.22	22.91	20.46
ΔE		2.0	11.6	12.3	12.8
Neutralizado + CaCO₃					
L*	70.79	69.34	59.88	60.24	60.02
a*	4.90	5.52	3.94	4.50	4.44
b*	22.39	23.63	17.69	18.37	18.37
ΔE		2.0	11.9	11.3	11.5

Cavalcante *et al.* (2018) afirmaram que o alto valor de L* pode ser visto como um aspecto positivo das condições de secagem, indicando que não houve escurecimento do pó. Essa observação é válida para os tratamentos sem adição de carbonato de cálcio, uma vez que o aditivo possui cor branca e pode influenciar nos valores de L*.

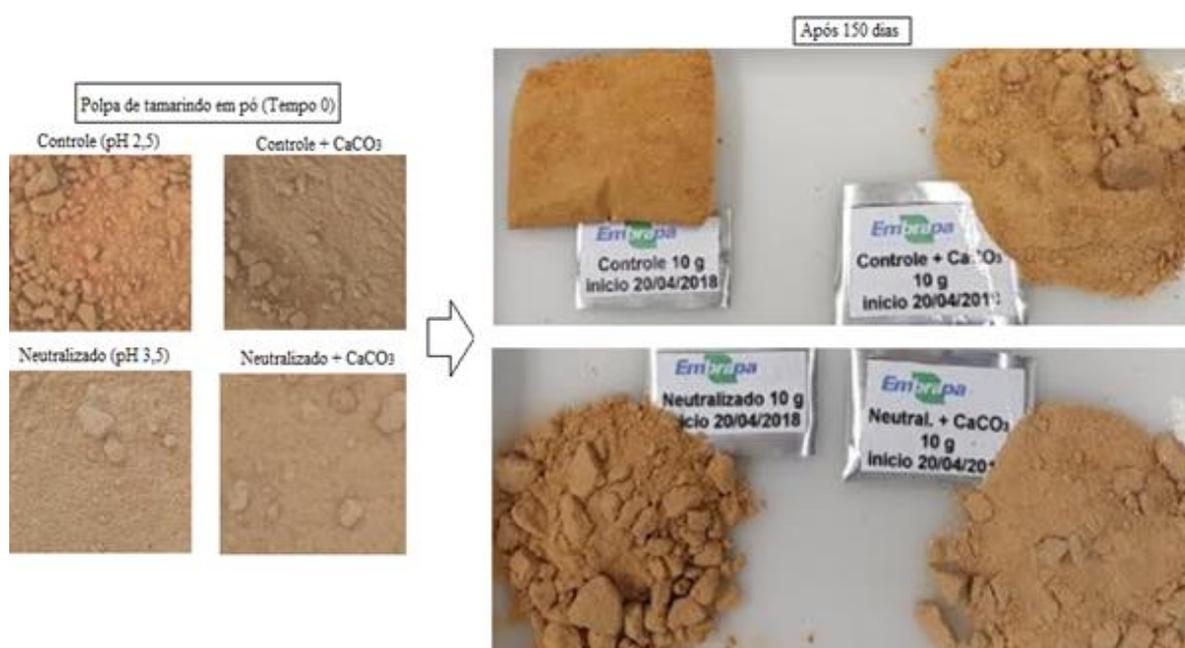
Em todos os tratamentos a diminuição dos valores de L* e b* foi verificada com o tempo de armazenamento (150 dias).

A diferença total de cor (ΔE) foi maior que 3,5 a partir de 60 dias de armazenamento, exceto para o tratamento C + CaCO₃ que apresentou ΔE 4,2 em 30 dias de armazenamento. Conforme as faixas de diferença de cor indicadas por Mokrzycki e Tatol

(2011) um valor de ΔE maior que 3,5 indica que essa diferença pode ser facilmente perceptível em pessoas não treinadas. Portanto, em relação ao parâmetro de cor, o armazenamento em até 60 dias não afeta a qualidade do produto. Após 60 dias a alteração da cor do produto pode ser percebida, no entanto, essa diferença pode ser irrelevante para o produto em questão (Figura 20).

A proposta de um estudo sensorial para avaliar a aceitação do produto em relação a diferença total de cor durante o armazenamento, é uma sugestão que pode contribuir para melhor atender às expectativas de mercado.

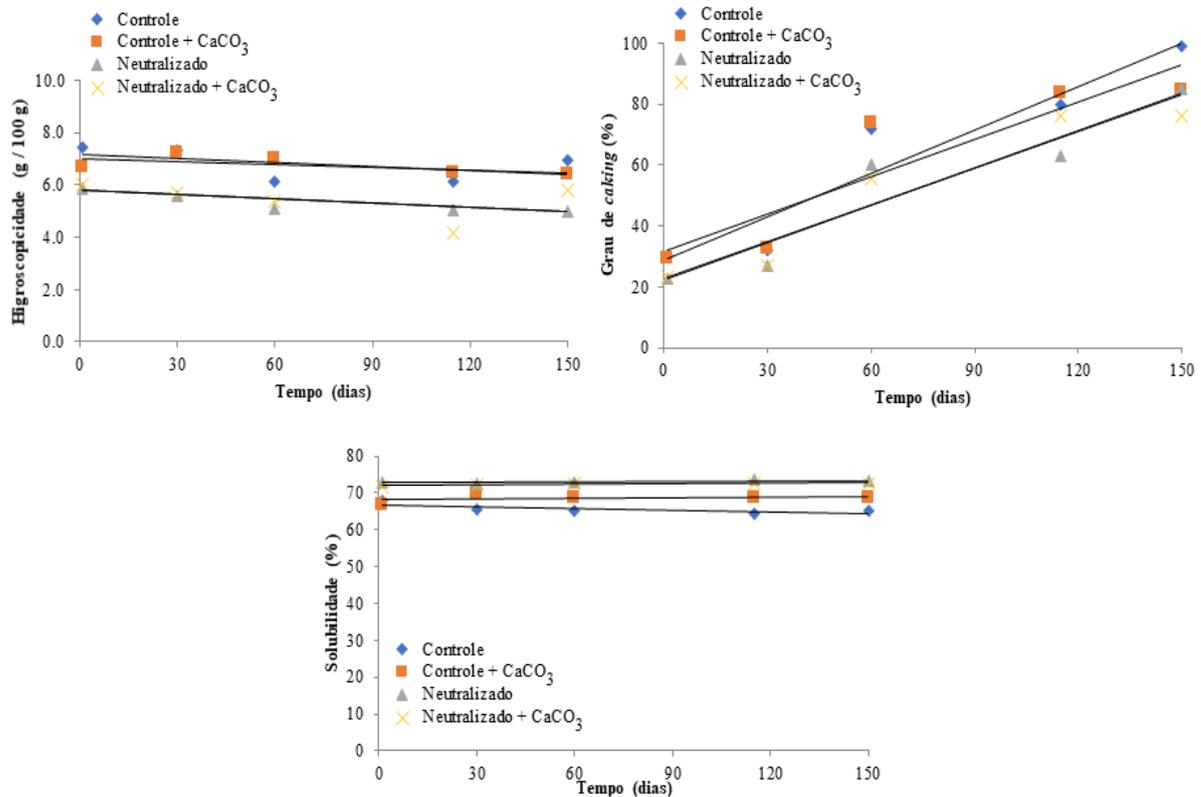
Figura 20 – Polpa de tamarindo em pó com e sem adição de antiulectante na estabilidade.



5.5.4 Higroscopicidade, grau de caking e solubilidade

Os resultados apontam que o aumento do grau de *caking* durante o armazenamento prejudicou a fluidez do pó dentro da embalagem. Essa foi uma particularidade observada em relação à da polpa de tamarindo em pó, apresentando adesividade e coesividade entre as partículas. Entretanto, a embalagem barreira foi eficaz em evitar o aumento da higroscopicidade e solubilidade, que se mantiveram estáveis durante o armazenamento em 150 dias em todos os tratamentos (Figura 21).

Figura 21 – Estabilidade da polpa de tamarindo em pó quanto a higroscopicidade (g / 100 g), grau de caking (%) e solubilidade (%) durante o armazenamento de 150 dias sob temperatura ambiente.



Os dados de higroscopicidade na estabilidade da polpa de tamarindo em pó demonstram que a redução da acidez da polpa de tamarindo antes da liofilização contribuiu para a produção de pós menos higroscópicos.

Os valores de higroscopicidade obtidos em todos os tratamentos foram menores que o valor em pó de tamarindo obtido por *spray drying*, em estudo de Bhusari, Muzaffar e Kumar (2016) em que a higroscopicidade variou de 16,61 a 28,96 g/ 100 g. A higroscopicidade da polpa de graviola em pó obtida por Cavalcante *et al.* (2018) foi de 10,01 g/ 100g.

Segundo a classificação de Gea Niro Research Laboratory (2003) a polpa de tamarindo em pó apresentou um comportamento “não higroscópico” (<10%) em todos os tratamentos durante o armazenamento, indicando estabilidade em relação a esse parâmetro. E em relação ao grau de *caking*, no início da estabilidade o comportamento dos pós foi classificado como “formação de *Caking*” e ao término do estudo de estabilidade todos os

tratamentos foram categorizados com “muita formação de *caking*” (GEA NIRO RESEARCH LABORATORY, 2003).

Todos os tratamentos apresentaram um aumento crescente do grau de *caking* com o passar do tempo de armazenamento (Figura 21). Os valores de grau de *caking* dos tratamentos controle ($30,32 \pm 0,41\%$) e controle com antiulectante ($29,60 \pm 0,85\%$) no início da estabilidade se mostrou maior que as amostras com acidez reduzida apresentando $22,60 \pm 0,85\%$ no tratamento neutralizado e $22,95 \pm 0,68\%$ para a amostra neutralizada com adição de antiulectante (Apêndice C).

Os valores iniciais de grau de *caking* dos tratamentos controle (C = 30,32% e C + CaCO₃ = 29,60%) foram similares ao obtido em pó de tamarindo (29,77%) em estudo de Bhusari, Muzaffar e Kumar (2016).

O aumento da aglomeração é algo previsto em pós de frutas (MOLINA *et al.*, 2014) e pode ser considerado um fator limitante da qualidade do produto. O pó neutralizado com antiulectante apresentou aos 60 dias de armazenamento um nível de aglomeração de 55,49% deixando de ser classificado como “pó com formação de *caking* (20,1 – 50%) para ser considerado com muita formação de *caking* (> 50%).

Sugere-se ampliar os estudos do efeito da neutralização parcial da polpa de tamarindo antes da secagem, visto que sua influência em relação ao grau de *caking* foi mais expressiva que a ação do antiulectante. Visto que o tratamento controle com carbonato de cálcio teve comportamento similar ao pó controle sem antiulectante quanto aos níveis de aglomeração.

A solubilidade da polpa de tamarindo em pó manteve-se estável durante o armazenamento de 150 dias. Dos tratamentos avaliados, a polpa de tamarindo em pó controle que apresentou a menor solubilidade (Figura 21).

A redução da acidez da polpa de tamarindo representada pelos tratamentos Neutralizado e Neutralizado + CaCO₃ apresentaram valores semelhantes de solubilidade (Figura 21). Os dados obtidos no presente estudo são similares aos valores de solubilidade em pó de tamarindo obtido por Muzaffar e Kumar (2015), em que o valor máximo de solubilidade foi 71,78%.

A solubilidade de um pó pode ser associada ao conteúdo de umidade, à medida que diminui o teor de umidade a solubilidade aumenta (BARBOSA, 2010; MUZAFFAR; KUMAR, 2015). O teor de umidade da polpa de tamarindo em pó no armazenamento de 150 dias foi considerado estável, logo a solubilidade apresentou comportamento semelhante mantendo a estabilidade durante o armazenamento de 150 dias.

Foi possível concluir que o grau de *caking* elevado prejudicou apenas a qualidade de fluxo sem afetar o comportamento higroscópico e a solubilidade do pó. Dessa forma, estima-se que um tempo de armazenamento de até 60 dias seja adequado quando as condições de fluxo são requeridas. Entretanto, a solubilidade do produto se manteve estável, bem como os outros parâmetros referentes à condição microbiológica e comportamento higroscópico em virtude da adequada condição de embalagem. Dessa forma o produto atende um aspecto fundamental de produtos desidratados, que é sua solubilidade. Em todas as análises, a estabilidade apresentou bons resultados, exceto em relação ao grau de *caking*, inferindo a estabilidade do produto em 150 dias de armazenamento sob temperatura ambiente.

5.6 Propriedade de fluxo da polpa de tamarindo em pó

Os dados de fluidez da polpa de tamarindo em pó foram comparados com o índice de fluxo da classificação proposta por Jenike (Tabela 3). Em que os pós da polpa de tamarindo apresentaram efeito positivo da ação do antiuementante na fluidez. Os dados obtidos para essa análise estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Índice de fluxo (ffc) da polpa de tamarindo em pó controle (pH 2,5) e neutralizada (pH 3,5) com e sem adição de antiuementante.

Tempo (dias)	Índice de fluxo (ffc)			
	Controle	Controle + CaCO ₃	Neutralizado	Neutralizado + CaCO ₃
0	1,01 (muito coeso)	4,20 (fluxo fácil)	2,24 (coeso)	4,25 (fluxo fácil)
60	1,17 (muito coeso)	2,11 (coeso)	2,12 (muito coeso)	3,27 (coeso)
120	1,08 (muito coeso)	1,26 (muito coeso)	1,04 (muito coeso)	1,87 (muito coeso)

Os resultados indicam que a adição do antiuementante contribuiu para a capacidade de escoamento do pó. Verificou-se que o fluxo inicial dos dois tratamentos adicionados de antiuementante (C + CaCO₃ e N + CaCO₃) apresentaram fluxo fácil. Enquanto, o pó neutralizado apresentou comportamento de fluxo coeso (2,24 ffc) e por último o tratamento controle já apresentou desde o início da estabilidade um pó “muito coeso”.

Segundo Bhusari, Muzaffar e Kumar (2014) o elevado teor de componentes de baixo peso molecular, tais como ácidos e açúcares podem causar problemas de colapsamento durante a secagem. E o material liofilizado pode apresentar elevada higroscopicidade

(CANO-HIGUITA *et al.*, 2015). Dessa forma, justifica-se a observação feita sobre o benefício da neutralização parcial dos ácidos presentes na polpa de tamarindo antes da liofilização, o que contribuiu para uma melhor escoabilidade (fluxo coeso) do pó obtido no tratamento neutralizado e comparado com o pó obtido da polpa de tamarindo controle (muito coeso).

Pós que apresentam fluxo muito coeso tem escoabilidade dificultada e são altamente suscetíveis a aglomeração e empacotamento do pó dentro da embalagem. Portanto, problemas de escoamento e interrupções de fluxo podem implicar na diminuição da eficiência dos processos em que estão envolvidos, a exemplo do armazenamento em silos (ESCUDEIRO; FERREIRA, 2014).

Bhusari e Muzaffar (2014) em estudo da adição de agentes de secagem em polpa de tamarindo, constataram que todos os pós avaliados foram difíceis de fluir, exceto pó com adição de isolado proteico de soro a 20%, que mostrou um caráter de fluxo médio, em detrimento de pós produzidos com maltodextrina e goma arábica. Já a polpa de manga em pó adicionada de maltodextrina obtida por Rodrigues (2017) apresentou resultados positivos em relação ao fluxo, sendo caracterizado como de fácil fluxo o pó adicionado de 10 e 15% do adjuvante, e de fluxo coeso o pó com 5% de maltodextrina.

A escoabilidade ou fluidez de um pó está relacionado com diversos outros fatores no alimento. Muzaffar e Kumar (2016) afirmaram que o índice coesivo da polpa de tamarindo em pó é afetada pelo período de armazenamento e pelo material utilizado na embalagem. Eles consideraram o uso de embalagens de vidro e de polietileno laminado adequadas para armazenamento (6 meses) da polpa de tamarindo em pó obtida por *spray drying*.

Os dados obtidos para a análise de densidade aparente da polpa de tamarindo pó estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores de densidade aparente (Kg / m³) da polpa de tamarindo em pó controle (pH 2,5) e neutralizado (pH 3,5) com e sem adição de carbonato de cálcio (2,5%).

Densidade aparente (Kg / m³)	Controle	Controle + CaCO₃	Neutralizado	Neutralizado + CaCO₃
	621,9	663,5	585,5	619,3

Os dados acima podem indicar que a amostra neutralizada apresentou maior porosidade em relação às demais. A densidade aparente tem relação com o tamanho e porosidade das partículas de pó. Partículas com maior porosidade apresentam menor

densidade aparente e podem estar associadas à baixa umidade do material (CAVALCANTE *et al.*, 2018).

A partir dos dados de índice de fluxo (Tabela 19), a polpa de tamarindo em pó adicionada de antiulectante começou a apresentar fluxo coeso aos 60 dias de armazenamento. Se a indicação de uso restringir o fluxo como uma qualidade primordial do produto, ele deve ser usado em até 60 dias de armazenamento, pois os dados de grau de *caking* foram considerados como um fator limitante da qualidade de fluxo por afetar a fluidez e escoabilidade do pó.

No entanto, em relação aos demais parâmetros avaliados na estabilidade, a polpa de tamarindo em pó apresentou resultados satisfatórios em todos os tratamentos. Neste aspecto, o armazenamento da polpa de tamarindo em pó acondicionado em embalagem de alta barreira (nylon/alumínio/polietileno) é estável em 150 dias de armazenamento.

5.7 Isotermas de adsorção da polpa de tamarindo em pó

Os elementos que se destacam na escolha do melhor ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais são o coeficiente de correlação (R^2) que representa a relação entre as respostas observadas e os valores previstos pelo modelo ajustado, e o erro médio relativo, E (%), definido como a média da porcentagem de diferença relativa entre valores experimentais e preditos. O valor de E (%) inferior a 10% indica um ajuste razoável, e inferior a 5% é considerado extremamente bom para a representação das isotermas (LOMAURO; BAKSHI; LABUZA, 1985 *apud* ROCHA, 2013).

Dessa forma, para uma maior acurácia dos dados o melhor modelo selecionado considerou os maiores índices do coeficiente de determinação (R^2) e menores erros médios relativos, E (%).

A partir da observação dos dados de isotermas apresentados na Tabela 14, em todos os modelos matemáticos os valores de R^2 foram superiores a 0,91, configurando-se como modelos aceitáveis na descrição das isotermas de adsorção. Contudo, ao analisar os valores do erro médio relativo (E), verificou-se que o modelo de BET e de Henderson extrapolaram o percentual de 10%. E ao comparar o E (%) dos modelos GAB e Oswin, observou-se que o modelo de GAB apresentou os menores valores.

Tabela 14 – Dados de isotermas de adsorção dos modelos GAB, BET, Henderson e Oswin para as temperaturas de 25 e 40 °C em amostras de polpa de tamarindo em pó (*Tamarindus indica* L.).

Modelos	Parâmetros	Controle		Controle +CACO3		Neutralizado		Neutralizado +CACO3	
		25 °C	40 °C	25 °C	40 °C	25 °C	40 °C	25 °C	40 °C
GAB	Xm	0,156	0,184	0,139	0,173	0,095	0,094	0,088	0,088
	C	0,982	0,876	0,646	0,646	1,406	1,755	1,261	1,563
	K	0,946	0,934	0,970	0,946	0,972	0,990	0,990	1,005
	R ²	0,999	0,998	0,999	0,999	0,998	0,997	0,999	0,998
	E (%)	5,67	4,95	7,90	2,91	5,62	3,58	1,63	4,62
BET	Xm	0,036	0,134	0,196	0,126	0,538	0,088	0,280	0,092
	C	1890,6	1,260	5673,7	0,910	0,192	2,00	0,324	1,426
	N	0,727	20,459	0,003	22,932	1,666	39,414	1,487	169,16
	R ²	0,996	0,999	0,998	0,999	0,999	0,997	0,999	0,998
	E (%)	13,05	5,44	12,90	3,05	3,09	4,24	2,03	4,84
Henderson	A	0,641	0,650	0,545	0,588	0,637	0,643	0,587	0,599
	B	2,535	2,426	2,530	2,470	3,042	2,894	2,923	2,789
	R ²	0,998	0,998	0,997	0,998	0,996	0,994	0,997	0,995
	E (%)	5,01	7,64	6,33	9,30	7,81	11,59	10,60	12,23
	a	0,145	0,156	0,106	0,1262	0,107	0,116	0,096	0,106
Oswin	b	0,857	0,863	0,990	0,946	0,860	0,876	0,928	0,937
	R ²	0,999	0,998	0,998	0,998	0,998	0,997	0,999	0,998
	E (%)	8,25	7,25	9,34	6,84	5,95	3,28	1,55	4,97

X_m - conteúdo de umidade na monocamada molecular (g de água por g de sólidos secos); R² - coeficiente de determinação; E (%) - erro médio relativo; C, K - constante de sorção da camada molecular; n - número de camadas moleculares; a, b - parâmetros de ajuste dos modelos.

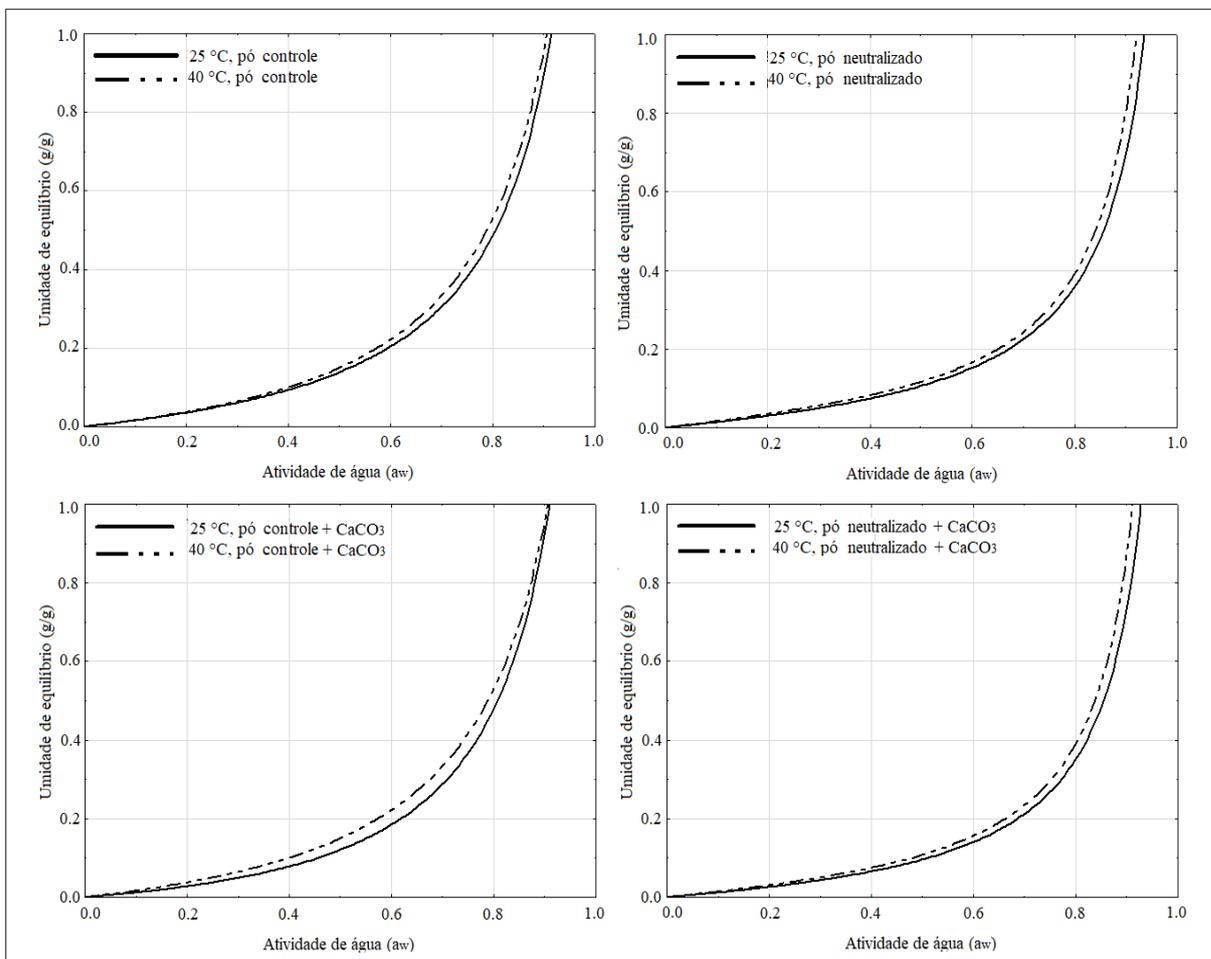
Assumindo-se os valores de E, foi verificado que as equações de GAB representam satisfatoriamente as isotermas de adsorção da polpa de tamarindo em pó nas temperaturas de 25 e 40 °C e para todos os tratamentos. Concluindo-se ser o modelo de melhor ajuste para descrever os dados experimentais de adsorção da polpa de tamarindo em pó.

Muzaffar e Kumar (2016) também indicaram o modelo de GAB adequado para o estudo da isoterma de adsorção da polpa de tamarindo em obtida por *spray drying*.

O valor da umidade de equilíbrio da monocamada (X_m) indica a quantidade de água que é fortemente adsorvida por locais específicos na superfície do alimento e está diretamente associado com a estabilidade do produto (MUZAFFAR; KUMAR, 2016).

Os resultados mostraram que os valores de X_m apresentaram uma tendência crescente na polpa de tamarindo em pó controle com e sem antiumectante para as temperaturas de 25 e 40 °C. Por outro lado, o pó neutralizado com e sem antiumectante exibiram menores valores de umidade da monocamada com tendência a manterem-se estáveis tanto para a temperatura de 25 °C quanto a 40 °C. Esse comportamento pode ser observado pelos dados de umidade da monocamada (X_m) apresentado na Tabela 14 e nas curvas de isotermas apresentadas nas curvas da Figura 22.

Figura 22 – Curvas de isotermas de adsorção da polpa de tamarindo em pó controle e neutralizada com e sem antiumectante nas temperaturas de 25 e 40 °C (linhas) previstas pelo modelo de GAB.

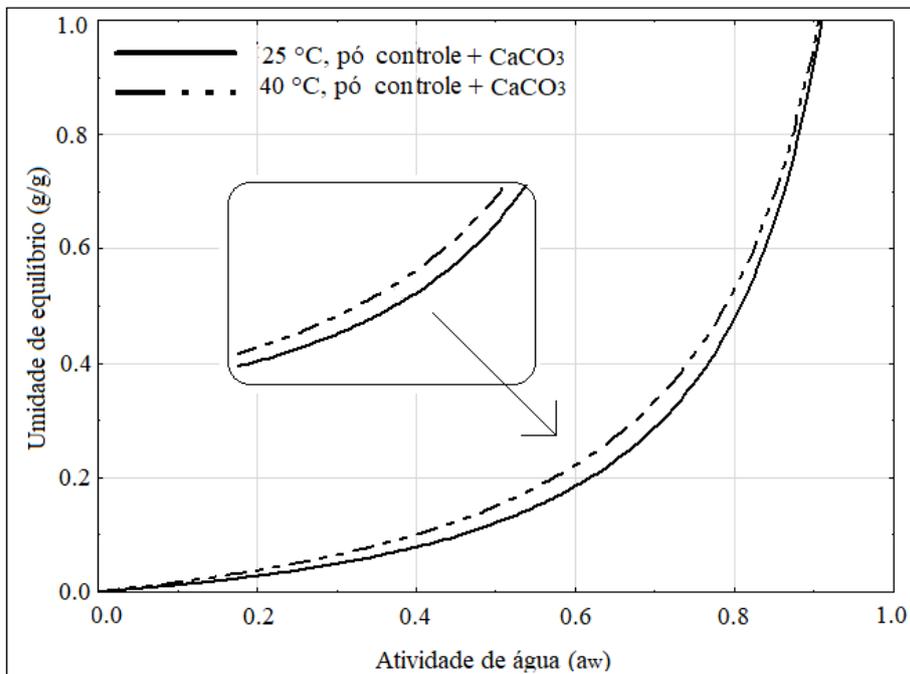


Nas curvas da Figura 22 é possível observar que em a_w de 0,6 o pó controle apresenta umidade de equilíbrio 0,2 g / g. Enquanto no pó neutralizado, na mesma a_w (0,6), a umidade está abaixo de 0,2 g / g em ambas as temperaturas analisadas (25 e 40 °C). Esse comportamento pode sugerir que a redução da acidez da polpa de tamarindo antes da secagem parece resultar em pós mais estáveis no armazenamento.

O efeito da temperatura na umidade de equilíbrio é observado nas linhas das curvas obtidas (Figura 23). A temperatura afeta a mobilidade de moléculas de água e o equilíbrio dinâmico entre o vapor e fase adsorvida (GOULA *et al.*, 2008). O efeito da temperatura sobre a isoterma de sorção é de grande importância, uma vez que os alimentos são expostos a uma gama das temperaturas durante o armazenamento e processamento (RIBEIRO, 2014).

A curva do tratamento controle com antiúmectante aponta o efeito da temperatura sobre a umidade de equilíbrio, em que ocorre uma tendência a maior absorção de água quando se tem temperaturas mais elevadas, no caso a 40°C (Figura 23).

Figura 23 – Efeito da temperatura nas curvas de isotermas de adsorção da polpa de tamarindo em pó controle com antiúmectante prevista pelo modelo de GAB.

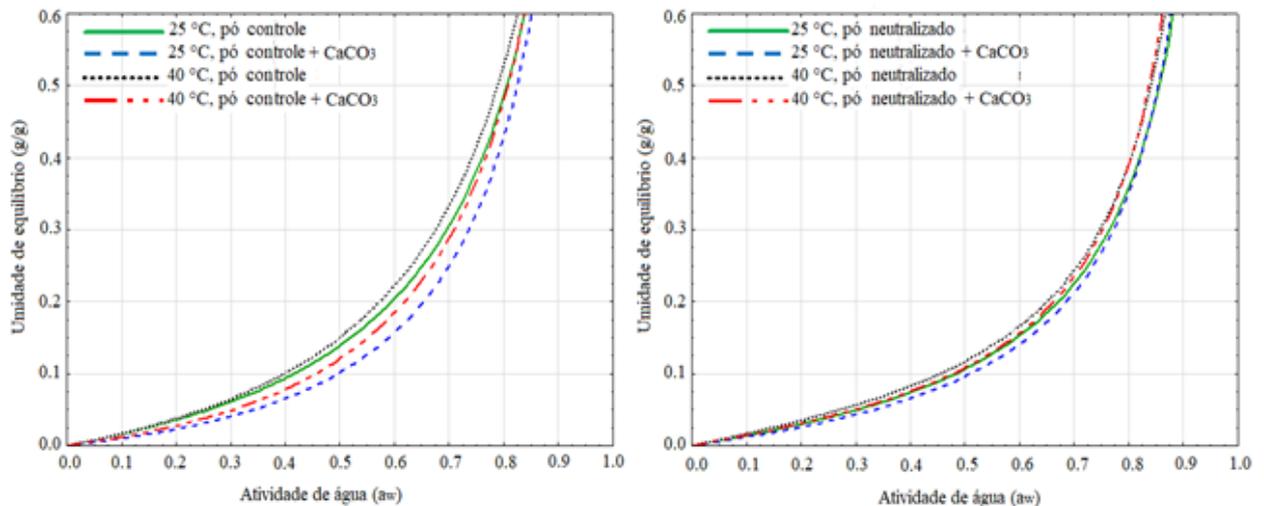


Em todos os tratamentos as curvas observadas retratam o comportamento típico de alimentos ricos em açúcar, apresentando curvas em formato de “J”. Esse comportamento é

atribuído ao efeito predominante das interações soluto-solvente associadas à dissolução de açúcar (CANO-HIGUITA *et al.*, 2015).

Na Figura 24 em que estão demonstradas as curvas de todas as amostras nas temperaturas de 25 e 40 °C é possível verificar principalmente, a influência do tratamento de redução da acidez na umidade de equilíbrio da polpa de tamarindo em pó.

Figura 24 – Curvas de isotermas de adsorção da polpa de tamarindo em pó nas temperaturas de 25 e 40 °C (linhas) previstas pelo modelo de GAB.



As curvas de temperatura do tratamento controle apresentam uma separação possível de distingui-las (Figura 24). Observa-se que a influência da temperatura na amostra controle é mais acentuada que as curvas obtidas nas amostras neutralizadas.

As temperaturas mais altas contribuíram para uma maior adsorção de água pela polpa de tamarindo em pó, sendo as amostras do tratamento controle mais afetadas pelo efeito da temperatura.

Pode-se inferir que a redução da acidez e a adição do antiúmectante favoreceram para um comportamento gradual e lento da umidade de equilíbrio, atenuando, inclusive, os efeitos causados pela temperatura de 40 °C. A embalagem foi eficiente como barreira à impermeabilidade, assegurando a estabilidade do produto em 150 dias de armazenamento quanto ao comportamento higroscópico, restringindo-se apenas a qualidade de fluxo que foi prejudicada quanto ao grau de *caking* e índices de fluidez.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho, que incluíram a avaliação do processo de desidratação de polpa de tamarindo por liofilização e sua caracterização, permitem as conclusões listadas a seguir.

A redução da acidez da polpa de tamarindo, no tratamento neutralizado, facilitou o processo de liofilização em comparação com o tratamento controle. Influenciou na temperatura de fusão, conferindo à polpa neutralizada um comportamento diferente da polpa de tamarindo controle na secagem. Foi possível concluir que a polpa de tamarindo preparada com 20 % de sólidos totais é indicada para o processo de liofilização com programa de 53 horas em ambos os tratamentos avaliados, permitindo uma boa desidratação sem ocorrência de problemas.

Com as análises de ressonância magnética nuclear e de cromatografia atestou-se que não houve influência negativa na composição química da polpa de tamarindo em pó ao aplicar o tratamento de redução da acidez na polpa de tamarindo antes da secagem. A composição química da polpa de tamarindo em pó confirmou a presença de ácidos orgânicos e fenólicos. E a caracterização físico-química apontou alto teor de fibras tanto na matéria-prima quanto no produto desidratado.

O modelo de GAB foi indicado para descrever as isotermas de adsorção da polpa de tamarindo em pó. A redução da acidez da polpa e a adição do antiumectante no pó promoveram resultados satisfatórios, sendo observado um comportamento gradual e lento na umidade de equilíbrio.

A polpa de tamarindo em pó de todos os tratamentos apresentaram estabilidade satisfatória durante 150 dias de armazenamento quanto aos parâmetros microbiológicos, de umidade, a_w , higroscopicidade e solubilidade. Houve redução da capacidade de escoamento e elevado teor de aglomeração (grau de *caking*) aos 60 dias de estocagem. No entanto, estes dados limitam apenas a condição de fluxo do pó dentro da embalagem, uma vez que não houve perda da solubilidade e a embalagem foi eficiente atuando como barreira contra o ganho de umidade e higroscopicidade do pó.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, L. M.; SAMPAIO, H. A. C.; CARIOCA, A. A. F.; PASSOS, T. U. Impacto do consumo de farinha de tamarindo sobre o Índice de Massa Corporal (IMC) de pacientes diabéticos. **Nutrivisa – Revista de Nutrição e Vigilância em Saúde**, v. 3, n. 1, p. 10 -14, 2016.
- ALMEIDA, E. S.; SILVA, R. J. N.; GONÇALVES, E. M. Compostos fenólicos totais e características físico-químicas de frutos de jabuticaba. **Gaia Scientia**, v. 12, n. 1, p. 81-89, 2018.
- AMOO, I. A.; ATASIE, V. N. Nutritional and functional properties of *Tamarindus indica* pulp and *Zizyphus spinachristi* fruit and seed. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, 10, 1, p. 16-19, 2012.
- ANDRADE, R. D.; LEMUS, R.; PÉREZ, C. E. Models of sorption isotherms for food: uses and limitations. **Vitae, revista de la facultad de química farmacéutica**. Colômbia, v. 18, n. 3, p. 325 - 334, 2011.
- ANKOM. **Technology method 2**: rapid determination of oil/fat utilizing high temperature solvent extraction. Macedon, 2009. p. 2
- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. Method 991.43. In **Official methods of analysis of AOAC international**. 20 th. ed., 2016.
- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. Method 991.43. In **Official methods of analysis of AOAC international**. 18 th. ed., 3 rd rev. Gaithersburg, MD, 2010.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Committee on Microbiological for Foods. **Compendium of methods for the microbiological examination of foods**. 4.ed. Washington:American Public Health Association, 2001. 676p.
- AZEREDO, H. M. C.; BRITO, E. S.; GARRUTI, D. S. **Alterações químicas em alimentos durante a estocagem**. In: AZEREDO (Ed.) Fundamentos da Estabilidade de alimentos. Brasília: Embrapa. p. 15-38, 2012.
- BARBOSA, L. N. **Propriedade antimicrobiana de óleos essenciais de plantas condimentares com potencial de uso como conservante em carne e hambúrguer bovino e testes de aceitação** (Dissertação). Botucatu – SP, 2010, 121 p.
- BARÃO, M. Z. **Embalagens para produtos alimentícios** – Dossiê técnico. Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR, 2011, 31 p.
- BERNAL, C, COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.
- BEZERRA, T. S. **Caracterização física, química, morfológica de polpa de marolo liofilizada** (tese). Lavras – UFLA, 2014, 140 p.

BHUSARI, S. N.; MUZAFFAR, K.; KUMAR, P. Effect of carrier agents on physical and microstructural properties of spray dried tamarind pulp powder. **Powder Technology**, v. 266, p. 354–364, 2014.

BORGES, K. C. **Pitanga (*Eugenia uniflora*) desidratada por atomização e liofilização: características físico-químicas, compostos bioativos e efeito sobre a longevidade, estresse oxidativo e neurotoxicidade induzida em modelos in vivo *Caenorhabditis elegans*** (tese). Natal – UFRN, 2015, 233 p.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária Resolução. RDC Nº 12, de 01 de janeiro de 2001. Regulamento Técnico sobre padrões microbiológicos para alimentos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 2001.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 272, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para produtos de vegetais, produtos de frutas e cogumelos comestíveis, **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 2005.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária Resolução. RDC Nº 45, de 03 de novembro de 2010. Regulamento Técnico sobre aditivos alimentares autorizados para uso segundo as Boas Práticas de Fabricação (BPF). **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 2010.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC Nº 54, de 12 de novembro de 2012. Regulamento Técnico sobre Informação Nutricional Complementar. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Atenção Básica. **Alimentos regionais brasileiros** / Ministério da Saúde, Secretaria de Atenção à Saúde, Departamento de Atenção Básica. – 2. ed. – Brasília : Ministério da Saúde, 2015. 484 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento / Secretaria de Defesa Agropecuária. IN 49, 26/09/2018, Padrões de Identidade e Qualidade de Suco e Polpa de Fruta. **Diário Oficial da União, Ed. 187, 27/09/2018, p. 4 e 5**. Brasília, DF, 2018a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento / Secretaria de Defesa Agropecuária. IN 37, 1/10/2018, Parâmetros analíticos e quesitos complementares aos padrões de identidade e qualidade de polpa de fruta **Diário Oficial da União, Ed. 194, 8/10/2018, p. 23 a 33**. Brasília, DF, 2018b.

BUIARELLI, F.; COCCIOLI, F.; MEROLLE, M.; JASIONOWSKA, R.; TERRACCIANO, A. Identification of hydroxycinnamic acid–tartaric acid esters in wine by HPLC–tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 123, p. 827–833, 2010.

CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P. C.; RAMOS, A. M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, p. 420 - 428, 2005.

CANO-HIGUITA, D. M.; VILLA-VÉLEZ, H. A.; TELIS-ROMERO, J.; VÁQUIRO, H. A.; TELIS, V. R. N. Influence of alternative drying aids on water sorption of spray dried mango mix powders: A thermodynamic approach. **Food and Bioproducts Processing**, v. 93, p. 19 - 28, 2015).

CAPARINO, T; NINDO, C.I.; SABLANI, S.S.; POWERS, J.R.; FELLMAN, J.K. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine 'Carabao' var.) powder. **Journal of Food Engineering**, n. 111, p. 135 – 148, 2012.

CHAPLIN, M. **Water phase diagram**. Disponível em: http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_phase_diagram.html. Acesso em: 03 dez. 2018.

CHEN, H. J.; INBARAJ, B. S.; CHEN, B. H. Determination of phenolic acids and flavonoids in *Taraxacum formosanum* kitam by liquid chromatography tandem mass spectrometry coupled with a post-column derivatization technique. **International Journal Molecular Science**, v. 13, p. 260-285, 2012.

CARDOSO, S.; RUBENSAM, J. M. **Elaboração e avaliação de projetos para agroindústria**. Métodos de conservação de alimentos. 1 ed. UFRGS, p. 24-27, 2011 in BORGES, K. C. **Pitanga (*Eugenia uniflora*) desidratada por atomização e liofilização: características físico-químicas, compostos bioativos e efeito sobre a longevidade, estresse oxidativo e neurotoxicidade induzida em modelos in vivo *Caenorhabditis elegans*** (tese). Natal – UFRN, 2015, 233 p.

CARLOS, L. A.; RESENDE, J. V.; CAL-VIDAL, J. Redução da Higroscopicidade de Pós Liofilizados pela Indução da Cristalização em Soluções-Modelo de Açúcares Constituintes de Frutas. **Brazilian Journal Food Technology**, v.8, n.2, p. 163-173, 2005.

CAVALCANTE, C. E. B.; RODRIGUES, S.; AFONSO, M. R. A.; COSTA, J. M. C. Comportamento higroscópico da polpa de graviola em pó obtida por secagem em spray drier. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 21, p. 1-8, 2018.

CORREIA, R.; BORGES, K.; MEDEIROS, M.; GENOVESE, M. Bioactive compounds and phenolic-linked functionality of powdered tropical fruit residues. **Food Science and Technology International**, v. 18, p. 539-547, 2012.

CORRÊA, P. C. *et al.* Equilíbrio higroscópico de milho, alpiste e painço: obtenção e modelagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 1, p. 162-167, 2006.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. – 4. ed. – Porto Alegre: Artmed, 2010. 900 p

DRI - Dietary Reference Intakes for Energy. Carbohydrate, Fiber, Fat, Fatty Acids, Cholesterol, Protein, and Amino Acids (2002/2005). Disponível em: http://nationalacademies.org/hmd/~media/Files/Activity%20Files/Nutrition/DRI-Tables/8_Macronutrient%20Summary.pdf. Acesso em: 27 set. 2018.

EASTMAN, J.E; MOORE, C.O. **Cold water-soluble granular starch for gelled food composition**. U.S. Patent 4465702, 1984.

ESCUDEIRO, R. L.; FERREIRA, M. C. **Avaliação de índices de escoabilidade de pós obtidos a partir da secagem de suspensões em leitos de jorro**. X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica. Vassouras – RJ. Blucher Chemic. Eng. Proc. v. 1, n.1. 2014.

FARAG, M. A.; ALI, S. E.; HODAYA, R. H.; EL-SEEDI, H. R.; SULTANI, H. N.; LAUB, A.; EISSA, T. F.; ABOU-ZAID, F. O. F.; WESSJOHANN, L. A. Phytochemical Profiles and Antimicrobial Activities of Red cv. and *A. sativum* Subjected to Different Drying Methods: A Comparative MS-Based Metabolomics. **Molecules**, v. 22, n.761, p. 1-18, 2017.

FERRARE, K., Bidelb, L. P. R.; Awwada, A.; Pouchereta, P.; Cazalsc, G.; Lazenneca, F.; Azay-Milhaud, J.; Tournierd, M.; Lajoixd, A. D.; Tousch, A. Increase in insulin sensitivity by the association of chicoric acid and chlorogenic acid contained in a natural chicoric acid extract (NCRAE) of chicory (*Cichorium intybus* L.) for an antidiabetic effect. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 215. p. 241–248, 2018.

GARCIA-AMEZQUITA, L. E.; TEJADA-ORTIGOZA, V.; HEREDIA-OLEA, E.; SERNA-SALDÍVAR, S. O.; WELTI-CHANES, J. Differences in the dietary fiber content of fruits and their by-products quantified by conventional and integrated AOAC official methodologies. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 67, p. 77-85, 2018.

GEA Niro Research Laboratory. Handbook of Milk Powder Manufacture - **GEA Niro analytical methods**. Disponível em: <http://www.niro.com/methods>. Acesso em 29 set. 2018.

GIFTSON, J. S.; JAYANTHI, S.; NALINI, N. Chemopreventive efficacy of gallic acid, an antioxidant and anticarcinogenic polyphenol, against 1,2-dimethyl hydrazine induced rat colon carcinogenesis. **Investigational New Drugs**, 28, p.251-59, 2009.

GÓES, G. B.; COSTA E MELO, I. G.; MENDONÇA, V.; DANTAS, D. J.; LEITE, G. A. Métodos de enxertia na produção de mudas de tamarindeiro. **Revista Ceres**, v. 63, n.6, p. 853-859, 2016.

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. Effect of maltodextrin addition during spray drying of tomato pulp in dehumidified air: II. Powder Properties. **Drying Technology**, v. 26, p. 726 - 737, 2008.

GOULA, A. M.; KARAPANTSIOS, T. D.; ACHILIAS, D. S.; ADAMOPOULOS, K. G. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, 85, p. 73–83, 2008.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research of the National Bureau of Standards – Physicas na Chemistry**, v. 81, n. 1, p. 89-96, 1997.

HAMACEK, F. R. **Caracterização física, química e valor nutricional de espécies frutíferas do cerrado de minas gerais**. Viçosa, 2012. 85 f. Dissertação (Pós Graduação em Ciência da Nutrição) - Universidade Federal de Viçosa, 2017.

- HARTMANN, M; PALZER, S. Caking of amorphous powders—Material aspects, modelling and applications. **Powder Technology**, v. 206, n. 1, p. 112-121, 2011.
- HAVINGA, R.; HARTL, A.; PUTSCHER, J.; PREHSLER, S.; BUCHMANN, C.; VOGL, C. R. *Tamarindus indica* L. (*Fabaceae*): Patterns of use in traditional African medicine. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 127, n. 3, p. 573-588, 2010.
- HOFFMANN, J. F. **Abordagem metabólica para acessar características de qualidade em frutos e produtos de *Butia* spp.** (tese) Pelotas – UFP, 2016, 28 p.
- HOSSAIN, M. et al. Characterization of Phenolic Composition in *Lamiaceae* Spices by LC-ESI-MS/MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**., 2010, v. 58, n. 19, p 10576–10581, 2010.
- IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos.** ODAIR ZENEBO, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P. (Coord). São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.
- IONASHIRO, M.; CAIRES, F.J.; GOMES, D.J.C. **Giolito: Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial.** - São Paulo: Giz, 2005.
- JENIKE, A. W. **Storage and flow of silos.** Bulletin 123. Salt Lake City: University of Utah, 1964. 89p.
- KASPER, J. C.; WINTER, G.; FRIESS, W. Recent advances and further challenges in lyophilization. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 85, p. 162–169, 2013.
- KHAIRUNNUUR, F. A.; ZULKHAIRI A.; AZRINA A.; MOKLAS M. A. M.; KHAIRULLIZAM S.; ZAMREE M. S.; SHAHIDAN, M. A. **Nutritional Composition, in vitro** Antioxidant activity and *Artemia salina* L. lethality of pulp and seed of *Tamarindus indica* L. extracts. **Malaysian Journal of Nutrition**, 15, 1, p. 65 - 75, 2009.
- KHAKIMOV, B.; MONGI, R. J.; SORENSEN, K. M.; NDABIKUNZE, B. K.; CHOVE, B. E.; ENGELSEN, S. B. **Food Chemistry**, n. 213, p. 691–699, 2016.
- KURU, P. *Tamarindus indica* and its health-related effects. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, v. 4, n. 9, p. 676-681, 2014.
- LARRAURI, J. A.; PUPÉREZ, P.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of drying temperature on the stability of polyphenols and antioxidant activity of red grape pomace peels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 45, p. 1390-1393, 1997.
- LEAL, K. L. **Avaliação comparativa de componentes nutricionais entre polpas *in natura* e industrializadas de tamarindo (*Tamarindus indica* L.), procedentes de feiras e supermercados de São Luís – MA.** São Luís, 2016. 52 f. Monografia (Graduação em Química Industrial) – UFMA, 2016.

LIMA, T. L. S.; CAVALCANTE, C. L.; SOUSA, D. G.; SILVA, P. H. A.; SOBRINHO, L. G. A. Avaliação da composição físico-química de polpas de frutas comercializadas em cinco cidades do Alto Sertão paraibano. **Revista Verde**. v. 10, n.2, p. 49 – 55, 2015.

LIMA, G. F. Aditivos alimentares: definições, tecnologia e reações adversas. **VEREDAS FAVIP - Revista Eletrônica de Ciências**, v. 4, n. 2, p. 101-107, 2011.

LIOBRAS. Linha LP. disponível em: <https://liobras.com.br/>. Acesso em: 17 mai. 2019.

LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Evaluation of food moisture isotherm equations. 1: Fruit, vegetable and meat products. **LWT**, v.18, n.2, p.111-117, 1985.

LÓPEZ-BUCIO, J.; NIETO-JACOBO, M. F.; RAMÍREZ-RODRÍGUEZ, V.; HERRERAESTRELLA, L. Organic acid metabolism in plants: from adaptive physiology to transgenic varieties for cultivation in extreme soils. **Plant Science**, 60, p. 1–13, 2000.

LOPES NETO, J. P.; NASCIMENTO, J. W. B.; SILVA, V. R. Efeito do tempo de armazenagem de rações avícolas no dimensionamento de silos. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 39, n. 4, p. 518 - 527, 2009.

MAIA, J. L. **Estudo do despulpamento do tamarindo (*Tamarindus indica* L.) e desenvolvimento de suco com acidez reduzida** (Dissertação) Fortaleza – UFC, 2018, 61 p.

MARQUES, L. G. **Liofilização de frutos tropicais** (tese). São Paulo – UFSCAR, 2008, 293 p.

MATHLOUTHI, M.; ROGÉ, B. Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. **Food Chemistry**, v. 82, n. 1, p. 61-71, 2003.

MEDEIROS, A.; F.; COSTA, I. S.; CARVALHO, F. M.C.; KIYOTA, S.; SOUZA, B. L. P.; SIFUENTES, D. N.; SERQUIZ, R. P.; LIMA, B. L. M.; UCHÔA, A. F.; SANTOS, L. A.; MORAIS, A. H. A. Biochemical characterization of a Kunitz-type inhibitor from *Tamarindus indica* L. seeds and its efficacy in reducing plasma leptin in an experimental model of obesity. **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**, 33, 1, p. 334–348, 2018.

MEIRA, A. S.; COSTA, R. F.; SILVA, L.A. DA; ARAÚJO, S. N. R. DE; LOPES NETO, J. P. **Determinando função fluxo e do fator fluxo no dimensionamento de um silo armazenador de fécula de batata**. 9º Congresso de Educação Agrícola Superior, Areia-PB, ISSN / 0101-756x, 2014.

MENEZES, E. M. S.; TORRES, A. T.; SRUR, A. U. S. Valor nutricional da polpa de açaí (*Euterpe oleracea* Mart) liofilizada. **Acta Amazonica**, 38, 2, p. 311 – 316, 2008.

MOREIRA, T. B.; ROCHA, E. M. F. F.; AFONSO, M. R. A.; COSTA, J. M. C. Comportamento das isotermas de adsorção do pó da polpa de manga liofilizada. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 17, 10, p.1093–1098, 2013.

MOKRZYCKI, W., TATOL, M. *Color difference Delta E: a survey*. **Machine Graphics and Vision**, v. 20, n. 4, 383-411, 2011.

MURAVYEV, N. V.; MONOGAROV, K. A.; BRAGIN, A. A.; FOMENKOV, I. V.; PIVKINA, A. N. HP-DSC study of energetic materials. Part I. Overview of pressure influence on thermal behavior. **Thermochimica Acta**, v. 631, p. 1-7, 2016.

MUZAFFAR, K.; KUMAR, P. Moisture sorption isotherms and storage study of spray dried tamarind pulp powder. **Powder Technology**, v. 291, p. 322–327, 2016.

NGUYEN, T. K. O.; JAMALI, A.; GRAND, E.; MORREEL, K.; MARCELO, P.; GONTIER, E.; DAUWE, R. Phenylpropanoid profiling reveals a class of hydroxycinnamoyl glucaric acid conjugates in *Isatis tinctoria* leaves. **Phytochemistry**, v. 144, p. 127-140, 2017.

NIREESHA, G. R.; DIVYA, L.; SOWMYA, C.; VENKATESHAN, N.; NIRANJANBABU, M.; LAVAKUMAR, V. Lyophilization/Freeze Drying - A Review. **International Journal of Novel Trends in Pharmaceutical Sciences**. v 3, n. 4, p. 87-98, 2013.

NOWAK, D.; PIECHUCKA, P.; WITROWA-RAJCHERT, D.; WIKTOR, A. Impact of material structure on the course of freezing and freeze-drying and on the properties of dried substance, as exemplified by celery. **Journal of Food Engineering**, v. 180, p. 22 - 28, 2016.

NOWICKA, A.; ZUCHARSKA, A. Z.; LETOWSKA, A. S.; FECKA, I. Comparison of polyphenol content and antioxidant capacity of strawberry fruit from 90 cultivars of *Fragaria × ananassa* Duch. **Food chemistry**, 270, 1, p. 32-46, 2019.

OBANDA, M; OWUOR, P. O. Flavonol Composition and Caffeine Content of Green Leaf as Quality Potential Indication of Kenyan Black Teas. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 74, p.209-215, 1997.

OLIVEIRA, A. B. Doenças Transmitidas por Alimentos: Surtos Alimentares. **Revista HCPA**. v. 30, n.3, p. 279-285, 2010.

ONG, K. W.; HSU, A.; TAN, B. K. H. Anti-diabetic and anti-lipidemic effects of chlorogenic acid are mediated by ampk activation. **Biochemical Pharmacology**, 85, p. 1341–1351, 2013.

PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P. R. Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra bartlett (pyrus sp.) com e sem desidratação osmótica. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**., Campinas, v. 21, n. 1, p. 73-77, 2001.

PASSOS, T. U. **Efeito da farinha de tamarindo no controle metabólico de pacientes diabéticos: ensaio clínico randomizado duplo cego controlado por placebo**. Tese (Doutorado em Saúde Coletiva) - Universidade Estadual do Ceará, 2017. 165p.

PASSOS, T. U. **Consumo alimentar cearense: índice glicêmico e carga glicêmica de alimentos regionais e impacto potencial no risco de doenças crônicas não transmissíveis**. Fortaleza, Dissertação (Mestrado Acadêmico em Saúde Pública) – Universidade Estadual do Ceará, 2012. 92 p.

PAVAN, M. A.; SCHMIDT, S. J.; FENG, H. Water sorption behavior and thermal analysis of freeze-dried, refractance window dried and hot-air dried açai (*Euterpe oleracea* Martius) juice. **LWT-Food Science and Technology**, v.48, p.75-81, 2012.

PEREIRA, P.C.; MELO, B. de; FREITAS, R.S. de; TOMAZ, M.A.; TEIXEIRA, I.R. Tamanho de recipientes e tipos de substratos na qualidade de mudas de tamarindo. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 5, n. 3, p. 136- 142, 2006.

QUEIROZ, J. M. O. **Propagação do tamarindeiro (*Tamarindus indica* L.)**. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias, Fitotecnia) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas - BA, 78p. 2010.

RAO, Y. S.; MATHEW, M. K. Tamarind. In: PETER, K. V. **Handbook of Herbs and Spices**, second edition, USA, Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, v. 2. n. 228, 2012.

RATTI, C. Freeze drying for food powder production. Handbook of Food Powders Processes and Properties. **Food Science, Technology and Nutrition**. p. 57-84, 2013.

RIBEIRO, L. C. **Produção de acerola em pó: métodos de secagem e avaliação da estabilidade**. 2014. 126 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Ceará; 2014.

RIBEIRO, J. A. N. C.; SERQUIZ, A. C.; SILVA, P. F. S.; BARBOSA, P. B. B. M.; SAMPAIO, T. B. M.; ARAÚJO JUNIOR, R. F.; OLIVEIRA, A. S.; MACHADO, R. J. A.; MACIEL, B. L. L.; UCHOA, A. F.; SANTOS, E. A.; MORAIS, A. H. A. Trypsin inhibitor from *Tamarindus indica* L. seeds reduces weight gain and food consumption and increases plasmatic cholecystokinin levels. **Clinics**, 70, 2, p. 136-143, 2015.

ROCHA, E. M. F. F. **Desidratação de polpa de manga e suco de caju integral por atomização e caracterização dos produtos obtidos**. Fortaleza, 2013. 146 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Ceará; 2013.

RODRIGUES, B. K. M. **Liofilização de polpa de manga (*Mangifera indica* L.) c.v. Tommy Atkins: condições de secagem e estabilidade**. Fortaleza, 2017. 139 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Ceará; 2017.

RODRÍGUEZ-BERNAL, J. M.; FLORES-ANDRADE, E.; LIZARALO-MORALES, C.; BONILLA, E.; PASCUAL-PINEDA, L. A.; GUTIÉRREZ-LOPÉZ, G; QUINTANILLA-CARVAJAL, M. X. Moisture adsorption isotherms of the borojó fruit (*Borojoa patinoi*. Cuatrecasas) and gum arabic powders. **Food and bioproducts processing**, v. 94, p. 187–198, 2015.

SAAD, S. M. I.; CRUZ, A. G.; FARIA, J. A. **Probióticos e Prebióticos em Alimentos: Fundamentos e Aplicações Tecnológicas**. São Paulo: Editora Varela, 2011. p.565-582.

SEGATO, S. V.; MUNDURUCA, L. C.; SOUZA, V. M. S. Sanidade de sementes e emergência de plântulas de sementes de *tamarindus indica* submetida a diferentes tratamentos pré-germinativos. **Nucleus**, v.14, n.1, p. 237 – 246, 2017.

SHAARUDIN, S.; GHAZALI, H. M.; MIRHOSSEINE, S. H.; MUHAMMAD, K. Stability of betanin in pitaya powder and confection as affected by resistant maltodextrin. **LWT - Food Science and Technology**, v. 84, p. 129 -134, 2017.

SILVA, M. L. C.; COSTA, R. S.; SANTANA, A. S.; KOBLITZ, G. B. Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Ciências Agrárias**, v. 31, n. 3, p. 669-682, 2010.

SILVA, R. S.; SANTOS, C. L.; MAR, J. M.; KLUCZKOVSKI, A. M.; FIGUEIREDO, J. A.; BORGES, S. V.; BAKRY, A. M.; SANCHES, E. A.; CAMPELO, P. H. Physicochemical properties of tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) powders with different carbohydrate biopolymers. **LWT - Food Science and Technology**, v.94, p. 79 – 86, 2018.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, 15, 1, p. 71 – 81, 2002.

SOTILLO, D. V. R.; HADLEY, M. Chlorogenic acid modifies plasma and liver concentrations of: cholesterol, triacylglycerol, and minerals in (*fa/fa*) Zucker rats. **Journal of Nutritional Biochemistry**, 13, p. 717–726, 2002.

SOUSA, D. M. M. **Estudos morfofisiológicos e conservação de frutos e sementes de *Tamarindus indica* L.** 90f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2008.

SOUZA, M.D. *et al.* Estudo etnobotânico de plantas medicinais na comunidade São Gonçalo Beira Rio, Cuiabá, MT. **Biodiversidade**, v.9, n.1, p.91-100, 2010.

SOUZA, D. S. **Caracterização e avaliação da capacidade antioxidante da polpa liofilizada enriquecida com extrato aquoso da semente de tamarindo (*Tamarindus indica*).** Campinas, 2015. 180 f. Tese (Doutorado Acadêmico em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas; 2015.

STROHECKER, R.; HENNING, H.M. **Análises de vitaminas: métodos comprovados**, Madrid: Paz Montolvo, 1967. 428 p.

SUDJAROEN, Y.; HAUBNER, R.; WÜRTELE, G.; HULL, W. E.; ERBEN, G.; SPIEGELHALDER, B.; CHANGBUMRUNG, S.; BARTSCH, H.; OWEN, R.W. Isolation and structure elucidation of phenolic antioxidants from Tamarind (*Tamarindus indica* L.) seeds and pericarp. **Food and Chemical Toxicology**, n 43, p. 1673–1682, 2005.

SULIEMAN, A. M. E.; ALAWAD, S. M.; OSMAN, M. A.; ABDELMAGEED, E. A. Physicochemical characteristics of local varieties of tamarind (*Tamarindus indica* L), Sudan. **International Journal of Plant Research**, 5, 1, p. 13-18, 2015.

TAHA, S. A. B.; NOUR, A. E. A. M. ELKHALIFA, A. E. O. The value of tamarind (*Tamarindus indica* L.) pulp and its potential use in vinegar production. **Nova Journal of Medical and Biological Sciences**, 5, 3, p. 1-8, 2016.

TERRONI, G. C.; DE JESUS, J. M.; ARTUZO, L. T.; VENTURA, L. V.; SANTOS, R. F.; DAMY-BENEDETTI, P. Liofilização. **Revista Científica**, p. 272 – 274, 2011.

TRAUVETTER, S.; KOELLING-SPEER, I.; SPEER, K. Confirmation of phenolic acids and flavonoids in honeys by UPLC-MS. **Apidologie**, v. 40, p. 140–150, 2009.

TRIL, U.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.; ÁLVAREZ, J. A. P.; VIUDA-MARTOS, M. Chemical, physicochemical, technological, antibacterial and antioxidant properties of rich-fibre powder extract obtained from tamarind (*Tamarindus indica* L.). **Industrial Crops and Products**, v. 55, p 155–162, 2014.

UCHENNA, U. E.; SHORI, A. B.; BABA, A. S. *Tamarindus indica* seeds improve carbohydrate and lipid metabolism: An *in vivo* study. **Journal of Ayurveda and Integrative Medicine**, p.1- 8, 2017.

UGWUONA, F. U.; ONWELUZO, J. C. Assessment of antioxidant properties of tamarind fruit pulp and its effect on storage stability of african bread fruit seed dhal and flour. **Nigerian Food Journal**, v. 31, n. 2, p. 41-47, 2013.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP). Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação (NEPA). **Tabela brasileira de composição de alimentos – Taco: versão 4**. Campinas: NEPA/UNICAMP, 2011. 161 p.

VÁSQUEZ, C.; Díaz-Calderón, P.; Enrione, J.; Matiacevich, S. State diagram, sorption isotherm and color of blueberries as a function of water content. **Thermochimica Acta**, v. 570, p. 8–15, 2013.

VERARDO, V.; ARRÁEZ-ROMÁN, D.; SEGURA-CARRETERO, A.; MARCONI, E.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A.; CABONI, M. F. Identification of buckwheat phenolic compounds by reverse phase high performance liquid chromatography-electrospray ionization-time of flight-mass spectrometry (RP-HPLC/eESI-TOF-MS). **Journal of Cereal Science**, v. 52, p. 170 – 176, 2010.

VICENTINNO, S. L.; FLORIANO, P. A.; DRAGUNSKI, D. C. Filmes de amido de mandioca modificados para recobrimento e conservação de frutas. **Química Nova**, v. 34, n. 8, 1309-1314, 2011.

VIEIRA, A. P.; NICOLETI, J. F.; TELIS, V. R. N. Liofilização de fatias de abacaxi: avaliação da cinética de secagem e da qualidade do produto. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 15, n. 1, p. 50-58, 2012.

VIEIRA, L. M.; SOUSA, M. S. B.; MANCINI-FILHO, J.; DE LIMA, A. Fenólicos e capacidade antioxidante *in vitro* de polpas de frutos tropicais. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. 3, p. 888-897, 2011.

YUAN, ZHANG, Z.; HOU, Z.; YANG, B.; LI, A.; GUO, X.; WANG, Y.; LI, Y. Rapid classification and identification of complex chemical compositions in traditional Chinese medicine based on UPLC-Q-TOF/MS coupled with data processing techniques using the KuDieZi injection as an example. **Analytical Methods**, v. 7, p. 5210–5217, 2015.

APÊNDICE A – PROGRAMAS DE LIOFILIZAÇÃO DA POLPA DE TAMARINDO

Tabela 15 – Programa de aquecimento 53 horas (a) no processo de liofilização.

Ciclo	Tempo			T (°C)
	Rampa	Patamar	Total	
	(minutos)	(minutos)	Tempo (horas)	
			0.0	-10
1	30		0.5	-10
		30	1.0	-10
2	120		3.0	-8
		180	6.0	-8
3	120		8.0	-5
		180	11.0	-5
4	180		14.0	-3
		180	17.0	-3
5	180		20.0	0
		360	26.0	0
6	240		30.0	3
		240	34.0	3
7	120		36.0	10
		120	38.0	10
8	120		40.0	20
		60	41.0	20
9	60		42.0	30
		60	43.0	30
10	60		44.0	40
		60	45.0	40
11	120		47.0	20
		120	49.0	20
12	120		51.0	20
		120	53.0	20

Tabela 16 – Programa de aquecimento 53 horas (b) no processo de liofilização.

Ciclo	Tempo			T(°C)
	Rampa	Patamar	Total	
	(minutos)	(minutos)	Tempo (horas)	
			0.0	-15
1	30		0.5	-12
		30	1.0	-12
2	60		2.0	-10
		30	2.5	-10
3	90		4.0	-8
		120	6.0	-5
4	120		8.0	-5
		120	10.0	-3
5	120		12.0	-3
		160	14.7	0
6	160		17.3	0
		180	20.3	0
7	180		23.3	0
		240	27.3	0
8	240		31.3	3
		180	34.3	3
9	120		36.3	10
		160	39.0	10
10	120		41.0	20
		120	43.0	20
11	160		45.7	40
		120	47.7	40
12	160		50.3	20
		160	53.0	20

**APÊNDICE B – MÉDIA E DESVIO PADRÃO DOS DADOS DE TEXTURA DA
POLPA DE TAMARINDO LIOFILIZADA COM DIFERENTES TEORES DE
SÓLIDOS DOS TRATAMENTOS CONTROLE (PH 2,5) E PARCIALMENTE
NEUTRALIZADO (PH 3,5)**

Tabela 17 – Dados de Dureza e Fraturabilidade expressos em Newtons obtidos na análise de textura da polpa de tamarindo liofilizada controle (pH 2,5) e neutralizada (pH 3,5) com diferentes teores de sólidos.

Teor de sólidos (%)	Controle (pH 2,5)	Neutralizado (pH 3,5)
Dureza (Newtons)		
30	33,1 ± 20,5	27,8 ± 13,2
25	17,5 ± 3,3	17,5 ± 6,8
20	11,2 ± 2,9	12,4 ± 9,1
15	4,4 ± 4,6	4,4 ± 3,0
10	4,3 ± 0,7	1,7 ± 0,5
Fraturabilidade (Newtons)		
30	39,3 ± 8,1	21,0 ± 20,8
25	17,0 ± 1,7	9,1 ± 6,8
20	7,7 ± 1,3	8,0 ± 7,1
15	3,0 ± 1,1	0,8 ± 1,2
10	2,7 ± 1,3	1,1 ± 0,8

APÊNDICE C – MÉDIA E DESVIO PADRÃO DOS DADOS OBTIDOS DAS ANÁLISES DE ESTABILIDADE DA POLPA DE TAMARINDO EM PÓ ARMAZENADAS POR 150 DIAS SOB TEMPERATURA AMBIENTE

Tabela 18 – Dados de umidade na estabilidade dos pós de tamarindo armazenado por 150 dias, sob temperatura ambiente.

Tempo (dias)	Controle	Controle + CaCO₃	Neutralizado	Neutralizado + CaCO₃
0	2,63 ± 0,13	2,80 ± 0,78	2,68 ± 0,07	2,80 ± 0,03
30	2,66 ± 0,17	2,31 ± 0,24	2,58 ± 0,08	2,39 ± 0,07
60	2,65 ± 0,10	2,29 ± 0,09	2,52 ± 0,03	2,17 ± 0,10
115	2,72 ± 0,16	2,31 ± 0,11	2,55 ± 0,08	2,21 ± 0,06
150	2,76 ± 0,25	2,37 ± 0,03	2,53 ± 0,08	2,25 ± 0,11

Tabela 19 – Dados de atividade de água (a_w) na estabilidade dos pós de tamarindo armazenado por 150 dias, sob temperatura ambiente.

Tempo (dias)	Controle	Controle + CaCO₃	Neutralizado	Neutralizado + CaCO₃
0	0,19 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,16 ± 0,01	0,15 ± 0,0
30	0,18 ± 0,01	0,17 ± 0,0	0,17 ± 0,01	0,16 ± 0,02
60	0,18 ± 0,0	0,17 ± 0,0	0,18 ± 0,01	0,16 ± 0,0
115	0,19 ± 0,01	0,17 ± 0,0	0,18 ± 0,01	0,16 ± 0,0
150	0,19 ± 0,01	0,17 ± 0,0	0,18 ± 0,01	0,16 ± 0,01

Tabela 20 – Dados de higroscopicidade (g / 100g) na estabilidade dos pós de tamarindo armazenado por 150 dias, sob temperatura ambiente.

Tempo (dias)	Controle	Controle + CaCO₃	Neutralizado	Neutralizado + CaCO₃
0	7,43 ± 0,26	7,65 ± 0,69	5,85 ± 1,17	6,03 ± 1,38
30	7,34 ± 0,09	7,21 ± 0,43	5,61 ± 0,59	5,69 ± 0,36
60	6,12 ± 0,46	7,02 ± 1,21	5,08 ± 1,76	5,38 ± 1,52
115	6,15 ± 0,32	6,48 ± 0,89	5,06 ± 0,37	4,18 ± 0,31
150	6,97 ± 1,06	6,41 ± 1,49	4,98 ± 1,70	5,81 ± 0,82

Tabela 21 – Dados de grau de *caking* (%) na estabilidade dos pós de tamarindo armazenado por 150 dias, sob temperatura ambiente.

Tempo (dias)	Controle	Controle + CaCO₃	Neutralizado	Neutralizado + CaCO₃
0	30,32 ± 0,41	29,60 ± 0,85	22,60 ± 0,85	22,95 ± 0,68
30	32,17 ± 2,89	32,69 ± 4,75	26,82 ± 2,32	26,87 ± 3,69
60	71,96 ± 2,28	73,62 ± 2,99	60,24 ± 3,11	55,49 ± 2,68
115	79,76 ± 2,93	83,40 ± 1,41	63,14 ± 2,67	76,24 ± 3,54
150	98,78 ± 1,83	84,53 ± 2,70	84,89 ± 3,34	76,01 ± 0,92

Tabela 22 – Dados de solubilidade (%) na estabilidade dos pós de tamarindo armazenado por 150 dias, sob temperatura ambiente.

Tempo (dias)	Controle	Controle + CaCO₃	Neutralizado	Neutralizado + CaCO₃
0	67,89 ± 0,41	66,83 ± 1,77	72,97 ± 1,20	71,86 ± 0,86
30	65,56 ± 0,09	69,71 ± 0,17	72,36 ± 0,05	72,19 ± 1,49
60	65,22 ± 3,17	68,55 ± 1,33	72,92 ± 1,38	72,37 ± 0,85
115	64,28 ± 1,76	68,64 ± 1,35	73,52 ± 0,61	72,46 ± 2,71
150	65,11 ± 1,73	68,78 ± 1,55	73,09 ± 1,95	71,69 ± 1,73

**APÊNDICE D – ESPECTROS DE MASSA E ESTRUTURAS MOLECULARES DOS
COMPOSTOS ENCONTRADOS NA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA EM UPLC-
ESI-Q-TOF-MS² NOS EXTRATOS DE POLPA DE TAMARINDO EM PÓ**

Figura 25 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 1 identificado como ácido tartárico.

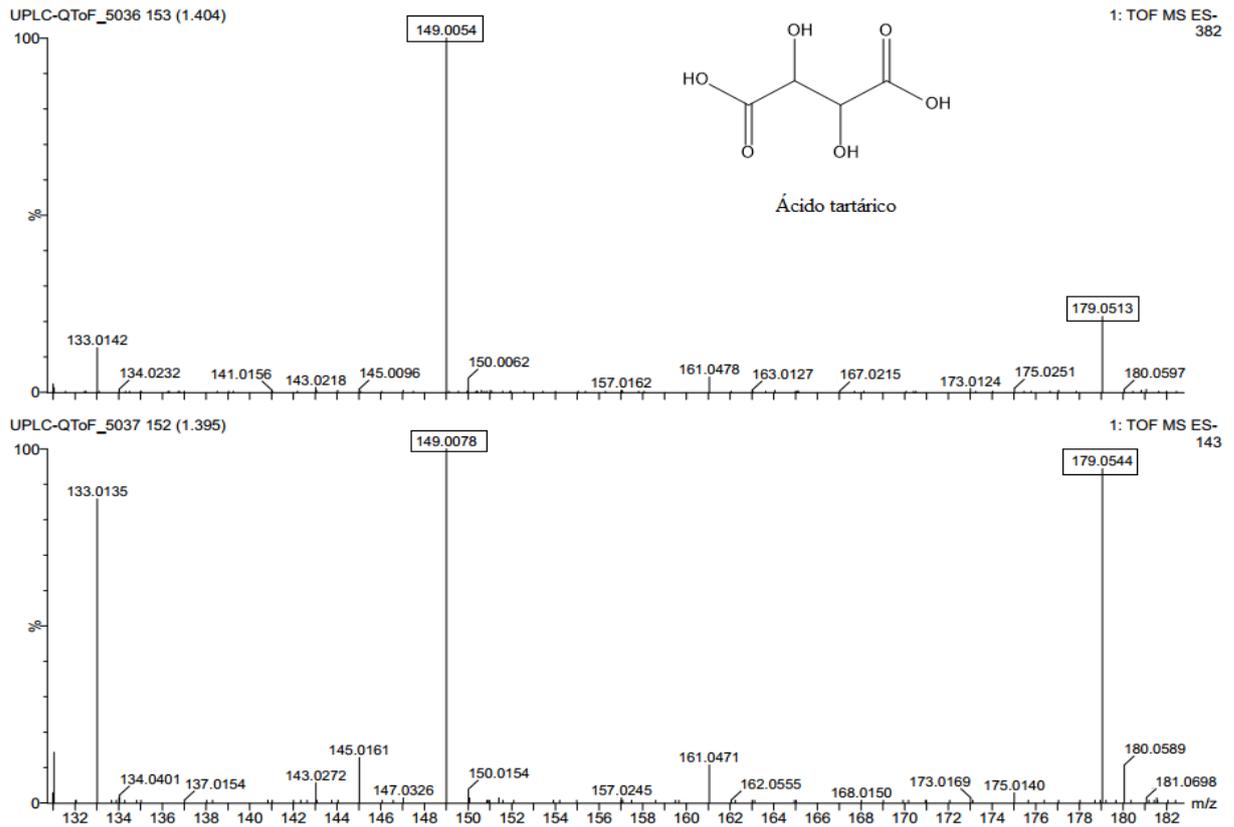


Figura 26 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 2 identificado como ácido cítrico.

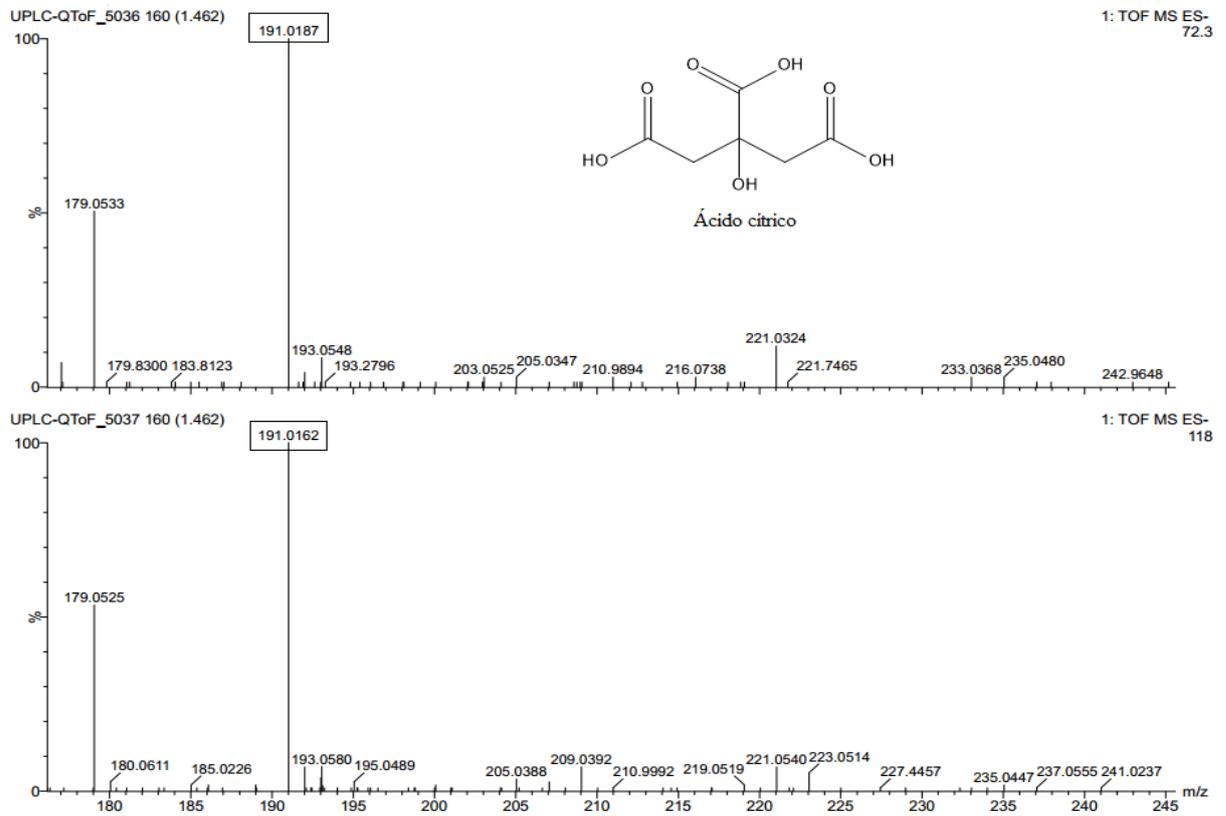


Figura 27 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 3 identificado como ácido málico.

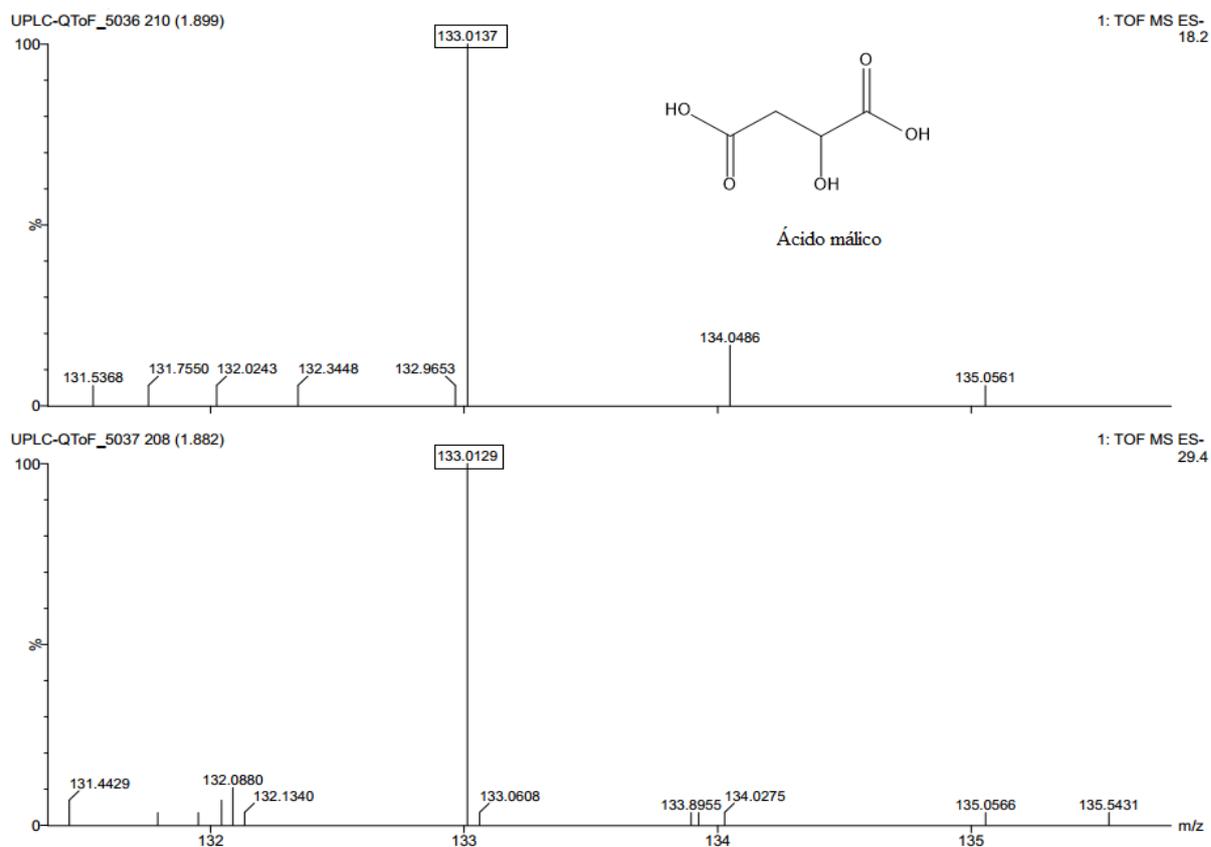


Figura 28 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 4 identificado como ácido gálico.

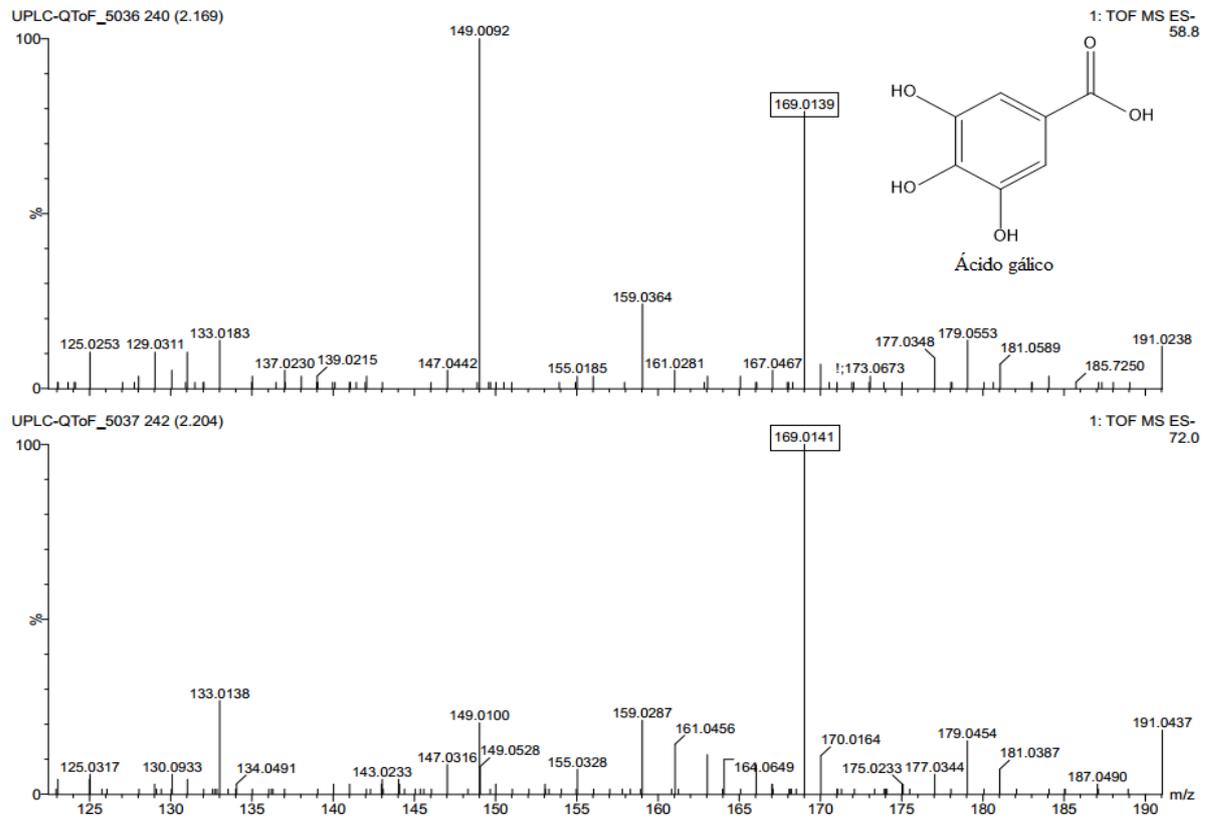


Figura 29 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 5 identificado como ácido vanílico.

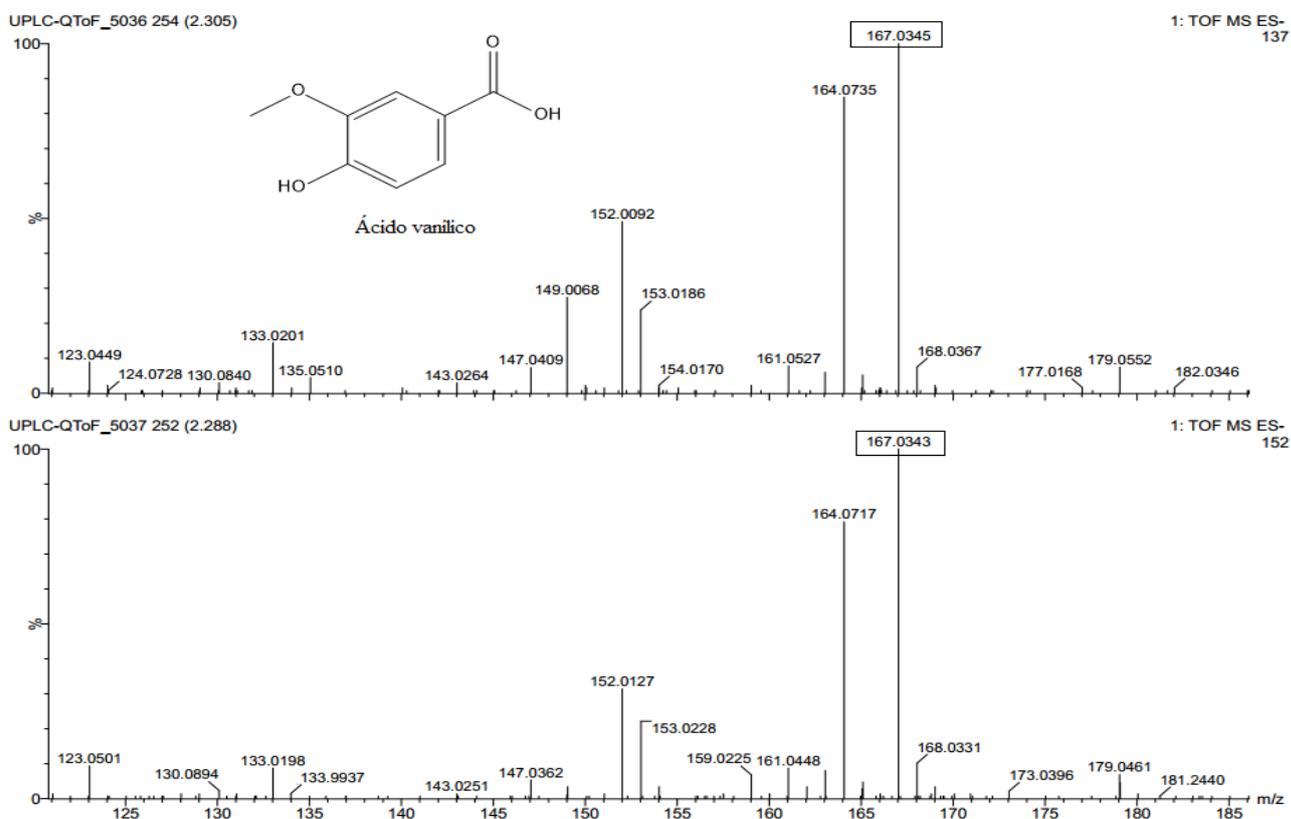


Figura 30 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 6 identificado como ácido protocatecuico.

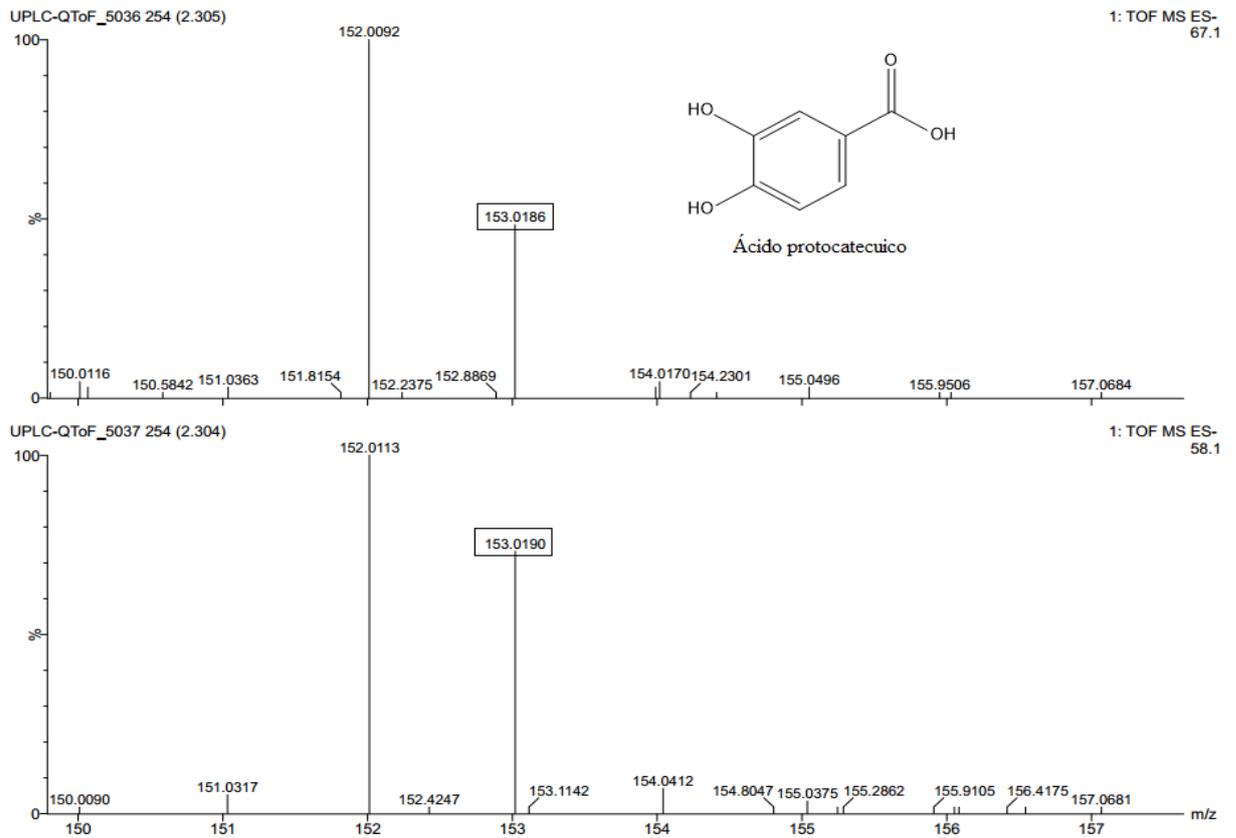


Figura 31 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 7 identificado como ácido siríngico.

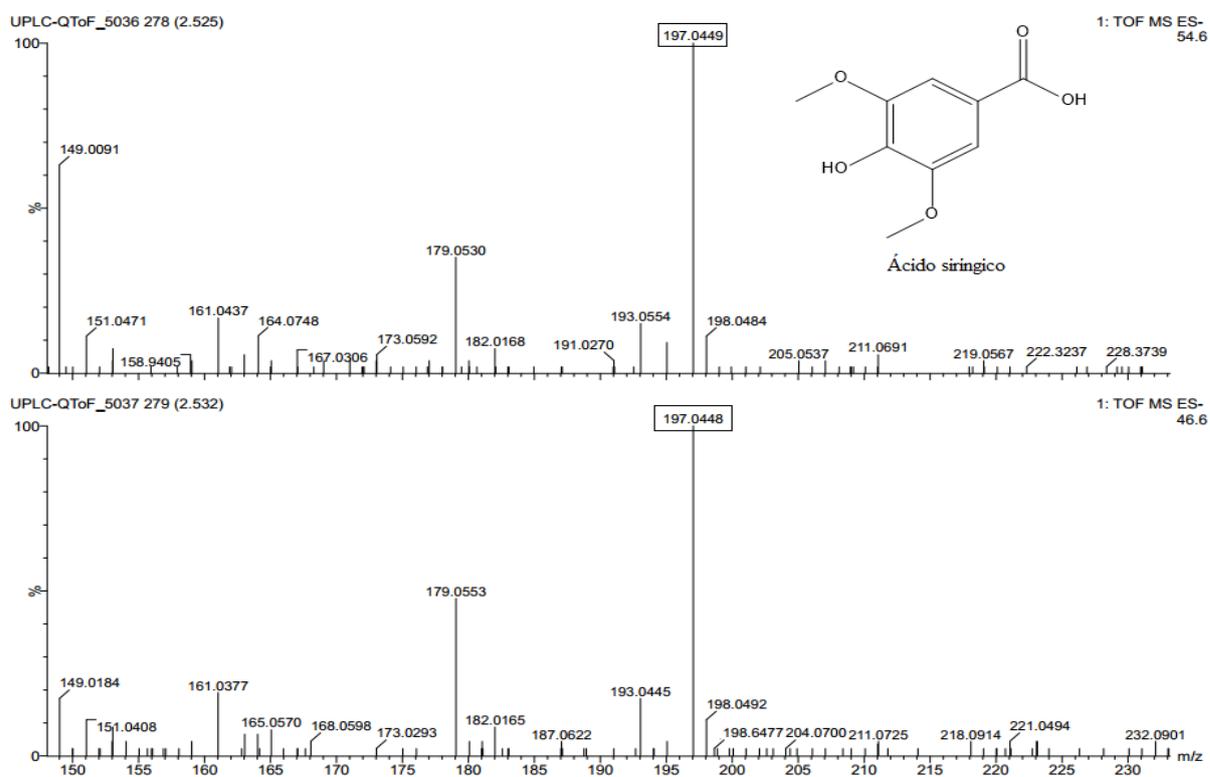


Figura 32 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 8 identificado como ácido cafeico hexosídeo.

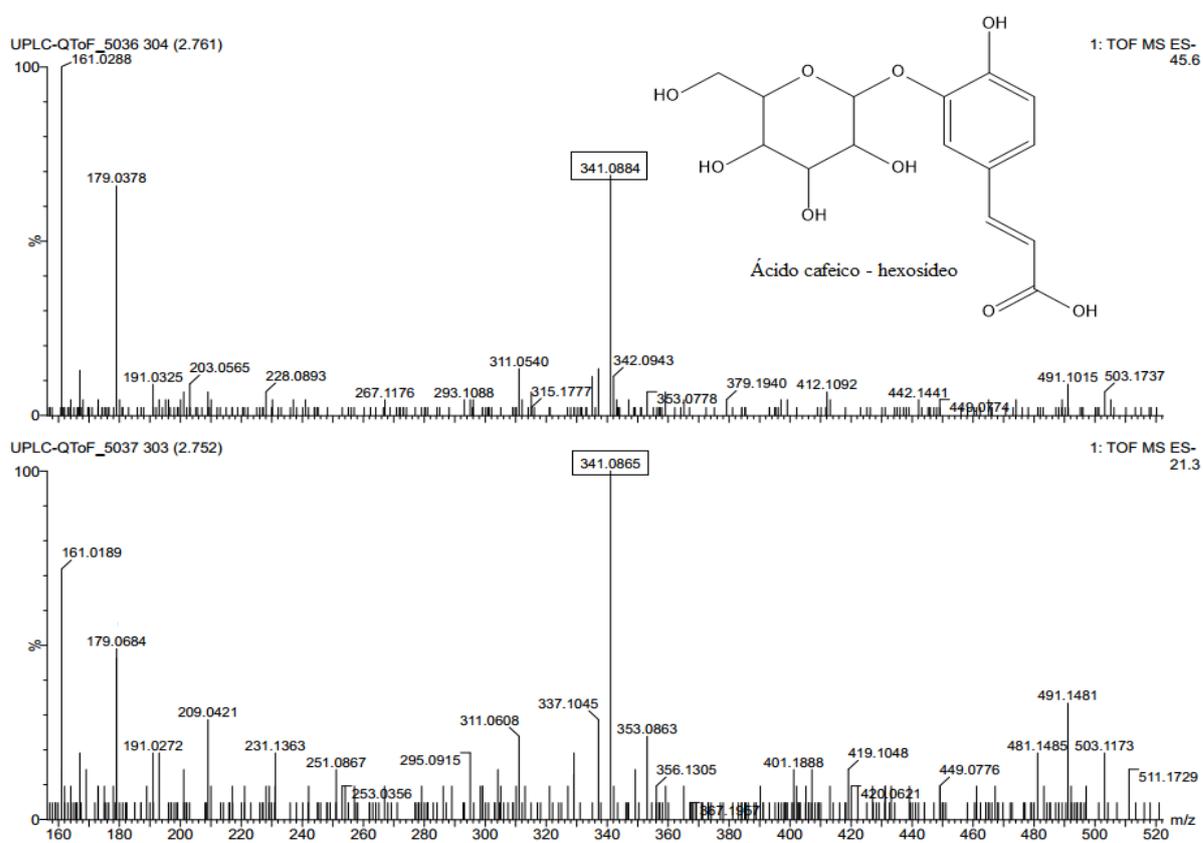


Figura 33 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 9 identificado como ácido clorogênico.

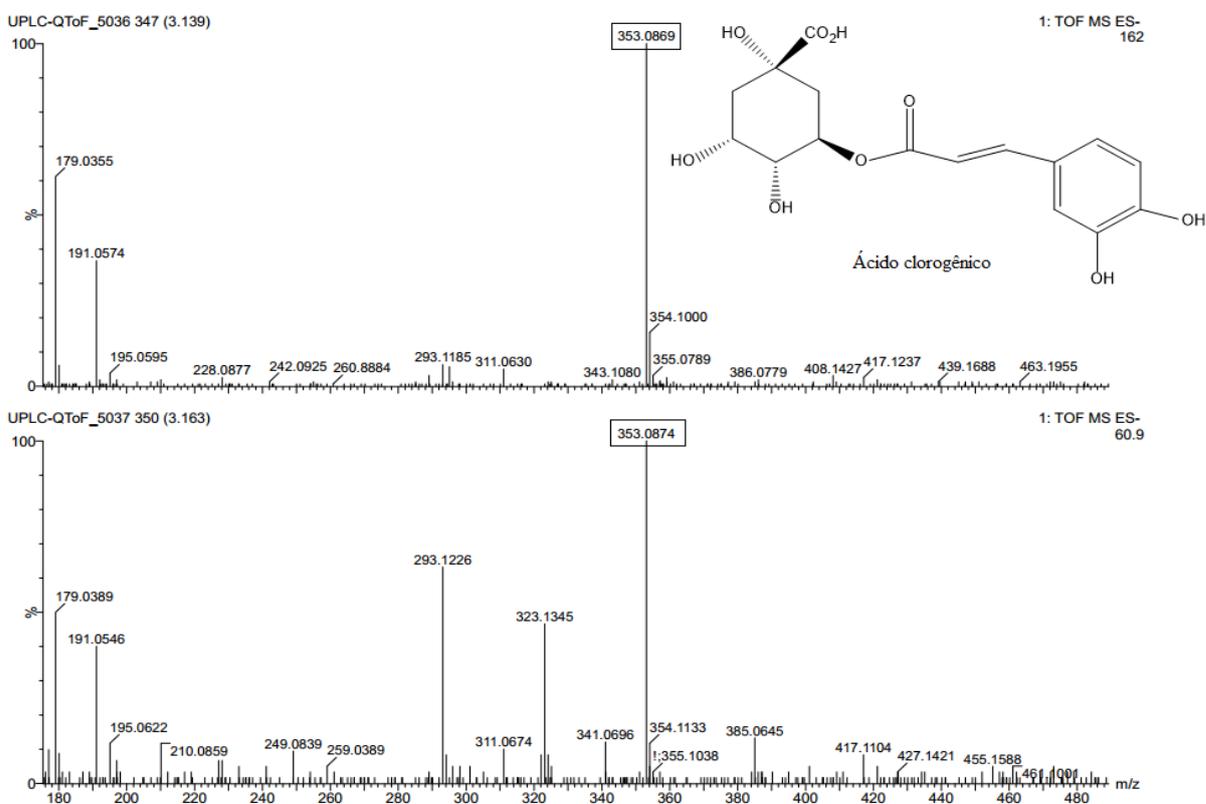


Figura 34 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 10 identificado como ácido cafeico.

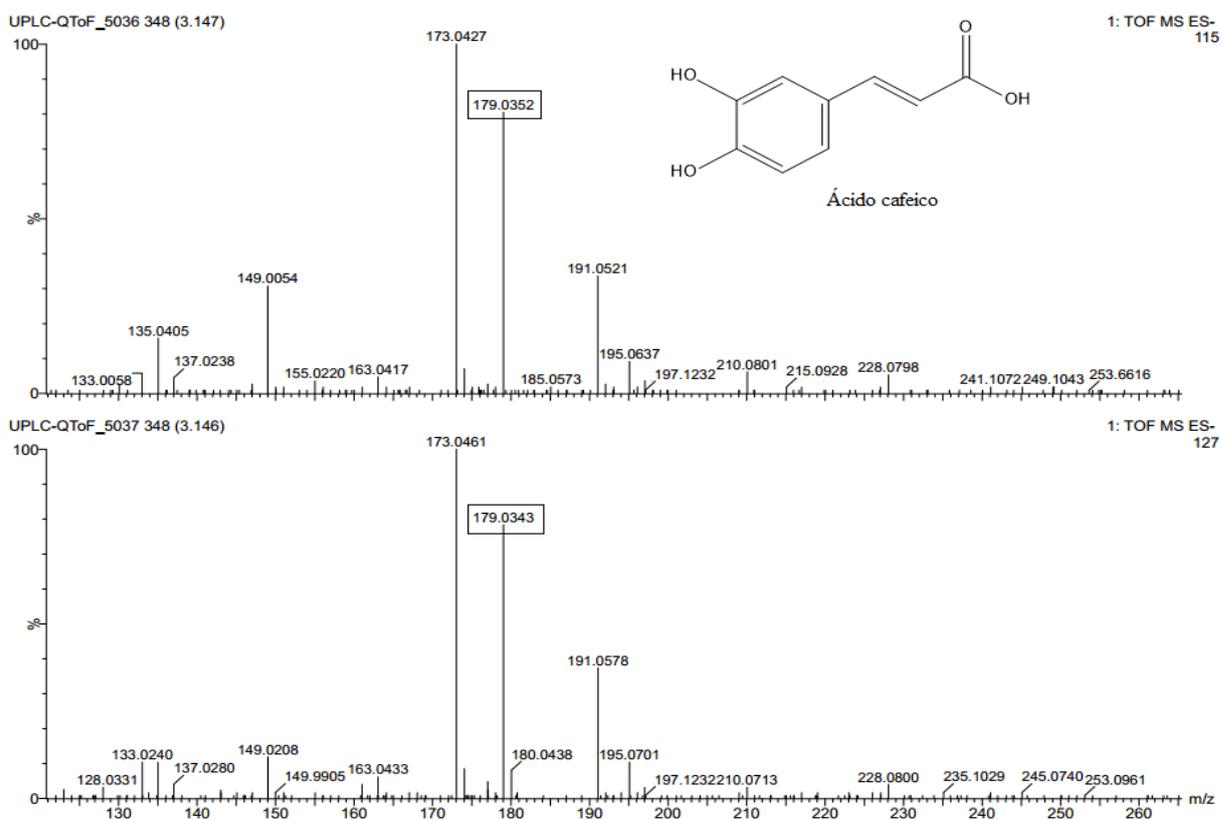


Figura 35 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 11 identificado como ácido p-coumaroil hexosídeo.

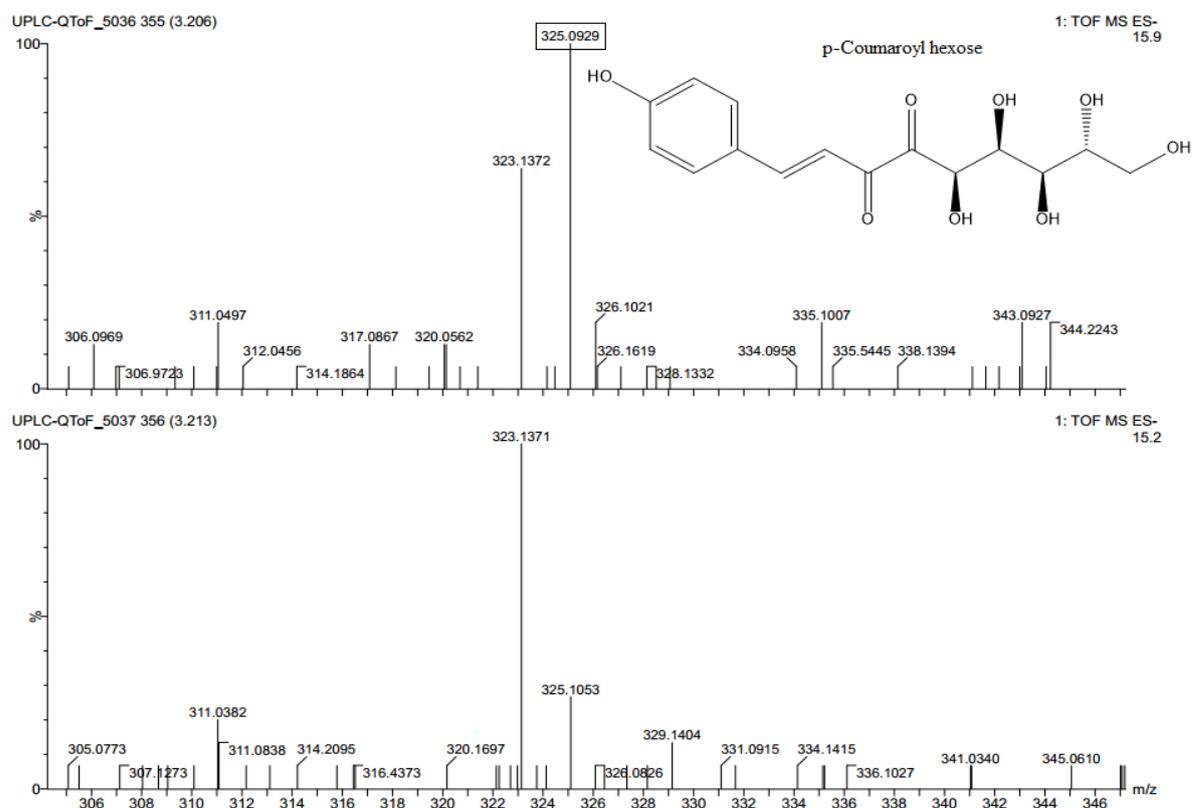


Figura 36 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 12 identificado como ácido isopropil málico.

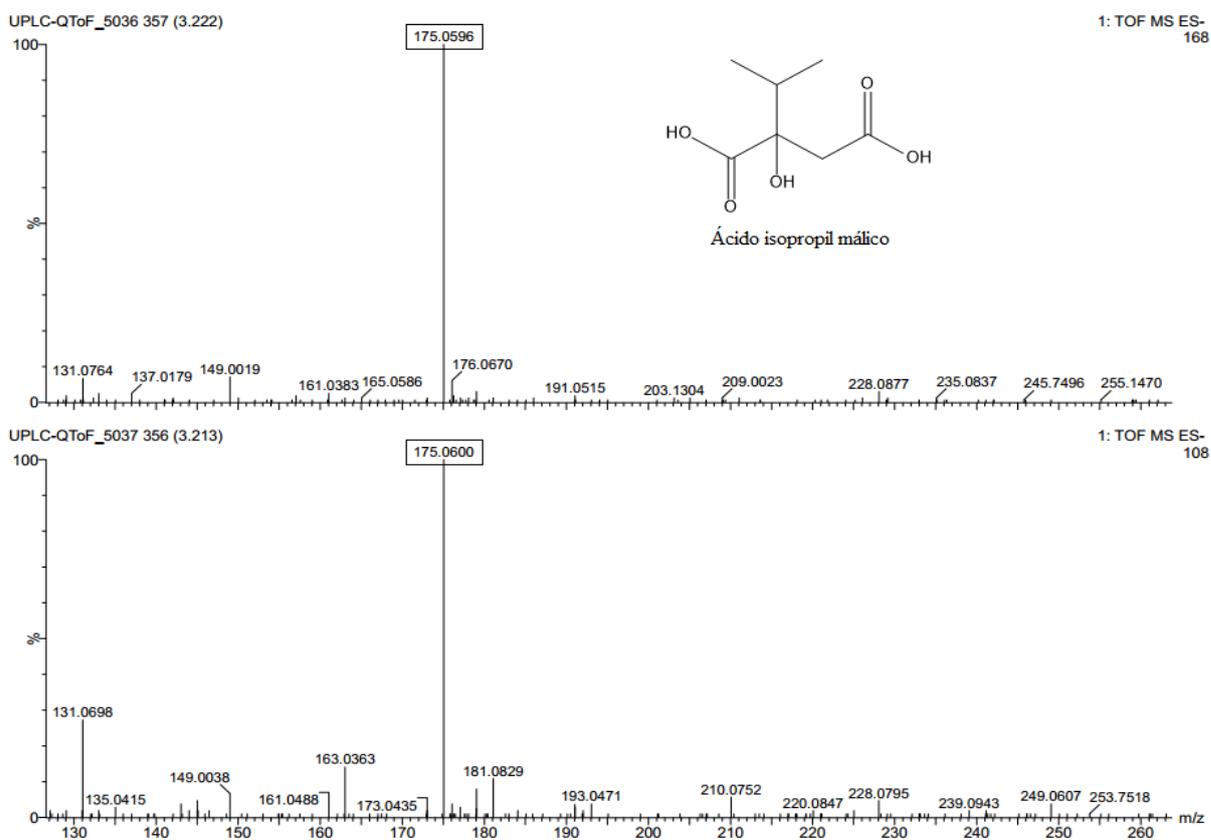


Figura 37 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 13 identificado como cianidina.

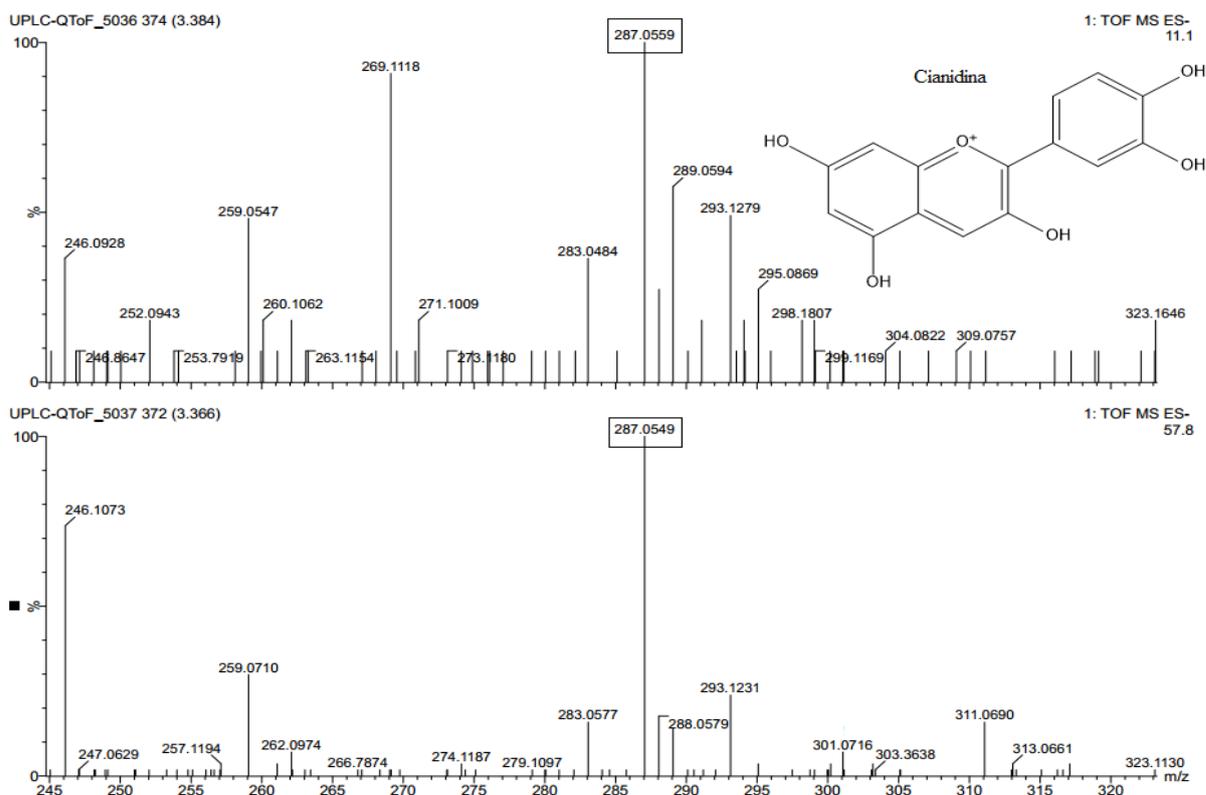


Figura 38 – Espectro de massa (MS) e estrutura química do composto n° 14 identificado como catequina.

