

ANGÉLICA INÊS KAUFMANN

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MODELAGEM DAS ISOTERMAS DE
ADSORÇÃO DE CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR LIOFILIZADO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em
Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade do
Estado de Santa Catarina (UDESC), como requisito parcial
para obtenção de grau de Mestre em Ciência e Tecnologia
de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Weber da Silva Robazza

**PINHALZINHO, SC
2020**

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CEO/UESC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Kaufmann, Angélica Inês

Caracterização físico-química e modelagem das isotermas de adsorção de caldo de cana-de-açúcar liofilizado / Angélica Inês Kaufmann. -- 2020.

80 p.

Orientador: Weber da Silva Robazza

Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Educação Superior do Oeste, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Chapecó, 2020.

1. Caldo de cana. 2. Liofilização. 3. Isotermas de adsorção. 4. Modelos matemáticos. I. Robazza, Weber da Silva. II. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Educação Superior do Oeste, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. III. Título.

ANGÉLICA INÊS KAUFMANN

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MODELAGEM DAS ISOTERMAS DE
ADSORÇÃO DE CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR LIOFILIZADO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade do Estado de Santa Catarina.

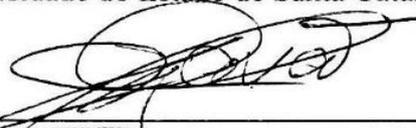
Banca Examinadora

Orientador:

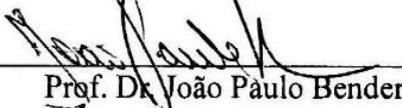


Prof. Dr. Weber da Silva Robazza
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)

Membros



Prof. Dr. Alessandro Cazonatto Galvão
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)



Prof. Dr. João Paulo Bender
Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS)

PINHALZINHO, 09 de janeiro de 2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela saúde, proteção e por ter me dado forças para superar todas as dificuldades.

À minha família, pelo incentivo, apoio e conselhos nos momentos mais difíceis, agradeço também por todo carinho e amor recebido.

Ao Professor Dr. Gilmar de Almeida Gomes (*in memoriam*) e ao meu orientador Professor Dr. Weber da Silva Robazza pela orientação, dedicação, atenção, amizade, confiança, e por todas as caronas nesse último ano, sempre estive disposto e não mediei esforços para me ajudar.

A Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) pela oportunidade para a realização deste trabalho.

Aos colegas de mestrado pelas conversas, risadas e pelas caronas.

Ao Mateus Alcides Pagliarini pelo fornecimento da cana-de-açúcar.

Aos Professores Marcel, Rafael, Andréia, Alexandre, Mayra, Alex e Creciana pelo auxílio.

Ao pessoal do Laboratório de Química Geral, Química de Alimentos, Planta Piloto de Frutas, Hortaliças e Cereais e Operações Unitárias da UDESC em Pinhalzinho - SC, e do Laboratório de Nutrição Animal, Morfofisiologia Vegetal, e de Biologia Molecular, Imunologia, Microbiologia da UDESC em Chapecó - SC, bem como, ao pessoal do Senai em Chapecó - SC, pelo suporte e disponibilidade dos equipamentos para a realização das análises.

Aos meus amigos que sempre estiveram do meu lado, torcendo por mim.

À banca, por todas as considerações e contribuições.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

E a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte na realização deste trabalho, o meu muito obrigada!!

RESUMO

A cana-de-açúcar é uma planta amplamente distribuída, de grande importância econômica que tem sido usada principalmente para a produção alimentícia. O caldo de cana, obtido da moagem da cana-de-açúcar, é um tipo de bebida natural e barata que apresenta sabor agradável e grande valor nutricional. Entretanto, como se trata de um produto muito perecível, é importante o uso de um processo de secagem, como o processo de liofilização, para prolongar sua vida de prateleira. Para caracterizar os pós obtidos após o processo de liofilização e prever a vida de prateleira do produto, é relevante conhecer as isotermas de sorção. Este estudo teve por objetivo caracterizar as amostras de caldo de cana *in natura* e liofilizado por meio de análise físico-químicas e avaliar quais modelos matemáticos se ajustam melhor aos dados experimentais. O caldo de cana *in natura* e o liofilizado foram analisados quanto aos parâmetros de umidade, cinza, acidez total titulável, sólidos solúveis totais, atividade de água, cor, índice de solubilidade em água (pó), teor de minerais, compostos fenólicos. Além disso, foi realizada microscopia eletrônica de varredura do pó. Para a construção das isotermas de adsorção do caldo de cana liofilizado foram utilizadas as temperaturas de 20, 25 e 30 °C e seis modelos matemáticos foram selecionados para ajustar os dados experimentais. Em geral, todas as análises físico-químicas apresentaram diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$), com exceção dos sólidos solúveis totais e do pH. As amostras obtidas pelo processo de liofilização apresentaram valores superiores para os parâmetros físico-químicos, com exceção dos sólidos solúveis e do pH. O pó apresentou menor atividade de água e a solubilidade do pó foi de 100%. Os modelos matemáticos de Halsey, Henderson e Oswin apresentaram ajustes satisfatórios para reproduzir os resultados experimentais das isotermas de adsorção do caldo de cana-de-açúcar liofilizado para todas as temperaturas, enquanto os modelos de GAB, BET e Smith, não foram adequados para nenhuma das temperaturas analisadas. As isotermas foram caracterizadas como sendo do tipo III, e os melhores ajustes obtidos foram para a temperatura de 30 °C. Os resultados indicam que o caldo de cana liofilizado deve ser manipulado e armazenado em ambientes com umidade relativa de até 50%.

Palavras-chave: Caldo de cana. Liofilização. Isotermas de adsorção. Modelos matemáticos.

ABSTRACT

Sugarcane plantation is widely found worldwide. This crop has been extensively used as a food product and it is ranked as one product of great economic importance. Sugarcane juice is the liquid extracted from pressed sugarcane. It is considered a naturally refreshing drink with high energetic content, vitamins, and mineral salts. Because it is a highly perishable product, it is important to employ a drying process like lyophilization to extend its shelf life. To describe the powder obtained after the lyophilization process and to predict its shelf life, it is important to evaluate the sorption isotherms. In this respect, the purpose of the current study was to evaluate *in natura* and lyophilized (powder) samples of sugarcane juice through physicochemical analyses. In addition, it was compared the goodness-of-fit of different mathematical models to experimental data of adsorption isotherms of sugarcane juice powder. There were evaluated the moisture content, ashes, titratable acidity, pH, total solids, water activity, instrumental color parameters, mineral content, phenolic compounds of both *in natura* and lyophilized samples and water solubility index (only for lyophilized samples). Moreover, scanning electronic microscopy was conducted for the powder samples. To obtain the sorption isotherms, samples were stored at 20 °C, 25 °C, and 30 °C. Except for pH and total soluble solids, all of the physicochemical properties resulted in a statistically significant difference for both samples. Overall, lyophilized samples exhibited higher values than the *in natura* samples. The powder exhibited a solubility of 100% and less water activity in relation to the *in natura* samples. The mathematical models of Halsey, Henderson and Oswin provided the best goodness-of-fit to experimental data at all studied temperatures. On the other hand, mathematical models of GAB, BET and Smith did not provided good fits at the considered temperatures. Results showed a type-III sigmoidal behavior and the best fits were obtained at 30 °C. It can be concluded that the lyophilization process can be used to manipulate and store sugarcane juice in environments with a relative humidity of 50%.

Keywords: Sugarcane juice. Lyophilization. Adsorption isotherms. Mathematical models.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Etapas do processo de liofilização.....	25
Figura 2 – Classificação das isotermas de sorção.....	29
Figura 3 – Micrografias eletrônicas de varredura do pó de caldo de cana-de-açúcar liofilizado (A com aumento de 200x e B com aumento de 500x) e após determinação da umidade em estufa a 105° C (C com aumento de 200x e D com aumento de 500x).....	49
Figura 4 – Ajustes obtidos com os modelos de Halsey (a), Henderson (b) e Oswin (c) com intervalos de 95% de confiança e predição para a temperatura de 20 °C.....	53
Figura 5 – Ajustes obtidos com os modelos de GAB (a), BET (b), Halsey (c), Henderson (d) e Oswin (e) com intervalos de 95% de confiança e predição para a temperatura de 25 °C.....	54
Figura 6 – Ajustes obtidos com os modelos de Henderson (a) e Oswin (b) com intervalos de 95% de confiança e predição para a temperatura de 30 °C.....	55
Figura 7 – Isotermas de adsorção do caldo de cana-de-açúcar liofilizado para os modelos de GAB, BET, Halsey, Henderson, Oswin e Smith, para as temperaturas de 20 °C (a), de 25 °C (b) e 30 °C (c).....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Alguns estudos realizados sobre isothermas de adsorção em alimentos.....	27
Tabela 2 – Alguns estudos realizados sobre modelos matemáticos utilizados para descrever isothermas de sorção de alimentos.....	28
Tabela 3 – Classificação e características das isothermas.....	29
Tabela 4 – Curva analítica utilizada para determinação dos compostos fenólicos.....	38
Tabela 5 – Soluções saturadas de sais, conforme recomendado por Spiess e Wolf (1987).....	39
Tabela 6 – Atividade de água da solução salina de cada percentual de umidade relativa para as diferentes concentrações de sais e temperaturas utilizadas.....	39
Tabela 7 – Modelos matemáticos utilizados para o ajuste das isothermas de adsorção do caldo de cana liofilizado.....	41
Tabela 8 – Resultados da caracterização físico-química do caldo de cana <i>in natura</i> e do liofilizado.....	43
Tabela 9 – Resultados do teor de minerais do caldo de cana <i>in natura</i> e do caldo de cana liofilizado.....	47
Tabela 10 – Resultados do teor de compostos fenólicos do caldo de cana <i>in natura</i> e do caldo de cana liofilizado.....	48
Tabela 11 – Sumário dos resultados obtidos após o ajuste dos diferentes modelos matemáticos às isothermas de adsorção do caldo de cana-de-açúcar liofilizado para as temperaturas de 20, 25 e 30 °C.....	50
Tabela 12 – Índices estatísticos obtidos após ajuste dos diferentes modelos matemáticos às isothermas de adsorção do caldo de cana-de-açúcar liofilizado para as temperaturas de 20, 25 e 30 °C.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a*	Coordenada vermelho/verde
b*	Coordenada amarelo/azul
L*	Luminosidade
BET	Brunauer, Emmet e Teller
GAB	Guggenheim, Anderson e De Boer
SST	Sólidos Solúveis Totais
Cr	Cromo
Tg	Transição vítrea
U	Umidade
CZ	Cinzas
ATT	Acidez Total Titulável
Cd	Cádmio
Cu	Cobre
Pb	Chumbo
Fe	Ferro
Co	Cobalto
Mn	Manganês
Hg	Mercúrio
Zn	Zinco
Ni	Níquel
UV	Radiação Ultra Violeta
a _w	Atividade de água
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
kV	Kilo-volts
Å	Ângstrom
nm	Nanometros
EAA	Espectrometria de absorção atômica
X _{eq}	Umidade de equilíbrio
X _m	Teor de água na monocamada
C e K	Constantes de sorção
a e b	Parâmetros empíricos
n	Número de camadas moleculares
C	Cor
ISA	Índice de solubilidade em água
M	Minerais
CF	Compostos fenólicos
Mp	Massa do caldo de cana liofilizado
Mpf	Massa do cadinho
Mpa	Massa do cadinho com a amostra
Mps	Massa do cadinho com amostra após a secagem
m ₀	Massa da amostra no equilíbrio
m _s	Massa da amostra seca
R ²	Coefficiente de determinação
RMSE	Raiz do erro quadrático médio
MAE	Erro absoluto médio
AIC	Critério de informação de Akaike
BIC	Critério de informação Bayesiano

p	Número de parâmetros do modelo
y	Valores da variável de resposta
\bar{y}	Média aritmética de todos os valores de y

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 CANA-DE-AÇÚCAR	17
3.1.1 Produção e histórico	17
3.1.2 Benefícios à saúde	19
3.2 COMPOSIÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR E DO CALDO-DE-CANA	19
3.2.1 Sólidos Solúveis Totais	20
3.2.2 Cor	20
3.2.3 Metais	21
3.2.4 Compostos Fenólicos	21
3.3 ATIVIDADE DE ÁGUA EM ALIMENTOS (a_w).....	22
3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	23
3.5 PROCESSO DE SECAGEM POR LIOFILIZAÇÃO.....	24
3.6 ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ALIMENTOS.....	25
3.7 MODELOS MATEMÁTICOS USADOS PARA AJUSTES DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO.....	27
3.7.1 Modelo GAB	30
3.7.2 Modelo BET	31
3.7.3 Modelo de Halsey	31
3.7.4 Modelo de Henderson	31
3.7.5 Modelo de Oswin	32
3.7.6 Modelo de Smith	32
4 MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1 OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	34
4.2 PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO DO CALDO DE CANA.....	34
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO CALDO DE CANA <i>IN NATURA</i> E DO CALDO DE CANA LIOFILIZADO	34
4.3.1 Teor de umidade	35
4.3.2 Teor de cinzas	35

4.3.3 Acidez Total Titulável	35
4.3.4 Sólidos Solúveis Totais	35
4.3.5 pH	35
4.3.6 Atividade de água	36
4.3.7 Análise de cor instrumental	36
4.3.8 Índice de solubilidade em água (ISA)	36
4.4 DETERMINAÇÃO DE MINERAIS DO CALDO DE CANA <i>IN NATURA</i> E DO CALDO DE CANA EM PÓ	36
4.5 AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS	37
4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	38
4.7 DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO CALDO DE CANA EM PÓ	38
4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO CALDO DE CANA <i>IN NATURA</i> E DO PÓ DE CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR	43
5.2 CONCENTRAÇÃO DE MINERAIS PRESENTES NO CALDO DE CANA <i>IN NATURA</i> E NO CALDO DE CANA LIOFILIZADO	47
5.3 COMPOSTOS FENÓLICOS	48
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	49
5.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	50
6 CONCLUSÕES	59
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

1 INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) é uma cultura de gramíneas cultivada em todo o mundo (ORTEGÓN et al., 2016). O Brasil possui condições climáticas favoráveis para o cultivo desse vegetal, uma vez que a maior produção de cana-de-açúcar se concentra nas regiões tropicais e subtropicais. Não por acaso, trata-se de uma das principais safras da economia brasileira, sendo que o país é responsável por 36% da produção global (BODUNRIN et al., 2018; CALDEIRA-PIRES et al., 2018; DU et al., 2018; SINGH et al., 2015).

A cana-de-açúcar é uma planta de grande importância econômica que tem sido usada principalmente para a produção alimentícia e para a produção de etanol (EMBRAPA, 2016). Mas também tem outras aplicações tais como, combustível de biomassa (KATARE; MADURWAR, 2017), nutracêutico (RÍO et al., 2015), rum e aguardente (BELMONTE-SÁNCHEZ et al., 2018).

Da moagem da cana-de-açúcar é extraído o caldo de cana ou garapa, como popularmente é conhecida. Este produto é consumido na forma de bebida açucarada, um tipo de bebida natural e barata que apresenta sabor agradável e possui alto valor energético, sendo muito popular nos países onde a cana é cultivada comercialmente. O caldo de cana é uma matéria-prima nobre porque tem uma alta concentração de sacarose, além de vitaminas e sais minerais, o que lhe confere um valor nutricional excepcional. Contém também alguns compostos fenólicos e possui atividade antioxidante, o que o torna uma fonte potencial de nutracêuticos e produção farmacêutica (BHATTACHARJEE; SAXENA; DUTTA, 2017; COLOMBO; LANÇAS; YARIWAKE, 2006; FARIA et al., 2011; DUARTE-ALMEIDA et al., 2006).

No entanto, em virtude do caldo de cana ser perecível aos aspectos físicos (calor e luz), químicos (reações enzimáticas, oxigênio) e biológicos (micro-organismos, insetos) (GRAUMLICH; MARCY; ADAMS, 1986), e apresentar em sua composição alto teor de açúcar e água, ele se deteriora em curto período de tempo, sendo difícil a comercialização do produto *in natura*. Dessa maneira, o uso de uma tecnologia para a conservação e comercialização do produto é de grande importância, com o intuito de disponibilizar o produto por períodos maiores (OLIVEIRA; COSTA; AFONSO, 2014).

O processamento térmico continua sendo o método mais utilizado para prolongar a vida de prateleira e a conservação dos produtos alimentícios. Porém, tratamentos térmicos industriais podem ter impactos negativos em relação aos aspectos sensoriais (como, por

exemplo, cor, aroma e sabor), pois geralmente ocasionam muito tempo de secagem a temperaturas elevadas (NISHA; SINGHAL; PANDIT, 2009; TIMOUMI; MIHOUBI; ZAGROUBA, 2007, QIU et al., 2019) e componentes nutritivos (como antocianinas, carotenóides e vitaminas) acabam por se degradar (BARROS et al., 2011; KECHINSKI et al., 2010; PROVESI; DIAS; AMANTE, 2011; VAN DEN HOUT; MEERDINK; VANT RIET, 1999). Neste contexto, é de grande importância o uso de processos que preservem ao máximo as características nutricionais e sensoriais dos produtos alimentícios.

Entre os métodos de conservação de alimentos, a liofilização, que consiste na desidratação por congelamento, é um excelente método para ser utilizado em alimentos, tais como polpa de frutas, sucos e caldos. Os pós resultantes desse processo apresentam boa vida útil devido ao baixo teor de atividade de água, podendo ser facilmente reconstituídos. Além disso, a extração da água por sublimação preserva as características nutricionais (SHOFIAN et al., 2011), aumenta a durabilidade e facilita o transporte, o armazenamento e a comercialização do produto (MARQUES; PRADO; FREIRE, 2009).

Atualmente, verifica-se que a produção de alimentos desidratados que são facilmente reconstituídos e/ou dissolvidos desperta grande interesse da população, pois há uma crescente demanda por produtos prontos, que sejam fáceis e rápidos de preparar (MARQUES; PRADO; FREIRE, 2009; CHAUHAN; PATIL, 2013). Neste contexto, o conhecimento das condições de armazenamento do produto em pó é de suma importância para a manutenção da qualidade, pois determina o melhor ambiente, as condições e embalagens para proteger o produto de influências externas (JAYA; DAS, 2009; SAGAR; KUMAR, 2014).

Para determinar o tipo de embalagem, caracterizar os pós após o processo de liofilização e prever a vida de prateleira do produto, é relevante conhecer as isotermas de sorção. Diversos modelos matemáticos são utilizados para descrever e analisar as isotermas de adsorção dos alimentos. Estes modelos possibilitam que se descreva a relação entre o conteúdo de água de equilíbrio, a umidade relativa de equilíbrio e a temperatura (MIRANDA et al., 2012; OLIVEIRA; COSTA; AFONSO, 2014).

Portanto, este trabalho buscou caracterizar tanto o caldo de cana *in natura* quanto o caldo de cana liofilizado. Para este fim, além das análises físico-químicas, foram realizadas análises de minerais, de compostos fenólicos de ambas as amostras e microscopia eletrônica de varredura do caldo de cana liofilizado. Foram também utilizados modelos matemáticos da literatura que descrevem as isotermas de adsorção do caldo de cana liofilizado para determinar o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais de forma a melhor caracterizar o produto. Espera-se que com esta caracterização, seja possível a utilização

posterior do caldo de cana liofilizado como um produto de alto teor energético e que possa ser adicionado em produtos nutracêuticos.

2 OBJETIVOS

A seguir estão descritos os objetivos que conduzem a presente pesquisa.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente estudo é caracterizar as amostras de caldo de cana *in natura* e liofilizado e verificar os modelos matemáticos que melhor se ajustam às isotermas de adsorção do caldo em pó, obtido pelo processo de liofilização.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o caldo de cana *in natura* e em pó, por meio das análises físico-químicas, quanto ao teor de umidade, cinzas, pH, acidez total titulável, sólidos solúveis totais, atividade de água, cor e índice de solubilidade em água do pó;
- Determinar a concentração de minerais presentes nas amostras de caldo de cana *in natura* e em pó, mais especificamente o cálcio, ferro, potássio, magnésio, cobre, níquel, chumbo e cádmio;
- Quantificar e comparar o teor de compostos fenólicos do caldo de cana *in natura* e em pó;
- Caracterizar a morfologia da estrutura celular do caldo de cana em pó;
- Verificar a qualidade de ajuste dos modelos matemáticos de Guggenheim, Anderson e De Boer (GAB), Brunauer, Emmet e Teller (BET), Halsey, Henderson, Oswin e Smith às isotermas de adsorção do caldo de cana em pó.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na fundamentação teórica estão apresentadas informações sobre a cultura da cana-de-açúcar, incluindo histórico, produção, benefícios à saúde e composição. Também foram abordados conceitos sobre a atividade de água em alimentos, microscopia eletrônica de varredura, processo de secagem por liofilização, isoterma de sorção de alimentos e modelos matemáticos.

3.1 CANA-DE-AÇÚCAR

3.1.1 Produção e histórico

A cana-de-açúcar pertence à família do capim (Poaceae), é um vegetal economicamente importante, por ser uma cultura de pequenos, médios e grandes produtores, além de possuir custo relativamente baixo e agregar valor à produção (EMBRAPA, 2016). Trata-se da principal base para a produção de açúcar e também de etanol, com a liderança do Brasil na produção mundial (ASTOLFI-FILHO et al., 2011). A produção de cana-de-açúcar no Brasil, na safra 2018/19, foi de 620,44 milhões de toneladas. Na região sul do país, a produção ficou em 35,5 milhões de toneladas e o estado de São Paulo é o maior produtor. A estimativa total para a produção nacional na safra 2019/2020 é de cerca de 642,7 milhões de toneladas, acréscimo de 3,6% em relação à safra anterior (CONAB, 2019).

A cana-de-açúcar, de acordo com alguns estudos, tem sua origem nas ilhas do Arquipélago da Polinésia, tendo sido posteriormente levada para a Ásia. Antigamente, o açúcar era considerado apenas uma especiaria exótica, utilizado na medicina e como condimento (FIGUEIREDO et al., 2011; MANDEGARI; FARZAD; GORGENS, 2017).

No Brasil, a cultura da cana-de-açúcar começou por volta de 1502, no período do Brasil-colônia, sendo a primeira colheita comercial da colônia portuguesa. Foi a partir do século XVI que o Brasil se tornou o principal produtor e exportador mundial de açúcar bruto, tendo sua produção concentrada na região nordeste, o que proporcionou ganhos econômicos e sociais ao país (FURTADO, 2001). Embora esta fosse uma economia promissora, as dificuldades impostas na comercialização de açúcar no Brasil fizeram com que, em meados do século XVII, os holandeses deixassem o nordeste brasileiro, levando a cana-de-açúcar para o Caribe. Novas economias de plantio de açúcar emergiram rapidamente nas colônias britânicas, espanholas e francesas do Caribe, competindo com o nordeste brasileiro e afetando

sua hegemonia como produtora de açúcar. Por essa razão, a região nordeste entrou em um processo de declínio na produção até o fim do século XIX (FURTADO, 2001).

Somente após a crise de 1929, o governo federal brasileiro ajudou a economia da agroindústria açucareira através da destinação de recursos para a compra de açúcar para os estoques de amortecimento e criação do IAA (Instituto do Açúcar e Álcool) em 1933. As dificuldades com o escoamento da produção de açúcar produzido ao longo da costa do nordeste aumentaram durante a Segunda Guerra Mundial e contribuíram para a consolidação da indústria açucareira em São Paulo (FURTADO; SCANDIFFIO; CORTEZ, 2011). A partir de então, em São Paulo, a indústria canavieira ficou mais desenvolvida devido ao uso de modernas técnicas de produção e à proximidade de um complexo industrial, bem como a criação de importantes instituições de pesquisa com a cana-de-açúcar (DINARDO-MIRANDA; VASCONCELOS; LANDELL, 2010).

O Brasil tem destaque no desenvolvimento de fontes limpas e renováveis, exemplo é o Proálcool, que apresentou bons resultados em pesquisas com diversas variedades de cana-de-açúcar, como também na produção de motores que funcionam com mistura de gasolina e etanol (BNDES, 2008). Em 14 de novembro de 1975, após a primeira crise em 1973, foi criado o Programa Nacional do Álcool - Proálcool, uma alternativa para diminuir a dependência da importação de petróleo, e devido ao fato do setor açucareiro estar passando por um período de estagnação com baixo preços do açúcar, possibilitou que empresários investissem na produção do etanol. O governo então, subsidiou o investimento por meio de empréstimos com taxas de juros muito baixas, em alguns casos não era cobrado uma taxa, sendo estabelecido de acordo com a região que se destinava implantar o projeto (CRUZ, 2016).

O objetivo do programa era buscar outra opção de combustível e a redução das desigualdades regionais, sendo que a região norte recebia mais incentivo que a região sudeste. O Proálcool deixou de existir ao final do regime militar e início da Nova República em 1985, mas foi com a crise do abastecimento em 1989 que ocorreu o fim nas iniciativas criadas durante a vigência do programa. O Proálcool promoveu um forte incentivo nas pesquisas, que ocorreram desde o desenvolvimento de diferentes espécies de cana-de-açúcar até a melhoria de técnicas de produção. No entanto, mesmo com o fim do programa, as pesquisas continuaram sendo realizadas (CRUZ et al., 2016).

No momento atual, o Brasil produz, além do açúcar, etanol e energia, que são de grande importância no cenário econômico mundial (BARNABAS et al., 2015), outros produtos importantes produzidos a partir da matéria-prima, dentre estes produtos se destacam

o açúcar mascavo, melado, cachaça, rapadura, aguardente, licor e rum, a cana-de-açúcar pode ser utilizada também para a alimentação animal (PRADO et al., 2010).

3.1.2 Benefícios à saúde

A cana-de-açúcar é rica em minerais, açúcares naturais e fitocompostos, e juntamente com a garapa, tem sido utilizada na medicina tradicional em todo o mundo. O caldo de cana apresenta vários benefícios à saúde e é usado para tratar doenças como icterícia, constipação, anemia, pressão baixa, infecções da pele e do trato urinário, bronquite e problemas cardíacos (KADAM et al., 2008).

Além disso, vários estudos *in vitro* e *in vivo* demonstraram que os extratos de cana apresentam compostos bioativos que promovem efeitos benéficos para a saúde humana, como a estimulação da resposta imune, melhora na absorção do ferro, além de atividades anticarcinogênicas, antioxidantes, antitóxicas, anti-inflamatórias e citoprotetoras (JAFFÉ, 2012; NAYAKA et al., 2009).

3.2 COMPOSIÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR E DO CALDO-DE-CANA

A cana-de-açúcar é constituída por duas fases, sendo uma solúvel em água e outra insolúvel em água. A fase solúvel é constituída pelo caldo extraído (82-92%) (ALBUQUERQUE, 2011), é caracterizado como sendo um líquido opaco e viscoso, apresenta coloração parda a verde escura. A composição química do caldo de cana além de complexa, é bastante variável em função da variedade, idade, solo, condições agrícolas e climáticas, sendo constituído basicamente por água (75-82%) e sólidos totais dissolvidos (18-25%), destacando-se os açúcares não redutores: sacarose (65 a 85%) e açúcares redutores, como glicose (0,4%) e frutose (0,2%), além de vitaminas e aminoácidos (PRADO et al., 2010; WCO, 2012).

De acordo com a legislação brasileira, o caldo de cana-de-açúcar é classificado como uma bebida preparada com vegetais, composta por substâncias ou misturas de substâncias obtidas da polpa ou de outras partes de vegetais, acrescida ou não de outros ingredientes, destinada ao consumo (BRASIL, 2005b).

A fase insolúvel, composta pelo bagaço, possui em sua composição celulose, lignina, e pentosanas, e é representada pela parte fibrosa da cana (8-18%) (ALBUQUERQUE, 2011; PRADO et al., 2010).

3.2.1 Sólidos Solúveis Totais

Os sólidos solúveis presentes no caldo de cana são denominados também de Brix. O teor de sólidos solúveis totais (SST), indica o nível de maturação da cana, uma vez que valores baixos evidenciam que a cana ainda está verde, o que provoca um baixo rendimento agrícola e pobre concentração de sacarose (LIMA, 2010).

Além do nível de maturação, o teor de SST é um importante parâmetro de qualidade quanto ao sabor dos produtos, é utilizado como uma medida indireta do teor de açúcares. Observa-se que à medida que os teores de açúcares se concentram, os teores de sólidos solúveis totais aumentam (CHITARRA; CHITARRA, 2005; OLIVEIRA; AFONSO; COSTA, 2011).

3.2.2 Cor

A cor no caldo de cana-de-açúcar e do açúcar tem sua origem em vários compostos, tais como, flavonóides, compostos fenólicos e pigmentos, os quais reagem com os açúcares redutores, afetando diretamente a cor do caldo (CLARKE; LEGENDRE, 1999).

Por outro lado, entre os critérios de avaliação dos produtos, a cor é um relevante atributo visual. A cor dos produtos alimentícios, além de outros fatores, está relacionada a pigmentos naturais, os quais na sua maioria são afetados durante o amadurecimento, processamento e armazenamento (SANT'ANNA et al., 2013). Em produtos desidratados, dentre os parâmetros de qualidade, a aparência e a cor física englobam propriedades importantes capazes de influenciar a aceitação do produto pelo consumidor (CHONG et al., 2013).

A cor instrumental pode ser determinada por inspeção visual (olho humano) ou mediante utilização de instrumentos de mensuração como colorímetro ou visão computacional (WU; SUN, 2013). O sistema de cor $L^*a^*b^*$ é o mais empregado, na medição da cor em alimentos, devido a distribuição uniforme de cores. Neste sistema, a distância entre duas cores diferentes corresponde, aproximadamente, à diferença de cor percebida pelo olho humano (LEON et al., 2006).

O olho humano diferencia as cores conforme as diferentes sensibilidades dos cones da retina à luz de diferentes longitudes de onda. Existem três tipos de células fotorreceptoras da cor nas pessoas, com picos de sensibilidade a comprimentos de onda curtos (azul, 420-440

nm), médios (verde, 530-540 nm) e distantes (vermelho, 560-580nm) (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013).

3.2.3 Metais

Os metais pesados são encontrados no solo, e podem estar presentes no ambiente devido a fontes naturais e antropológicas (induzidas pelo homem) (RAHIMI; KOLAHCHI; CHARKHABI, 2017; RATUL et al., 2018). O cromo (Cr), chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), cobre (Cu) e zinco (Zn), são exemplos de metais pesados comuns, enquanto que ferro (Fe), cobalto (Co) e manganês (Mn), são metais pesados menos comuns. Os metais pesados são classificados em dois grupos de acordo com sua toxicidade: metais pesados essenciais e não essenciais (HEIKENS; PEIJNENBURG; HENDRIKS, 2001).

Os metais classificados como essenciais apresentam nutrientes fundamentais para o corpo humano, como, por exemplo, ferro, zinco, cobre e manganês. Eles atuam como componentes estruturais e catalíticos de enzimas e proteínas. Por sua vez, os metais classificados na categoria não essenciais (Pb, Cu e Ni) podem ser tóxicos quando as concentrações seguras são excedidas. Outros metais como Cd, Pb e Cr, mesmo em concentrações baixas são contaminantes prejudiciais (BERMUDEZ et al., 2011, GALL; BOYD; RAJAKARUNA, 2015; ZHENG et al., 2015). Observa-se que, como a maioria dos minerais nas plantas é oriundo do solo, o conteúdo e a qualidade podem ser afetados pelos locais das plantações (WANG et al., 2018).

Os compostos minerais presentes no caldo de cana-de-açúcar são o potássio, cálcio, ferro, magnésio, manganês, zinco, cobre, além de outros elementos em quantidades reduzidas (COSTA et al., 2015).

Existem diversos métodos tradicionais, aplicáveis à análises laboratoriais, em que se pode quantificar o teor de metais pesados em alimentos (HUANG et al., 2012). Entre os métodos tradicionais para a detecção de metais pesados, a espectrometria de absorção atômica (EAA), é um método bastante utilizado (ZHOU et al., 2016).

3.2.4 Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos (CF) são decorrentes do metabolismo secundário dos vegetais, produzidos em função de defesa em resposta ao ataque de bactérias, fungos, infecções, danos mecânicos e radiação UV (RABABAH; KHALIL; HOWARD, 2005; RANDHIR; LIN;

SHETTY, 2004). Estes compostos são fundamentais para o crescimento e reprodução das plantas, e estão presentes na forma livre ou ligados a proteínas ou açúcares (WANG et al., 2017).

Por outro lado, no organismo humano ocorre a formação de radicais livres, devido ao processo respiratório e inúmeras reações oxidativas que ocorrem nas células aeróbicas, que proporcionam danos e colaboram para o aparecimento de muitas doenças, tais como: inflamações, tumores malignos, mal de Alzheimer, doenças cardiovasculares, além de acelerar o processo de envelhecimento (SIKORA et al., 2008). Por isso, as células humanas dependem de certa capacidade antioxidante para produzir proteção contra os efeitos prejudiciais de radicais livres e espécies reativas do oxigênio, os quais são decorrentes da vida aeróbica e são inevitáveis (McLEAN et al., 2005).

Os CF apresentam várias atividades biológicas (ZHENG et al., 2017), possuem propriedades anticarcinogênica (WEN et al., 2015), são apontados também como eficientes inibidores enzimáticos (AZEVEDO et al., 2014), antimicrobianos (FUJITA et al., 2013), anti-inflamatórios (GRANADO-SERRANO et al., 2012), antidiabéticos, e podem ser associados a um menor risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares (ZHANG et al., 2012).

Essas características estão intimamente associadas ao bem-estar humano, o que desperta um grande interesse em determinar e quantificar esses compostos em produtos vegetais e seus derivados (ZHENG et al., 2017).

3.3 ATIVIDADE DE ÁGUA EM ALIMENTOS (a_w)

A atividade de água (a_w) é um conceito fundamental para descrever a disponibilidade e mobilidade da água em alimentos (IGUEDJAL; LOUKA; ALLAF, 2008). O valor de a_w mostra que há mais água livre nos alimentos e que ela pode ser usada por micro-organismos e em reações químicas e/ou bioquímicas. A atividade de água é a razão entre a pressão parcial de vapor de água de um alimento e a pressão de vapor da água pura. A deterioração dos alimentos depende de fatores intrínsecos e extrínsecos, entre os quais a a_w e a temperatura exercem uma importante função (DAGNAS et al., 2017).

As moléculas de água podem ser encontradas em uma matriz alimentar ou em uma substância, e devido à interação com outras moléculas, a água pode apresentar diferentes propriedades físico-químicas. A água nos alimentos é classificada como água livre e água de constituição. A água livre se encontra nos espaços intergranulares e no interior dos poros do alimento. Por apresentar grande mobilidade, ela pode ser facilmente retirada durante um

processo de secagem. Suas moléculas não estão ligadas a nenhum componente do alimento, podendo ser utilizadas para o crescimento microbiano e estão disponíveis também para reações químicas. Como está rodeada somente por outras moléculas de água, a água livre possui propriedades físico-químicas muito semelhantes às da água pura, como o ponto de ebulição, ponto de fusão e densidade (MAKAWY; EL-SAYD, 2010). Já a água de constituição está ligada quimicamente às moléculas da matriz (carboidratos, proteínas e minerais) e não está disponível para reações químicas e para o crescimento microbiano (MAKAWY; EL-SAYD, 2010).

Outro aspecto que deve ser mencionado é a faixa de valores de atividade de água. Um produto alimentício com a_w inferior a 0,60 é bastante estável a reações microbiológicas, reações de oxidação, e reações de escurecimento. Quanto maior o valor de a_w do produto (classificada entre 0 e 1, em que 1 representa a água pura), maior a velocidade dessas reações, ou seja, maior o risco de deterioração dos alimentos (BARBOSA-CÁNOVAS; FERNÁNDEZ-MOLINA; ALZAMORA, 2003). Um produto desidratado se torna instável e com vida útil reduzida quando a a_w está na faixa de 0,60 a 0,85 (LABUZA; ALTUNAKAR, 2007).

3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para a observação e a caracterização microestrutural de materiais sólidos através de imagens tridimensionais da amostra. Esta técnica pode fornecer informações sobre morfologia, características de elementos químicos em uma amostra sólida e distribuição de tamanhos de partícula. A MEV consiste fundamentalmente em uma coluna óptico-eletrônica de uma unidade de varredura da câmera de amostra do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem (EINFALT; PLANINŠEK; HROVAT, 2013).

Neste tipo de microscópio, os elétrons são acelerados por meio de duas ou três lentes eletromagnéticas por tensões que variam de 1 a 40 kV. Essas lentes atingem um feixe de elétrons, bastante colimado (50 a 200 Å de diâmetro) na superfície da amostra. Bobinas de varredura pressionam o feixe a varrer a superfície da amostra. A corrente que passa pela bobina de varredura, sincronizada com as correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos, formam uma aumentada imagem similar. Os microscópios ópticos convencionais apresentam um aumento máximo de 2000 vezes, acima deste valor, pequenos detalhes são imperceptíveis (RIOS; PADILHA, 2007).

3.5 PROCESSO DE SECAGEM POR LIOFILIZAÇÃO

A secagem por liofilização foi descrita primeiramente em 1911, e foi aplicada na secagem de vírus. Atualmente é utilizada para secagem de materiais que são sensíveis ao calor como, por exemplo, biofármacos, materiais biológicos e alimentos (TERRONI et al., 2011). Esse método foi criado para evitar as perdas de compostos responsáveis pelos aromas nos alimentos, uma vez que estes são muito sensíveis aos processamentos que utilizam temperaturas elevadas, como a secagem convencional (VIEIRA; NICOLETI; TELIS, 2012).

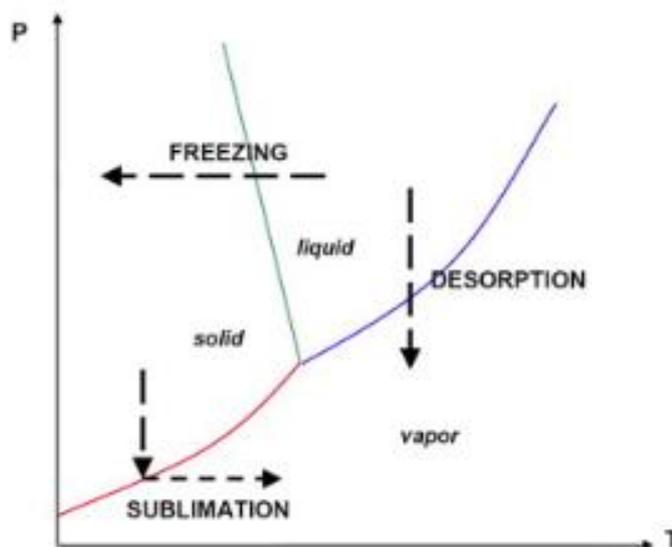
Segundo Shofian et al. (2011), a liofilização é uma das tecnologias mais apropriadas para soluções líquidas e preserva a qualidade do produto seco em relação à sabor, textura e valor nutricional, ocorre em condições especiais de pressão e temperatura. É adequada para a secagem de alimentos que contenham quantidades consideráveis de antioxidantes e nutrientes que são sensíveis ao calor. É um método que estabiliza produtos, com a diminuição da atividade de água, impedindo assim a proliferação de micro-organismos, reduzindo a taxa de oxidação lipídica e aumentando a vida útil dos produtos (MARQUES; PRADO; FREIRE, 2009; LÓPEZ-QUIROGA; ANTELO; ALONSO, 2012).

A liofilização divide-se em três estágios: congelamento, sublimação e dessorção. Durante o congelamento, a amostra é resfriada até a formação dos cristais de gelo. Essa etapa é caracterizada pelo decréscimo rápido de temperatura da amostra até atingir valores inferiores ao do ponto triplo da água (0,01 °C). Essa é a etapa crítica do processo, pois estabelece a cinética de formação de gelo e crescimento dos cristais, as quais afetam a qualidade final do produto liofilizado (SONG et al., 2002; TRELEA et al., 2007).

A sublimação ou secagem primária ocorre sob condições de pressão (vácuo) sempre abaixo do ponto triplo da água (0,01 °C) com o intuito de forçar a passagem dos cristais de gelo (estado sólido) ao estado gasoso (vapor). Esta mudança de estado possibilita que a amostra perca umidade sem causar danos a sua estrutura celular, mantendo suas características nutricionais e biológicas (CARDOSO; RUBENSAM, 2011). Esta é a etapa mais extensa, devido à formação estrutural de poros interligados, o que favorece a reconstituição eficiente do produto liofilizado (LÓPEZ-QUIROGA; ANTELO; ALONSO, 2012).

Por fim, acontece a dessorção ou secagem secundária, a qual é definida pela retirada da água ainda ligada à estrutura porosa da amostra, uma vez que após a secagem primária, a amostra ainda contém aproximadamente 15-20% de água não congelada (KASPER; FRIESS, 2011). A Figura 1 apresenta os estágios da liofilização.

Figura 1 – Etapas do processo de liofilização



Fonte: López-Quiroga; Antelo; Alonso (2012).

Apesar do processo de liofilização caracterizar-se como um processo demorado, ele apresenta a vantagem de evitar a aderência do produto em equipamentos de secagem, como ocorre nos processos que envolvem calor (SANTO et al., 2013). Por outro lado, os produtos liofilizados tendem a ser mais porosos, podendo hidratar mais facilmente quando expostos a um ambiente úmido, característica esta muitas vezes indesejada (OCHOA-MARTÍNEZ et al., 2012).

Dessa maneira, após o processo de liofilização, pode-se obter um produto altamente sensível à umidade. Uma das maneiras de identificar o comportamento higroscópico de alimentos em pó é através de suas isotermas de sorção (ALEXANDRE; FIGUEIRÊDO; QUEIROZ, 2007).

3.6 ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ALIMENTOS

As isotermas de sorção são próprias da matriz alimentar individual e permitem determinar o tempo de secagem. A partir delas, é possível classificar os materiais por ordem de higroscopicidade, tipo de embalagem, vida útil do produto e intensidade das conexões de água (MOUSSAOUI et al., 2019).

A sorção de umidade de um alimento é influenciada pela área superficial e pela estabilidade física, como porosidade e microestrutura (CHOUDHURY; SAHU; SHARMA, 2011). Além do mais, as curvas de sorção dependem da higroscopicidade do produto, da

natureza das ligações de moléculas de água, da matriz sólida do produto, bem como da maneira pela qual o equilíbrio é alcançado (MOUSSAOUI et al., 2019).

As isotermas de sorção expressam a relação entre o conteúdo total de umidade e a atividade de água do alimento à temperatura constante, podem ser expressas por meio de gráficos e obtidas de duas maneiras: isotermas de adsorção e isotermas de dessorção. As isotermas de adsorção, apresentadas neste estudo, são obtidas do material totalmente seco. Já as isotermas de dessorção são obtidas no material quando este está totalmente úmido (ANDRADE; LEMUS; PÉREZ, 2011; BETIOL, 2016). As isotermas podem ser determinadas experimentalmente por meio de três diferentes técnicas de medição: higrométricas, gravimétricas ou manométricas (ANDRADE; LEMUS; PÉREZ, 2011).

Nos métodos higrométricos, é medida a umidade relativa do equilíbrio de uma amostra com determinado teor de umidade. Nos métodos gravimétricos, o peso da amostra é medido com auxílio de uma balança. Nos métodos manométricos, é realizada a medida do vapor de água no espaço do vapor que circunda os alimentos (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2002).

A técnica gravimétrica é o método mais utilizado para determinar as isotermas de adsorção de umidade dos alimentos, sendo bastante usada na indústria e em pesquisas científicas. É uma técnica muito comum devido à facilidade e segurança no manuseio e pela facilidade de se manter a umidade relativa constante (ALMEIDA; CALÇADA; MASSARANI, 2002). Essa técnica abrange o uso de soluções de sal saturado ou de soluções de ácido sulfúrico em diferentes concentrações para manter um ambiente controlado de umidade dentro de um frasco fechado à temperatura constante. Nesses frascos, as amostras do alimento são armazenadas até que o conteúdo de umidade dos alimentos alcance o equilíbrio termodinâmico com a atmosfera circundante. Esse método tem baixo custo e é muito fácil de ser implementado, mas por outro lado, o equilíbrio da umidade para a determinação das isotermas de sorção pode levar bastante tempo (em alguns casos, meses) para ser atingido (STAUDT et al., 2013).

Diversos estudos foram realizados sobre a isoterma de sorção de frutas, farinhas, várias ervas e plantas medicinais/aromáticas (BENNACEUR et al., 2012). Embora tenham sido encontrados estudos envolvendo isotermas de adsorção do açúcar mascavo, não foram observados trabalhos que utilizassem caldo de cana liofilizado como objeto de estudo. Na Tabela 1, é possível observar alguns estudos sobre isotermas de adsorção em diferentes alimentos.

Tabela 1 – Alguns estudos realizados sobre isoterma de adsorção em alimentos

Isotermas de adsorção em alimentos	Referência
Arroz da Malásia seco com casca	Mousa et al., 2014
Polpa de manga liofilizada	Oliveira, Afonso e Costa, 2011
Polpa de acerola liofilizada	Ribeiro, Costa e Afonso, 2016
Semente de linhaça moída	Singh e Kumari, 2014
Frutos silvestres de erveiteiro liofilizados	Aksil et al., 2019
Farinha de mandioca secas e d'água	Chiste et al., 2015
Polpa de tamarindo obtida por <i>spray-dryer</i>	Muzaffar e Kumar, 2016
Polpa de goiaba obtida por <i>spray-dryer</i>	Santos et al., 2014
Polpa de maracujá em pó	Pedro, Telis-Romero e Telis, 2010
Polpa de graviola obtida por <i>spray-dryer</i>	Cavalcante et al., 2018
Açúcar mascavo	Polamarasetty, Das e Das, 2010
Açúcar mascavo em pó e açúcar mascavo sólido	Verma et al., 2019
Banana liofilizada	Johnson e Brennan, 2000
Mamão desidratado osmoticamente	Jain et al., 2010
Polpa de cajá liofilizado	Oliveira, Costa e Afonso, 2014
Sapoti liofilizado	Oliveira, Afonso e Costa, 2011
Açúcar mascavo	Verma, Shah e Mahajani, 2019
Polpa de abacaxi seco a vácuo	Gabas et al., 2007
Beterraba, abóbora e cenoura, obtidas na forma de pó usando um secador de jorro	Costa, Medeiros e Mata, 2003
Pitanga obtida por secagem em camada de espuma	Alexandre, Figueirêdo e Queiroz, 2007
Pó do pedúnculo seco de cajú	Alcântara et al., 2009
Açaí e cupuaçu em pó	Silva, Silva e Pena, 2008
Bagaço de laranja, seco em estufa	Fiorentin et al., 2010
Uvas, damascos, maçãs e batatas, secos em estufa	Kaymak-Ertelin e Gedik, 2004

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

O estudo das isotermas do caldo de cana liofilizado é importante para prever a vida útil e o armazenamento do produto após o processo de secagem por liofilização. Isto porque o principal problema relacionado com o armazenamento de produtos com alto teor de açúcar, como o caldo de cana liofilizado, é a presença de açúcares invertidos e sais minerais que, por serem muito higroscópicos, absorvem a umidade o que termina por levar à deterioração do produto (MANDAL et al., 2006; SALEH, 2018).

3.7 MODELOS MATEMÁTICOS USADOS PARA AJUSTES DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO

Modelos matemáticos são ferramentas empregadas para analisar e descrever as propriedades de sorção dos alimentos (OLIVEIRA; COSTA; AFONSO, 2014). Como a isoterma de sorção depende principalmente da interação dos diferentes constituintes do

alimento com a água em condições de equilíbrio termodinâmico, não há uma equação geral que reproduz todas as isotermas dos alimentos. Em geral, os modelos matemáticos utilizam dois ou mais parâmetros ajustáveis (OLIVEIRA; COSTA; AFONSO, 2014).

Alguns modelos matemáticos são baseados em uma fundamentação teórica, como os modelos de GAB (BERG, 1981) e BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Outros são modelos empíricos, como os modelos de Halsey, Henderson, Oswin e Smith (HALSEY, 1948, HENDERSON, 1952; OSWIN, 1946; SMITH, 1947).

A Tabela 2 lista alguns estudos que incluíram os modelos matemáticos utilizados no presente estudo para descrever as isotermas de sorção de diferentes alimentos.

Tabela 2 – Alguns estudos realizados sobre modelos matemáticos utilizados para descrever isotermas de sorção de alimentos

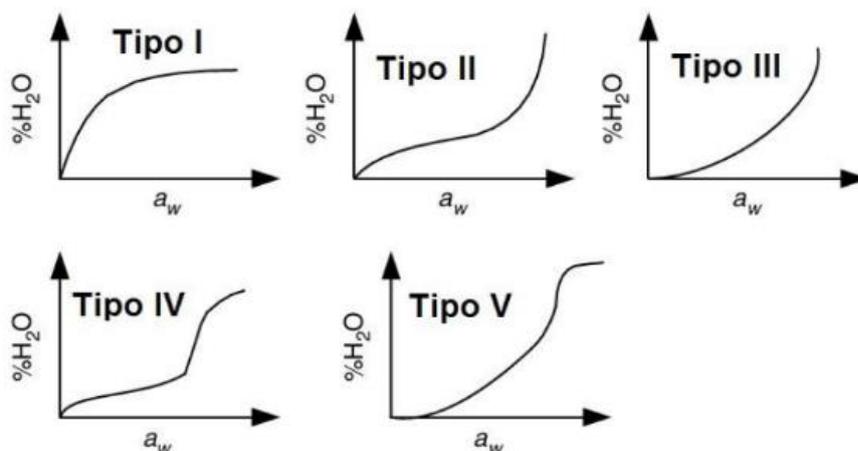
Modelo	Alimentos	Referência
GAB	Abacaxi, pera, maracujá, farinha de milho, pós de clara de ovo banana, manga, noz, inhame, tomate, mistura de morango	Andrade; Lemus; Pérez, 2011; Mosquera; Moraga; Martínez-Navarrete, 2012; Rao; Labuza, 2012
BET	bagas, cogumelo, batata, Sementes de cacau	Bell; Labuza, 2000
Halsey	Frango, milho, farinha de milho, noz-moscada, peixe, tomilho, farinha de trigo	Andrade; Lemus; Pérez, 2011; Iglesias; Chirife, 1976
Henderson	Abacaxi, inhame, maracujá, noz	Andrade; Lemus; Pérez, 2011
Oswin	Mamão chileno, pimentão vermelho	Andrade; Lemus; Pérez, 2011; Vega-Galvez et al., 2008
Smith	Inhame, polpa de tomate seco, polpa de manga, miolo de nozes, mirtilo, amido	Montes et al., 2009; Goula et al., 2008; Da Silva; Gouveia; Almeida, 2002; Smith, 1947; Arslan; Togrul, 2005

Fonte: Adaptado de Saleh, 2018.

Para eleger o modelo de sorção mais adequado, são usados critérios como significado físico do modelo e o grau de ajuste aos dados experimentais (GABAS et al., 2007).

As isotermas de sorção podem ser classificadas em cinco tipos, conforme mostra a Figura 2. As características e origens de cada tipo de isoterma estão apresentadas na Tabela 3.

Figura 2 - Classificação das isotermas de sorção



Fonte: Brunauer et al., 1940.

Tabela 3 – Classificação e características das isotermas

Classificação das isotermas	Característica	Referência
Tipo I	Caracterizadas como isotermas de Langmuir, sendo que a adsorção em monocamada ocorre em sólidos porosos	(BASU; SHIVHARE; MUJUMDAR, 2006)
Tipo II	Utilizadas para explicar o comportamento de sorção de produtos solúveis e têm curvas em forma sigmoideal, geralmente utilizada para produtos em pó, principalmente para alimentos ricos em amido	(AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2002; BASU; SHIVHARE; MUJUMDAR, 2006; BRETT et 2009, ERTUGAY; CERTEL, 2000)
Tipo III	Nomeadas como isotermas Flory-Huggins, são usadas para trabalhar com solventes e plastificantes acima da temperatura de transição vítrea, utilizadas para materiais ricos em carboidratos	(BASU; SHIVHARE; CMUJUMDAR, 2006)

Tabela 3: continuação

Tipo IV	Utilizada para caracterizar sólidos hidrofílicos, para a qual a adsorção continua até que os locais de hidratação máxima estejam ocupados	(BASU; SHIVHARE; MUJUMDAR, 2006)
Tipo V	Demonstram a formação de multicamadas e as características de sorção de espécies mesoporosas, utilizadas em materiais como o carvão vegetal	(BASU; SHIVHARE; MUJUMDAR, 2006)

Fonte: Elaborado pela autora, 2019, adaptado de Basu; Shivhare; Mujumdar, 2006.

3.7.1 Modelo GAB

O modelo da isoterma de Guggenheim, Anderson e de Boer (GAB) (BERG, 1981), conforme apresenta a Equação 1, é caracterizado por sua versatilidade e tem sido usado frequentemente para explicar o comportamento de sorção nos alimentos, como tomate, arroz, amido de batata (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2004). Esse modelo, assim como o modelo de BET, pressupõe a formação de água em monocamada e multicamada (OZTURK; TAKHAR, 2018).

$$X_{eq} = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)} \quad [1]$$

onde: X_{eq} é a umidade de equilíbrio, X_m é o teor de água na monocamada molecular, a_w é a atividade de água, C e K são as constantes de sorção (RIBEIRO; COSTA; AFONSO, 2016).

Esse modelo conta com três parâmetros e representa satisfatoriamente os dados experimentais numa faixa de atividade de água de interesse prático nos alimentos que varia entre 0,10 a 0,90 (MOREIRA et al., 2010). A equação de GAB é sugerida pela European Project COST 90 para descrever as propriedades físicas dos alimentos e é estabelecida como a equação fundamental para caracterizar a sorção de água dos alimentos (LABUZA; KAAANANE; CHEN, 1985; TIMMERMANN; CHIRIFE; IGLESIAS, 2001).

3.7.2 Modelo BET

O modelo da isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), dado pela Equação 2, apresenta três parâmetros ajustáveis e não considera a distribuição das moléculas de água (SHIGEHISA; INOUE; KUMAGAI, 2015). Esse modelo é ideal para explicar a sorção da monocamada e multicamadas de alimentos. Entre os modelos que descrevem a adsorção multicamadas, o modelo BET caracteriza melhor os alimentos desidratados, pois fornece uma estimativa da primeira camada adsorvida na superfície (ZAPATA et al., 2014). Este modelo não é adequado para ajuste de curvas em uma ampla faixa de atividades de água. A equação de BET é usada para avaliar a área de superfície interna de materiais porosos e tem sido apropriada para a definição do teor ótimo de umidade para a estabilidade de secagem e armazenamento de alimentos (AYACHI et al., 2019; SHIGEHISA; INOUE; KUMAGAI, 2015).

$$X_{eq} = \frac{X_m \cdot C \cdot a_w}{(1 - a_w)} \cdot \left[\frac{1 - (n + 1) \cdot (a_w)^n + n \cdot (a_w)^{n+1}}{1 - (1 - C) \cdot a_w - C \cdot (a_w)^{n+1}} \right] \quad [2]$$

onde: X_{eq} é o teor de umidade no equilíbrio, X_m é o conteúdo de água na monocamada, a_w é a atividade de água, C é a constante de BET e n é o número de camadas moleculares (RIBEIRO; COSTA; AFONSO, 2016).

3.7.3 Modelo de Halsey

O modelo de Halsey (1948), conforme a Equação 3, é um modelo empírico, usado para avaliar a adsorção da multicamada a uma distância relativamente grande da superfície. Ele descreve bem o comportamento das isotermas de alimentos que contêm amido em sua composição como, por exemplo, a farinha de milho (ANDRADE; LEMUS; PÉREZ, 2011; AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017).

$$X_{eq} = \left[\frac{-a}{\log(a_w)} \right]^{\frac{1}{b}} \quad [3]$$

onde: X_{eq} é o teor de umidade no equilíbrio, a_w é a atividade de água, e a e b são parâmetros empíricos (RIBEIRO; COSTA; AFONSO, 2016).

3.7.4 Modelo de Henderson

O modelo de Henderson (1952), conforme a Equação 4, apresenta dois parâmetros empíricos, sendo menos empregado que os modelos de BET e GAB. Só em situações muito específicas o modelo ajustava-se para determinar isotermas de sorção em alimentos (BETIOL, 2016). Este modelo foi utilizado para descrever o comportamento de sorção de grãos de cereais, carnes, amido e frutas (CHERIFE; IGLESIAS, 1978).

$$X_{eq} = \left[\frac{-\ln(1 - a_w)}{b} \right]^{\frac{1}{a}} \quad [4]$$

onde: X_{eq} é o teor de umidade no equilíbrio, a_w é a atividade de água, n é o número de camadas moleculares, e a e b são parâmetros empíricos (RIBEIRO; COSTA; AFONSO, 2016).

3.7.5 Modelo de Oswin

O modelo de Oswin (1946), conforme Equação 5, é um modelo empírico e foi elaborado através de dois parâmetros empíricos que são utilizados para solução em séries de potências para curvas sigmóides. O modelo é relativamente fácil de operar sendo válido para determinar a umidade de equilíbrio nas isotermas de sorção de alimentos granulados (farinhas e cereais), carnes e vegetais (BETIOL, 2016).

$$X_{eq} = a \cdot \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^b \quad [5]$$

onde: X_{eq} é o conteúdo de umidade no equilíbrio, a_w é atividade de água e a e b são parâmetros empíricos (RIBEIRO; COSTA; AFONSO, 2016).

3.7.6 Modelo de Smith

O modelo de Smith é conhecido por descrever as isotermas de sorção de biopolímeros como celulose e amido, é um modelo empírico de dois parâmetros que descreve a parte final da curva de isotermas de sorção em biopolímeros de alto peso molecular (SMITH, 1947), conforme a Equação 6. Esta equação fornece bons resultados na faixa de atividades de água de 0,5 até 0,95 (BETIOL, 2016).

$$X_{eq} = a + b \cdot \log(1 - a_w) \quad [6]$$

onde: X_{eq} é o conteúdo de umidade no equilíbrio, a_w é atividade de água, e a e b são constantes do modelo.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Nessa seção estão descritas as metodologias empregadas para o desenvolvimento do estudo.

4.1 OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima do presente estudo foi adquirida numa propriedade rural no município de Nova Erechim - SC e foi conduzida para o Laboratório Planta Piloto de Frutas, Hortaliças e Cereais da Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC de Pinhalzinho - SC, onde foram realizadas a sua limpeza e sanitização. Em seguida, a cana-de-açúcar foi moída em moinho elétrico (Mactron) para extração do caldo. O caldo então foi acondicionado em garrafas de polietileno, as quais foram colocadas em caixas térmicas e levadas para o Laboratório de Química Geral da UDESC de Pinhalzinho - SC. Neste local, o caldo de cana foi filtrado com peneiras de aproximadamente 32 Mesh previamente limpas, o caldo de cana *in natura* foi congelado até -86 °C em ultrafreezer (marca Indrel, linha IULT) e, finalmente, o caldo de cana em pó foi obtido através do processo de liofilização.

4.2 PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO DO CALDO DE CANA

Para obtenção do caldo de cana em pó, as amostras do caldo de cana *in natura* (50 ml) foram colocadas em recipientes de vidro próprios do liofilizador, e foram previamente congeladas até -86 °C em ultrafreezer durante 60 minutos. Em seguida, as amostras foram desidratadas em liofilizador (marca ilShin, modelo TFD 5503), durante 28 horas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO CALDO DE CANA *IN NATURA* E DO CALDO DE CANA LIOFILIZADO

As amostras do caldo de cana *in natura* e em pó foram analisadas quanto aos parâmetros de umidade (U), cinzas (CZ), acidez total titulável (ATT), sólidos solúveis totais (SST), pH, atividade de água (a_w), cor (C), índice de solubilidade em água (ISA), o qual foi determinado no caldo de cana em pó, minerais (M): cálcio, ferro, potássio, magnésio, cobre, níquel, chumbo e cádmio. As análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos por meio de média e desvio-padrão.

4.3.1 Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado de acordo com a AOAC (2016). As amostras do pó (5 g) e do caldo de cana *in natura* (5 mL), foram colocadas em cápsula de porcelana (previamente dessecadas e pesadas) e colocadas em estufa a 105° C. Em seguida, foram resfriadas em dessecador e pesadas. Este processo foi repetido até obter massa constante, em torno de 17 horas. Os resultados foram expressos em porcentagem de umidade.

4.3.2 Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a AOAC (2016). As amostras (5 g pó e 5 mL do caldo) foram colocadas em cadinhos de porcelana e carbonizadas em temperaturas baixas e colocadas em mufla a 550° C por 10 horas. Os resultados foram expressos em porcentagem de cinzas.

4.3.3 Acidez Total Titulável

A acidez total titulável foi determinada de acordo com a AOAC (2016). As amostras foram pesadas (10 mL da amostra do pó reconstituído e 10 mL do caldo). Subsequentemente, adicionou-se 3 gotas da solução de fenolftaleína, e a titulação procedeu-se com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M na bureta, sob constante agitação, até a viragem da cor para coloração rósea. Os resultados foram expressos em porcentagem de ácido cítrico.

4.3.4 Sólidos Solúveis Totais

O teor de sólidos solúveis foi obtido utilizando-se refratômetro digital modelo Stanley RFM732, com leitura direta e calibrado com água destilada mantida à temperatura de 20° C, e expressa em °Brix. Para análise do pó realizou-se diluição 1:10 (pó: água destilada). As gotas das amostras foram colocadas sobre o prisma do aparelho e foi feita a leitura, conforme a metodologia proposta pela AOAC (2005).

4.3.5 pH

As determinações do pH foram realizadas utilizando pHmetro, mPA210, previamente

calibrado com soluções tampão de pH 4 e 7. Para análise do pó realizou-se diluição 1:10 (pó: água destilada), de acordo com a metodologia da AOAC (2005).

4.3.6 Atividade de água

A atividade de água das amostras foi determinada por meio de equipamento marca Pre Water Activity Analyzer, em temperatura ambiente de 20° C.

4.3.7 Análise de cor instrumental

Para determinação da cor das amostras utilizou-se colorímetro portátil (CR-400) de acordo com a escala L* a* b*, recomendada pela Commission International de L'Eclairage (CIE). Nesta escala, o valor de L* varia de 0 a 100, sendo 100 para branco e 0 para preto, o parâmetro a* indica variação da cor vermelha e verde, valores positivos indicam vermelho e valores negativos correspondem à cor verde e o parâmetro b* indica a variação de cor entre as tonalidades amarela e azul, onde valores positivos representam valores amarelados e valores negativos indicam azul (VERMA; SHAH; MAHAJANI, 2019).

4.3.8 Índice de solubilidade em água (ISA)

A solubilidade do caldo de cana em pó foi determinada conforme o método de Canocha et al. (2005) com algumas modificações. Em 100 mL de água destilada, foi adicionado 1 g da amostra, a qual foi homogeneizada. Em seguida, essa solução foi colocada em tubos falcon e centrifugada. Uma alíquota de 20 mL do sobrenadante foi colocada em cadinhos e submetida à secagem em estufa a vácuo, à temperatura de 70° C por 6 horas. A porcentagem de solubilidade foi calculada conforme Equação 7.

$$\% \text{ Solubilidade} = \left[\frac{(M_{ps} - M_{pf}) \cdot (10 + M_p)}{(M_{pa} - M_{pf}) \cdot M_p} \right] \cdot 100 \quad [7]$$

Onde: Mp: Massa do caldo de cana liofilizado, Mpf: Massa do cadinho, Mpa: Massa do cadinho com a amostra, Mps: Massa do cadinho com a amostra após a secagem.

4.4 DETERMINAÇÃO DE MINERAIS DO CALDO DE CANA *IN NATURA* E DO CALDO DE CANA EM PÓ

Para a quantificação dos metais cálcio, ferro, potássio, magnésio, cobre, níquel, chumbo e cádmio foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica em chama modelo Analytik Jena ContrAA 700, de acordo com AOAC (2016).

Alíquotas de 5 mL do caldo de cana *in natura* foram colocadas em estufa a 105° C por 12 h. Subsequentemente, as amostras do caldo de cana *in natura* e do caldo de cana em pó (1 g), foram carbonizadas durante 2 horas na chapa aquecedora, seguida de calcinação em mufla (550 °C) até que apresentassem coloração cinza claro. Em seguida, foram resfriadas em dessecador e então adicionado 10 ml da solução aquosa de 50% de HCl. As amostras foram filtradas com papel de filtro quantitativo em balão volumétrico (50 ml) e o volume foi completado com água ultrapura. Foram realizadas diluições para os metais: cálcio, ferro e magnésio.

Por fim, as amostras foram levadas para a leitura em absorção atômica, sendo que essa parte do experimento foi realizada no Laboratório de Nutrição Animal da UDESC de Chapecó - SC.

4.5 AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

A determinação dos compostos fenólicos (CF) do caldo de cana em *in natura* e em pó, foi realizada utilizando espectrofotômetro de acordo com a metodologia de Folin-Ciocalteu, utilizando ácido gálico como padrão (SINGLETON; ORTHOFER; LAMUELA-RAVENTÓS, 1999). Uma alíquota de 0,5 mL dos extratos foi transferida para um tubo de ensaio e foi adicionado 2,5 mL do reagente Folin-Ciocalteu, o qual foi diluído em água destilada na proporção de 1:10 (v/v). A mistura foi então agitada e deixada em repouso por 5 minutos. Após, foram adicionados 2 mL de carbonato de sódio 7,5% (m/v), e os tubos foram agitados novamente. Em seguida, os tubos foram deixados em repouso por duas horas no escuro, para que ocorresse a reação com formação do complexo de cor azulada. O “branco” foi preparado apenas com o etanol e todos os reagentes, mas sem a presença do extrato. A absorbância foi medida a 760 nm em espectrofotômetro, e o resultado expresso em miligramas equivalentes de ácido gálico (EAG) por grama de amostra. A tabela 4 representa a curva analítica utilizada para a determinação do teor de compostos fenólicos.

Tabela 4 – Curva analítica utilizada para determinação dos compostos fenólicos

Método	Equação	R²
CF	$Y=0,0101x + 0,0357$	0,9979

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A avaliação da microestrutura das partículas do caldo de cana em pó aplicado ao caldo de cana obtido pelo processo de liofilização durante 28 horas e ao caldo de cana obtido após o processo de secagem em estufa a 105° C, durante 17 horas (AOAC, 2016), foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) de emissão de campo (FEG) (JSM6701F, JEOL, Brasil). Esse experimento foi conduzido no Laboratório de Microscopia Eletrônica da UDESC de Joinville - SC. As imagens foram capturadas com zoom entre 200 e 500x.

4.7 DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO CALDO DE CANA EM PÓ

A metodologia seguida para obtenção das isotermas de adsorção do caldo de cana liofilizado foi baseada nos seguintes trabalhos: CAVALCANTE et al. (2018); MOREIRA et al. (2013); OLIVEIRA, AFONSO e COSTA (2011), RIBEIRO, COSTA e AFONSO (2016); SPIESS; WOLF (1987).

Para a determinação das isotermas de adsorção do pó do caldo de cana-de-açúcar foi empregado método estatístico gravimétrico. Foram pesados 1 g do pó, em triplicata em placas de petri. Em seguida, as amostras foram colocadas em seis recipientes de vidro hermeticamente fechados com dimensões: 14 x 14 x 6 cm. No interior dos recipientes havia um suporte e cada frasco possuía diferentes soluções salinas saturadas: acetato de potássio (CH₃COOK) 21%, carbonato de potássio (K₂CO₃) 44%, brometo de sódio (NaBr) 58%, cloreto de estanho II (SnCl₂) 76%, cloreto de potássio (KCl) 84%, cloreto de bário (BaCl₂) 90%, com a finalidade de estabelecer o ambiente interno com valores fixos de umidade relativa (SPIESS; WOLF, 1987), conforme mostra a Tabela 5. Foram utilizadas para a determinação das isotermas as temperaturas de 20 °C, 25 °C, 30 °C. O preparo das amostras e das soluções saturadas dos sais foi realizado no Laboratório de Morfofisiologia Vegetal da UDESC de Chapecó - SC, o experimento foi realizado nas dependências do Senai em

Chapecó - SC.

Tabela 5 – Soluções saturadas de sais, conforme recomendado por Spiess e Wolf (1987)

Sal	Umidade Relativa	Quantidade	
	(%)	Sal (g)	Água (ml)
CH ₃ COOK	21%	50,0	16,25
K ₂ CO ₃	44%	50,0	22,50
NaBr	58%	50,0	20,00
SnCl ₂	76%	50,0	12,50
KCl	84%	50,0	20,00
BaCl ₂	90%	62,5	17,50

Fonte: Elaborado pela autora, adaptado de Ditchfield, 2000.

Na Tabela 6 são apresentados os valores de a_w das soluções salinas utilizadas para cada umidade relativa, correspondente às temperaturas de 20 °C, 25 °C e 30 °C, respectivamente.

Tabela 6 – Atividade de água da solução salina de cada percentual de umidade relativa para as diferentes concentrações de sais e temperaturas utilizadas

Sal	Umidade relativa	a_w da solução salina
Temperatura 20 °C		
CH ₃ COOK	21%	0,190
K ₂ CO ₃	44%	0,413
NaBr	58%	0,578
SnCl ₂	76%	0,767
KCl	84%	0,830
BaCl ₂	90%	0,920
Temperatura 25 °C		
CH ₃ COOK	21%	0,195
K ₂ CO ₃	44%	0,402
NaBr	58%	0,541
SnCl ₂	76%	0,781
KCl	84%	0,800

Tabela 6: continuação

BaCl ₂	90%	0,873
Temperatura 30 °C		
CH ₃ COOK	21%	0,195
K ₂ CO ₃	44%	0,410
NaBr	58%	0,540
SnCl ₂	76%	0,761
KCl	84%	0,800
BaCl ₂	90%	0,870

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Os frascos foram colocados em uma câmara com temperatura controlada (estufa BOD, da marca CIENLAB). As amostras foram pesadas em balança analítica, em intervalos de 24 horas até a obtenção do equilíbrio, ou seja, até atingirem massa constante (variação inferior a 0,1%). Quando atingido o equilíbrio foi determinada a a_w de cada amostra, com um medidor de atividade de água portátil modelo Aqualab 4TEV.

Após, as amostras foram levadas à estufa de secagem com temperatura de 70 °C, para estabelecer o teor de umidade em equilíbrio final a partir da massa registrada na condição de equilíbrio. Para construir as isotermas de adsorção, foram utilizados os valores obtidos para o teor de água em equilíbrio, as atividades da água e as temperaturas (CANO-HIGUITA et al., 2015).

Na sequência, a umidade de equilíbrio (X_{eq}) foi calculada pela diferença entre a massa que a amostra apresentou no equilíbrio e sua massa seca, conforme a Equação 8.

$$X_{eq} = \frac{m_0 - m_s}{m_s} \quad [8]$$

onde: X_{eq} - umidade de equilíbrio, g H₂O g⁻¹ do pó liofilizado, m_0 - massa da amostra no equilíbrio (g), m_s - massa da amostra seca (g).

Para o ajuste matemático dos dados experimentais para obtenção das isotermas de adsorção, conforme já mencionado, foram utilizados os modelos matemáticos apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Modelos matemáticos utilizados para o ajuste das isotermas de adsorção do caldo de cana liofilizado

Modelos	Equações
GAB	$X_{eq} = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)}$
BET	$X_{eq} = \frac{X_m \cdot C \cdot a_w}{(1 - a_w)} \cdot \left[\frac{1 - (n + 1) \cdot (a_w)^n + n \cdot (a_w)^{n+1}}{1 - (1 - C) \cdot a_w - C \cdot (a_w)^{n+1}} \right]$
Halsey	$X_{eq} = \left[\frac{-a}{\log(a_w)} \right]^{\frac{1}{b}}$
Henderson	$X_{eq} = \left[\frac{-\ln(1 - a_w)}{b} \right]^{\frac{1}{a}}$
Oswin	$X_{eq} = a \cdot \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^b$
Smith	$X_{eq} = a + b \cdot \log(1 - a_w)$

Onde: X_{eq} - umidade de equilíbrio; X_m - conteúdo de água na monocamada molecular; a_w - atividade de água; n - número de camadas moleculares; c , k - Constantes de sorção; a , b - Parâmetros de ajuste.
Fonte: Costa; Afonso, 2014 e Âcantara et al., 2009.

Para a comparação dos modelos e determinação do melhor ajuste das isotermas de adsorção foram utilizados os seguintes índices estatísticos: coeficiente de determinação (R^2 , Equação 9), erro percentual médio (E%, Equação 10), a raiz do erro quadrático médio (RMSE, Equação 11), o erro absoluto médio (MAE, Equação 12), o critério de informação de Akaike (AIC, Equação 13), o critério de informação Bayesiano (BIC, Equação 14).

$$R^2 = \sum_i \frac{(y_{pred} - \bar{y})^2}{(y_{exp} - \bar{y})^2} \quad [9]$$

$$E\% = \frac{100}{n} \sum \left| \frac{y_{pred} - y_{exp}}{y_{exp}} \right| \quad [10]$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (y_{exp} - y_{pred})^2}{n - p}} \quad [11]$$

$$MAE = \frac{1}{n} \sum |y_{pred} - y_{exp}| \quad [12]$$

$$\text{AIC} = -2 \log(L_p) + 2[(p + 1) + 1] \quad [13]$$

$$\text{BIC} = -2 \log(L_p) + [(p + 1) + 1] \log(n) \quad [14]$$

onde: n é o número de pontos experimentais, p é o número de parâmetros do modelo, y são os valores da variável de resposta, \bar{y} representa a média aritmética de todos os valores de y , y_{exp} são os valores obtidos nos experimentos, y_{pred} são os valores preditos pelo modelo, L_p é o logaritmo do máximo da função de verossimilhança do modelo.

Para um ajuste adequado, foram considerados os valores de p ($p < 0,05$) para cada parâmetro, e a qualidade dos ajustes dos modelos matemáticos foi obtida pelos índices estatísticos, levando-se em consideração os menores valores para os critérios RMSE, MAE, AIC e BIC (DEMIR et al., 2004; GOYAL et al., 2006).

4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados das análises foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ($p < 0,05$). As análises estatísticas e os ajustes das isotermas foram realizados no software R v. 3.4.3 (R CORE TEAM, 2013).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir estão apresentados os resultados e a discussão decorrentes do presente estudo.

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO CALDO DE CANA *IN NATURA* E DO PÓ DE CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Os resultados da caracterização físico-química do caldo de cana *in natura* e do pó de caldo de cana-de-açúcar obtidos por liofilização são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados da caracterização físico-química do caldo de cana *in natura* e do liofilizado

Análises físico-químicas	Caldo de cana <i>in natura</i>	Caldo de cana liofilizado
Umidade (%)	84,23 ± 0,08 ^a	6,06 ± 0,26 ^b
Cinzas (%)	0,46 ± 0,26 ^b	2,78 ± 0,01 ^a
Acidez Total Titulável (% ácido cítrico)	0,29 ± 0,06 ^b	0,96 ± 0,05 ^a
Sólidos solúveis totais (°Brix)	19,5 ± 0,05 ^a	9,9 ± 0,00 ^b
pH	5,26 ± 0,01 ^a	5,28 ± 0,02 ^a
Atividade água	0,980 ± 0,00 ^a	0,352 ± 0,00 ^b
Cor		
L*	12,1 ± 0,02 ^b	59,46 ± 0,18 ^a
a*	-2,56 ± 0,08 ^b	-1,44 ± 0,04 ^a
b*	8,05 ± 0,05 ^b	25,22 ± 0,10 ^a
Solubilidade	-	100%

*Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças estatísticas significativas ($p < 0,05$) entre as amostras.
Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Na Tabela 8 é possível observar que as amostras apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) para o teor de umidade. O teor de umidade do caldo da cana *in natura* (84,23%) foi elevado. Oliveira (2007) em seu estudo obteve 81% de umidade para caldo de cana *in natura*. Este valor está dentro da faixa proposta por Franco e Landgraf (2005) que afirmam que uma faixa de 74 a 91% de umidade é normal para a maioria dos produtos de origem vegetal. Por outro lado, Guerra e Mujica (2010) e Zhang et al. (2007), corroboram que um alimento com elevado teor de umidade, favorece a deterioração microbiana e reações de degradação bioquímica diminuem a vida de prateleira dos produtos. Portanto, é necessário aplicar um método de secagem ou desidratação para reduzir a quantidade de água presente no produto *in*

natura, pois alimentos secos podem ser armazenados por um período longo de armazenamento (QIU et al., 2019). Além do mais, o teor de umidade de um produto desidratado apresenta considerável função na determinação da qualidade, viscosidade, fluidez e estabilidade durante o armazenamento (SANTHALAKSHMY et al., 2015).

O caldo de cana em pó apresentou teor de umidade (6,06%) que está de acordo com os padrões da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que estabelece o teor máximo de umidade para produtos de origem vegetal secos ou desidratados de 12,0% (BRASIL, 2005a).

A análise do teor de umidade do caldo de cana em pó (6,06%) mostra que houve um decréscimo de 92,7% no peso inicial da amostra após o processo de liofilização, o que comprova o grande teor de água em sua composição (DUARTE, 2018). Moreira et al. (2013) obtiveram resultado próximo para a manga liofilizada com decréscimo de 96,32% no teor de umidade após o processo de desidratação.

Em relação ao teor de cinzas, os resultados mostraram diferença significativa ($p < 0,05$) entre o teor do caldo de cana *in natura* e o caldo de cana em pó com um valor de 504,35% superior para o caldo de cana em pó. Oliveira (2007) encontrou 0,41% de cinzas no caldo de cana *in natura*.

A acidez total titulável é uma análise que contribui para determinar a qualidade e maturação da matéria-prima, principalmente quando realizada em produtos de origem vegetal (MARQUES; ARRUDA; SILVA, 2016). Os resultados da acidez titulável apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre o caldo de cana *in natura* e o liofilizado. O caldo de cana liofilizado apresentou ATT maior, aumento de $\pm 231,03\%$, em comparação com o caldo de cana *in natura*, trata-se de um fator desfavorável ao crescimento microbiano (OLIVEIRA; AFONSO; COSTA, 2011). Moreira et al. (2013) quando estudaram a acidez da polpa da manga *in natura* e da polpa liofilizada, encontraram também aumento no teor após o processo de liofilização. Esses autores mencionam ainda que o maior teor de acidez do pó é devido à concentração dos ácidos orgânicos durante o processo de secagem, a mesma característica foi observada no estudo de Cavalcante et al. (2018) quando o teor de acidez do pó de cajá liofilizada, foi superior ao da polpa *in natura*.

Os sólidos solúveis são responsáveis pelo sabor, sendo os mais importantes os açúcares e os ácidos orgânicos. Eles são também um considerável parâmetro de qualidade na elaboração de bebidas e condimentos (SEGUÍ et al., 2015). O teor de sólidos solúveis totais das amostras *in natura* e liofilizada diferiu significativamente ($p < 0,05$). No presente estudo, o teor de SST no caldo de cana *in natura* (19,5 °Brix) foi superior ao caldo de cana em pó (9,9

°Brix). O SST no caldo de cana *in natura* está de acordo com os padrões estabelecidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), que determina que o valor mínimo de SST seja de 14 °Brix a 20 °C (BRASIL, 2018). De acordo com Brieger (1968) valor de Brix acima de 18 indica que ocorreu uma maturação adequada da cana-de-açúcar. Chitarra e Chitarra (2005) mencionam que o teor de açúcares geralmente constitui cerca de 85% do teor de sólidos solúveis, assim, sucos *in natura* com teores de SST elevados são preferidos pelos consumidores (NASCIMENTO; CARDOSO; COCAZZA, 2014). Lee et al. (2018) estudaram as propriedades físico-químicas, nutricionais de alguns açúcares comerciais refinados e não refinados e encontraram um valor de 9,93 °Brix para o açúcar não refinado, valor semelhante ao encontrado neste estudo, para o caldo de cana liofilizado, mesmo que em ambos os trabalhos os métodos de extração das amostras foram diferentes.

O manuseio no campo e o estado de maturação da cana-de-açúcar afetam o pH dos sucos de frutas e vegetais (MENDIETA et al., 2016). O pH é um parâmetro que auxilia a avaliação da acidez titulável e o estado de conservação de um produto alimentício, é também um parâmetro importante na limitação dos tipos de micro-organismos capazes de se desenvolver (QUEIROZ; ABREU; OLIVEIRA, 2012). O teor de pH das duas amostras não apresentou diferença significativa ($p < 0,05$), os níveis variaram de 5,26 a 5,28. Os alimentos são classificados em função de seu pH, pode-se afirmar então, que as amostras do caldo de cana *in natura* (5,26) e caldo liofilizado (5,28) são poucas ácidas ($pH > 4,5$) (GAVA; SILVA; FRIAS, 2008).

O caldo de cana *in natura* apresentou a_w de 0,980 e o caldo de cana liofilizado a_w de 0,352, caracterizando diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$). Theodorovski et al. (2014) obtiveram 1,00 de atividade de água no caldo de cana *in natura* (valor da a_w da água pura) e 0,260 para o caldo de cana liofilizado. Como a a_w do caldo de cana-de-açúcar *in natura* é mais elevada, sua vida útil é mais curta, pois pode ocorrer deterioração microbiana e oxidativa (GÓMEZ-NARVÁEZ et al., 2019). Kha, Nguyen e Roach (2010) destacam que o crescimento microbiano em alimentos é evitado quando a atividade da água é menor que 0,6, ou seja, a deterioração do pó, provocada por microrganismos e reações bioquímicas, pode ser prevenida em a_w inferior a 0,6 (TANG; YANG, 2004). Portanto, percebe-se que no presente estudo o caldo de cana em pó apresentou a_w de 0,352, apresentando um decréscimo de 66,83% no valor da a_w do caldo para o pó da cana-de-açúcar, evidenciando que o processo de liofilização foi eficiente no tocante à remoção da água livre da amostra, e que o produto obtido é microbiologicamente estável.

A cor das amostras mostrou um aumento significativo na luminosidade, apresentando diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$). O caldo *in natura* e o pó apresentaram valores de 12,1 e 59,46, respectivamente (aumento de 391,40%). O valor de L^* foi superior para o pó, apresentando coloração mais clara. Um aumento na luminosidade do caldo de cana para o pó liofilizado foi observado no estudo de Theodorovski et al. (2014), sendo que os valores encontrados por esses autores foram iguais a 16,85 para o caldo de cana *in natura* e 83,03 para o caldo de cana liofilizado. No entanto, os valores de L^* obtidos por Asikin et al. (2016) e por Lee et al. (2018), para açúcar mascavo (26,26 – 35,61) foram muito inferiores, ou seja, as amostras apresentaram colocação mais escura, em comparação com o resultado obtido no pó liofilizado de cana-de-açúcar do presente estudo, possivelmente devido aos diferentes métodos utilizados para obtenção dos produtos. Asikin et al. (2016) afirmaram que a formação de compostos de pigmentos de cor escura é ocasionada pelo aumento da temperatura utilizada durante o processo de obtenção do açúcar mascavo.

O parâmetro a^* diferiu estatisticamente entre as amostras ($p < 0,05$). Nas duas amostras analisadas foram observados valores negativos para o parâmetro a^* , indicando que não houve tonalidade da cor vermelha nas amostras analisadas. A amostra do caldo de cana liofilizado apresentou acréscimo de 43,75% em relação à amostra *in natura*. Além disso, os sucos de cana-de-açúcar apresentam uma aparência turva e uma coloração que varia da cor parda a verde escura, essa tonalidade é devido parcialmente aos compostos fenólicos presentes (DUARTE-ALMEIDA et al., 2007).

Também foi observada uma diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$) para o parâmetro b^* . O caldo de cana para o pó mostrou aumento de 213,29%, evidenciando que o pó possui coloração mais amarelada em comparação com o caldo de cana *in natura*, após o processo de liofilização.

Apesar da combinação dos parâmetros L^* , a^* e b^* ser importante na análise da cor de um produto, para o pó liofilizado o parâmetro b^* é um dos mais significativos a ser utilizado para verificar as diferenças de cor resultantes após os processos de secagem (CAPARINO et al., 2012).

A solubilidade é um dos atributos de qualidade observada pelos consumidores em produtos desidratados. É também o critério mais confiável para avaliar o comportamento do pó quando dissolvido em água, além de estar relacionada com a estabilidade da mistura a qual tem a capacidade de manter-se em mistura homogênea com a água (CAPARINO et al., 2012). Segundo Mishra, Mishra e Mahanta (2014), a solubilidade dos pós é afetada pelo tipo de processo de secagem utilizado, mas não pela temperatura de processo, e que possivelmente

está relacionada ao processo de congelamento e à aplicação de vácuo, os quais geram produtos amorfos altamente solúveis. A solubilidade de 100% do caldo de cana liofilizado encontrada no presente estudo foi satisfatória, de acordo com Vera-Gutiérrez et al. (2019), essa característica é de fundamental importância para a aceitação do consumidor, pois maior capacidade de dissolução reduz o tempo de preparação das bebidas, esses autores encontraram solubilidade de 79,77% e 65,96% em amostras de açúcar mascavo, enquanto que Ribeiro, Costa e Afonso (2016) e Caparino et al. (2012) encontraram valores de solubilidade de 94,08% para acelora liofilizada, e 89,70% de solubilidade da polpa de manga em pó obtida por liofilização, respectivamente.

5.2 CONCENTRAÇÃO DE MINERAIS PRESENTES NO CALDO DE CANA *IN NATURA* E NO CALDO DE CANA LIOFILIZADO

Os teores de minerais presentes no caldo de cana *in natura* e no pó do caldo de cana-de-açúcar obtidos por liofilização são apresentados na Tabela 9. É possível verificar que houve diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$), observa-se que devido à desidratação e a concentração ocorrida durante o processo de liofilização, os valores obtidos para os teores de minerais no pó foram superiores.

Tabela 9 – Resultados do teor de minerais do caldo de cana *in natura* e do caldo de cana liofilizado

Análises	Caldo de cana <i>in natura</i>	Caldo de cana liofilizado
Cálcio (mg.kg⁻¹)	116,2 ± 1,4 ^b	652,4 ± 26,9 ^a
Ferro (mg.kg⁻¹)	24,63 ± 0,17 ^b	68,61 ± 28,17 ^a
Potássio (mg.kg⁻¹)	118,27 ± 5,80 ^b	552,30 ± 45,33 ^a
Magnésio (mg.kg⁻¹)	91,39 ± 0,89 ^b	470,49 ± 26,10 ^a
Cobre (mg.kg⁻¹)	0,30 ± 0,01 ^b	2,76 ± 0,62 ^a
Níquel (mg.kg⁻¹)	Ausente	Ausente
Chumbo (mg.kg⁻¹)	Ausente	Ausente
Cádmio (mg.kg⁻¹)	Ausente	Ausente

*Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças estatísticas significativas ($p < 0,05$) entre as amostras.

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Theodorovski et al. (2014), obtiveram valores médios de cálcio de 227 mg.Kg⁻¹ para o caldo de cana *in natura* e 594 mg.Kg⁻¹ para a amostra liofilizada. Nogueira et al. (2009), encontraram 2,30 e 31,0 mg.Kg⁻¹ de ferro em melados fabricados com caldo de cana.

A amostra do caldo de cana em pó apresentou aumento médio de 461,45 % para o cálcio, 178,56% para o ferro, 414,81% para o magnésio, 366,98% para o potássio, 820% para o cobre. O teor de magnésio encontrado no caldo de cana liofilizado foi próximo aos valores encontrados no estudo de Lee et al. (2018), os valores alcançados por esses autores foram de 490,01 mg/kg para o açúcar de cana não refinado e 485, 80 mg/Kg para o açúcar não refinado preto.

Singh (2008) corrobora que o caldo de cana apresenta vitaminas e minerais importantes para o organismo humano e menciona que o cálcio, magnésio, selênio, potássio e ferro, presentes em quantidades significativas em subprodutos de caldo de cana-de-açúcar, têm efeitos importantes sobre a saúde (formação dos ossos, prevenindo doenças como o raquitismo e a osteoporose, fortalecem o sistema nervoso, relaxam os músculos, fortalecem os vasos sanguíneos, atuam como antioxidantes, antianêmicos e antialérgicos etc).

No entanto, os constituintes do solo e fatores agroecológicos estão intimamente ligados à composição mineral de um vegetal, sendo influenciados também pela latitude e longitude (GUERRA; MIJUCA, 2010; FORSTER et al., 2002).

Os níveis de níquel, cádmio e chumbo ficaram abaixo do limite de detecção, ou seja, tanto o caldo de cana *in natura* como o caldo de cana liofilizado, não possuem contaminação por esses metais. Um estudo de caso realizado sobre diversos produtos alimentícios no Brasil (por exemplo, batata, trigo, milho, soja e arroz) demonstrou que as concentrações de metais presentes (por exemplo, Cd, Pb) nessas culturas não impõem implicações para a saúde humana (CORGUINHA et al., 2012).

5.3 COMPOSTOS FENÓLICOS

Na Tabela 10 são apresentados os resultados obtidos para a quantificação de compostos fenólicos.

Tabela 10 – Resultados do teor de compostos fenólicos do caldo de cana *in natura* e do caldo de cana liofilizado

Análise	Caldo de cana <i>in natura</i>	Caldo de cana liofilizado
Compostos fenólicos (mg EAG/g)	1,35±0,09 ^b	4,65±0,15 ^a

*Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças estatísticas significativas ($p < 0,05$) entre as amostras.
Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Como mostra a Tabela 10, houve diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$), sendo que o maior CF foi encontrado no caldo de cana liofilizado, apresentando aumento médio de 244,44%. A liofilização preserva a composição fenólica devido as condições mais brandas de secagem (MARTESKA, 2014).

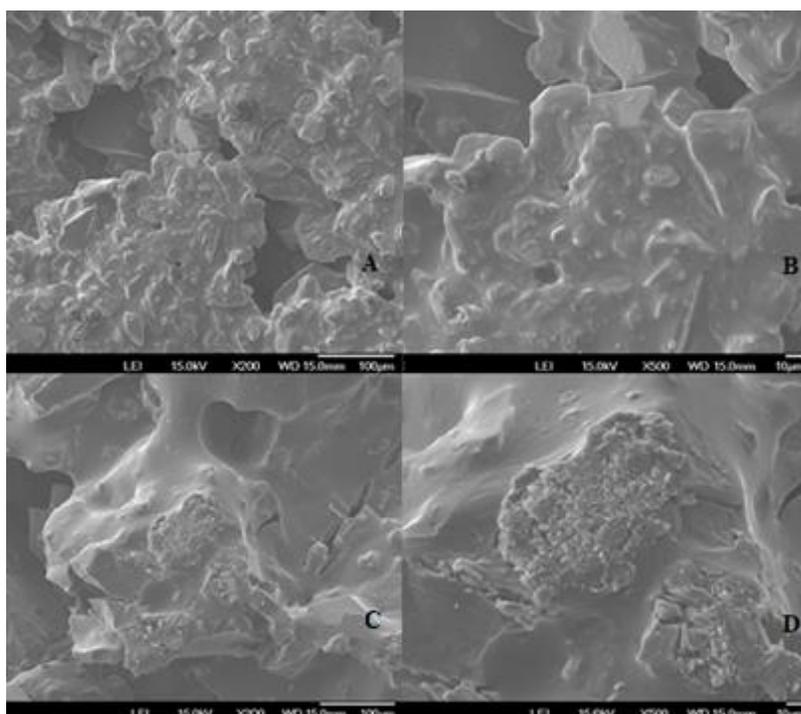
Os CF são responsáveis não apenas pelas tonalidades das frutas e vegetais (WANG et al., 2017), nos alimentos, eles conferem aroma, adstringência e estabilidade oxidativa (MANACH et al., 2004; SHAHIDI, 2004). Os CF presentes na cana-de-açúcar têm sido utilizado tradicionalmente para interesse tecnológico do açúcar e subprodutos, sendo responsáveis pela tonalidade da cor nos produtos da cana-de-açúcar (JÁFFE, 2015).

Molina-Cortés et al. (2019) consideram que os sucos ou caldo de cana ou guarapa de cana-de-açúcar possuem compostos fenólicos totais de $2,67 \pm 0,04$ mg GAE/g.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Na Figura 3 são apresentadas as imagens resultantes das diferentes amostras com aumento de 200 e 500 vezes.

Figura 3 - Micrografias eletrônicas de varredura do pó de caldo de cana-de-açúcar liofilizado (A com aumento de 200x e B com aumento de 500x) e após determinação da umidade em estufa a 105 °C (C com aumento de 200x e D com aumento de 500x)



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Pelos resultados observa-se que o pó obtido pelo processo de liofilização apresentou superfície com característica rugosa, heterogênea e com tendência a apresentar microporosidades e ter característica amorfa.

O material sólido amorfo é caracterizado por congelamento brusco do material, ou conversão sólida direta e/ou precipitação rápida. Como ocorre um congelamento rápido antes do processo de liofilização, não ocorre a cristalização dos solutos. Então, no final do processo de liofilização, os solutos que não cristalizam são convertidos em sólidos amorfos. Isso ocorre quando a temperatura desce abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) do soluto devido à sublimação do solvente (EINFALT; PLANINSEK; HROVAT, 2013).

Acredita-se que além do processo de liofilização, a possível característica amorfa do pó de caldo de cana-de-açúcar seja consequência do elevado teor de açúcares, como observado no estudo sobre lichia (DUARTE, 2018).

Por sua vez, o pó que passou pela análise de umidade utilizando-se estufa a 105 °C apresentou superfície sólida, lisa e compacta.

5.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Na Tabela 11 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos após os ajustes dos diferentes modelos matemáticos para cada temperatura analisada. A Tabela 12 mostra os valores obtidos para os diferentes índices estatísticos obtidos após cada ajuste.

Tabela 11 – Sumário dos resultados obtidos após o ajuste dos diferentes modelos matemáticos às isotermas de adsorção do caldo de cana-de-açúcar liofilizado para as temperaturas de 20, 25 e 30 °C

Temperatura 20 °C				
Modelo	Parâmetros	Estimativa	Erro Padrão	Valor de p
GAB	X_m	3,410	9,742	0,395
	C	$-5,990 \times 10^7$	$8,793 \times 10^{14}$	1,000
	K	1,045	1,698	$9,450 \times 10^{-6}$
BET	X_m	4,535	1,585	0,065
	C	$-5,018 \times 10^7$	$1,290 \times 10^{15}$	1,000
	n	6,048	1,819	0,045

Tabela 11: continuação

Halsey	a	1,965	0,530	0,021
	b	1,393	0,131	0,001
Henderson	a	0,552	0,0842	0,008
	b	0,350	0,0382	0,000
Oswin	a	3,584	0,953	0,019
	b	1,274	0,124	0,000
Smith	a	-19,718	9,333	0,102
	b	-72,743	13,932	0,006
Temperatura 25 °C				
GAB	X _m	-1,938	1,778	0,355
	C	0,964	1,049	0,426
	K	33,674	977,297	0,975
BET	X _m	3,010	9,800	0,779
	C	5,012	60,630	0,939
	n	7,608	24,080	0,773
Halsey	a	1,125	0,565	0,117
	b	2,506	0,813	0,037
Henderson	a	0,579	0,209	0,051
	b	0,253	0,093	0,053
Oswin	a	2,853	2,779	0,363
	b	2,165	0,743	0,044
Smith	a	-16,740	10,680	0,192
	b	-90,890	22,860	0,016
Temperatura 30 °C				
GAB	X _m	2,345	1,685	0,258
	C	-3,430x10 ⁷	6,919x10 ¹⁴	1,000
	K	1,185	4,213	9,870x10 ⁻⁵
BET	X _m	0,982	4,015	0,823
	C	52,721	700,504	0,945
	n	0,157	8,544	0,986
Halsey	a	1,920	0,219	0,000
	b	1,679	0,099	7,160x10 ⁻⁵

Tabela 11: continuação

Henderson	a	0,323	0,0252	0,000
	b	0,450	0,0241	4,810x10 ⁻⁵
Oswin	a	5,525	0,473	0,000
	b	1,362	0,073	4,980x10 ⁻⁵
Smith	a	-13,203	2,287	0,00447
	b	-64,839	5,941	0,00040

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Tabela 12 – Índices estatísticos obtidos após ajuste dos diferentes modelos matemáticos às isotermas de adsorção do caldo de cana-de-açúcar liofilizado para as temperaturas de 20, 25 e 30 °C

Temperatura 20 °C						
Modelo	R ²	E%	RMSE	MAE	AIC	BIC
GAB	0,976	42,822	3,768	3,299	40,947	40,114
BET	0,952	61,623	5,409	4,551	45,284	44,451
Halsey	0,988	20,242	2,588	2,410	34,437	33,813
Henderson	0,989	21,342	2,636	1,783	34,659	34,034
Oswin	0,989	25,962	2,593	2,279	34,459	33,835
Smith	0,872	73,129	8,335	7,004	48,472	47,848
Temperatura 25 °C						
GAB	0,948	29,341	4,964	3,903	44,254	43,421
BET	0,943	30,381	5,224	4,022	44,866	44,033
Halsey	0,939	30,497	5,437	4,127	43,345	42,721
Henderson	0,937	44,483	5,635	4,586	43,775	43,149
Oswin	0,939	36,830	5,525	4,342	43,539	42,915
Smith	0,798	88,754	9,809	8,251	50,428	49,803
Temperatura 30 °C						
GAB	0,977	31,693	1,497	1,204	29,868	29,035
BET	0,987	20,578	1,110	0,933	26,282	25,449
Halsey	0,992	20,242	0,921	0,706	22,035	21,410
Henderson	0,993	17,949	0,803	0,629	20,395	19,770
Oswin	0,993	18,962	0,829	0,622	20,780	20,156
Smith	0,968	24,186	1,770	1,375	29,884	29,259

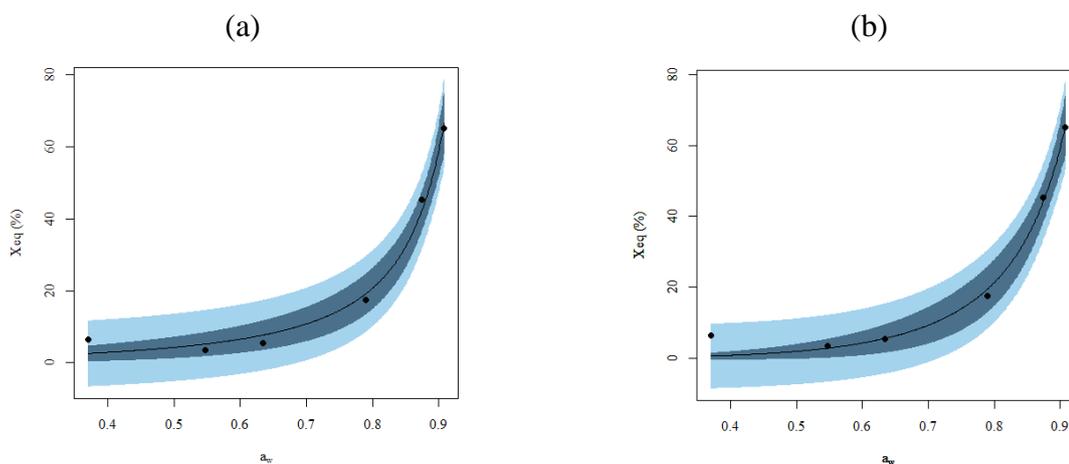
Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

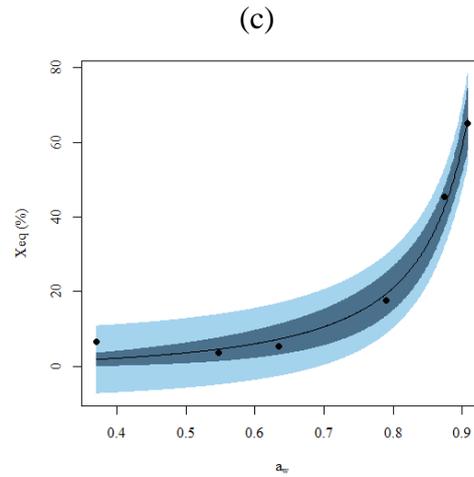
Observa-se nas Tabelas 11 e 12, que os modelos matemáticos de Halsey, Henderson e Oswin, em geral, foram considerados como sendo os mais adequados para reproduzir os dados experimentais das isotermas de adsorção do caldo de cana-de-açúcar liofilizado para todas as temperaturas. A única exceção foi a temperatura de 25 °C, na qual, o modelo mais adequado foi o de Henderson, e para a temperatura de 30 °C o modelo de Smith foi. Por outro lado, os modelos de GAB e BET e consideramos o modelo de Smith, não foram adequados para nenhuma temperatura, pois o valor de p ($p < 0,05$) dos parâmetros desses modelos foram maiores que 0,05, o que indica que esses parâmetros não são significativos. Este resultado pode ser comprovado pelos altos valores dos erros-padrão.

Os valores de coeficientes de variação (R^2) para a temperatura de 20 °C variaram de 0,872 a 0,989, para a temperatura de 25 °C variaram de 0,798 a 0,948, e para a temperatura de 30 °C os valores variaram de 0,968 a 0,993. Já os erros médios relativos (E) variaram de 21,342 a 73,129% para a temperatura de 20 °C, de 29,341 a 88,754% para a temperatura de 25 °C, e para a temperatura de 30 °C os valores variaram de 17,949 a 31,693%.

Para ilustrar os comportamentos dos ajustes dos diferentes modelos aos dados experimentais, as Figuras de 4 a 6 apresentam as curvas obtidas e os respectivos intervalos de 95% de confiança e predição.

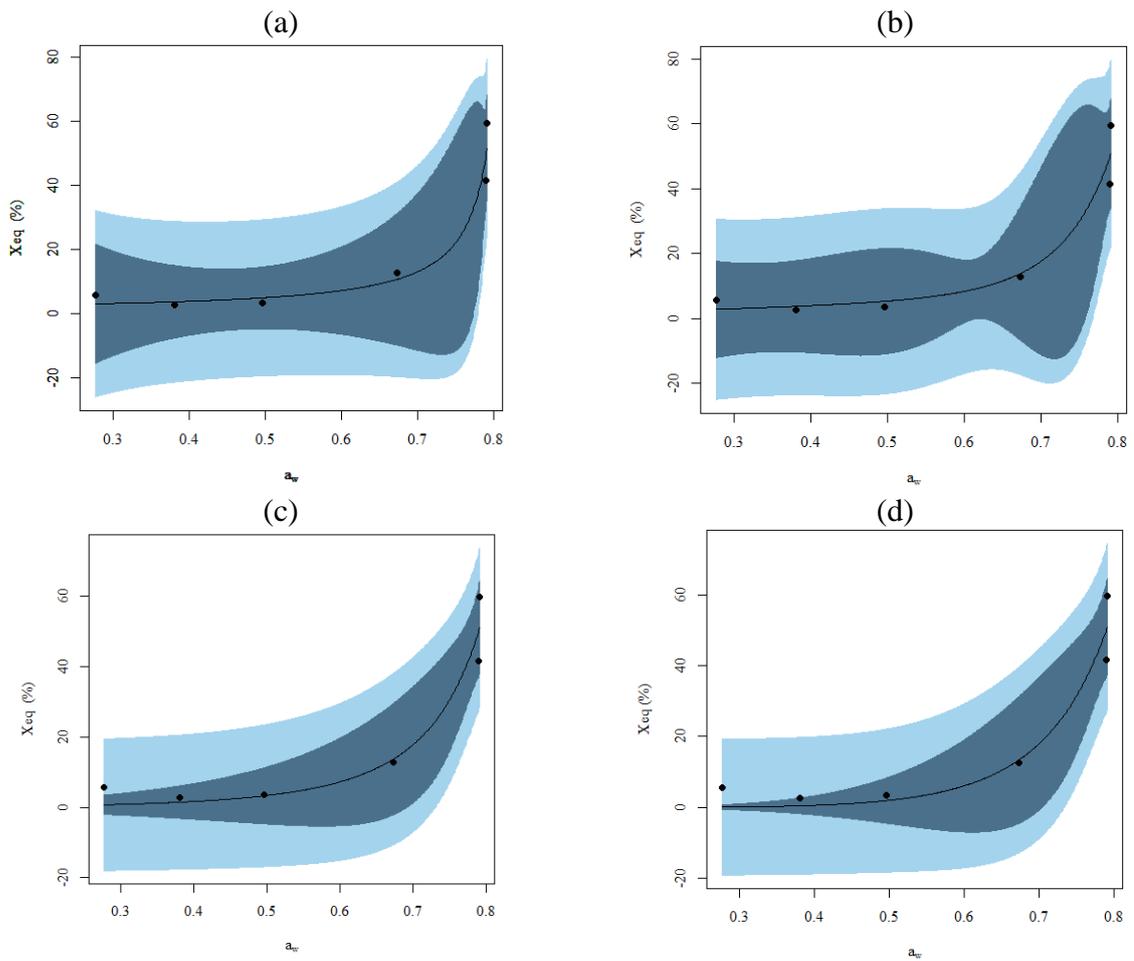
Figura 4 – Ajustes obtidos com os modelos de Halsey (a), Henderson (b) e Oswin (c) com intervalos de 95% de confiança e predição para a temperatura de 20 °C

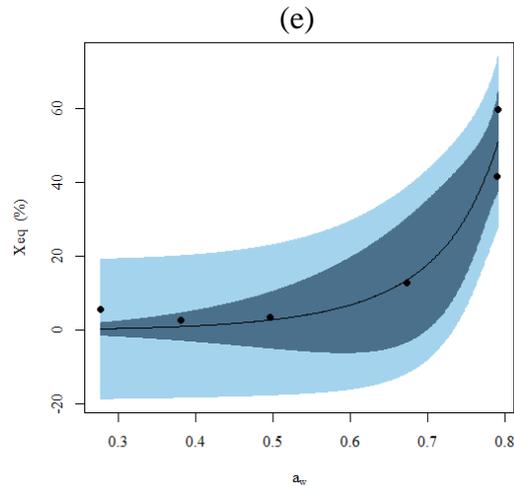




Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

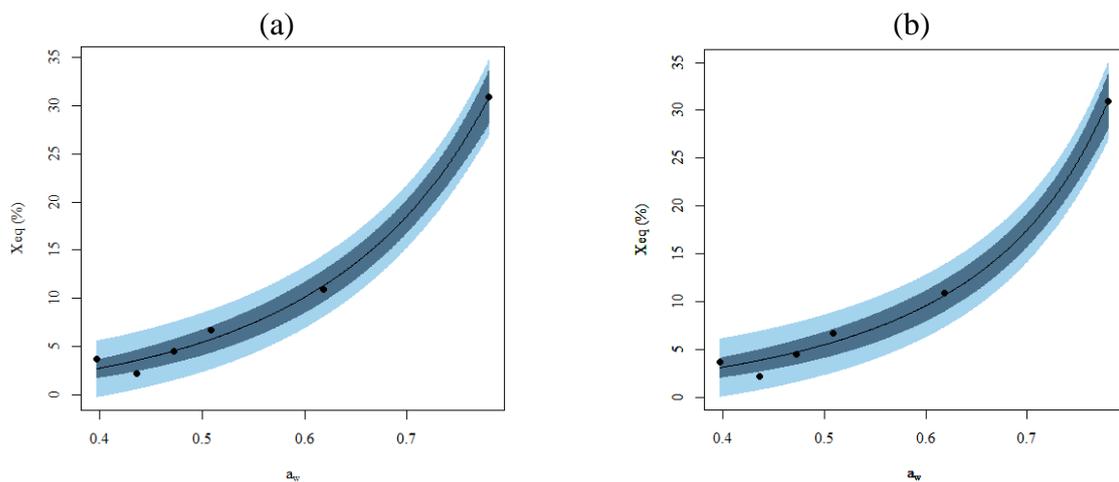
Figura 5 – Ajustes obtidos com os modelos de GAB (a), BET (b), Halsey (c), Henderson (d) e Oswin (e) com intervalos de 95% de confiança e predição para a temperatura de 25 °C





Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Figura 6 – Ajustes obtidos com os modelos de Henderson (a) e Oswin (b) com intervalos de 95% de confiança e predição para a temperatura de 30 °C



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Pode-se observar na Figura 4 que para valores de a_w entre 0,6 e 0,88 a incerteza nas previsões dos modelos é ligeiramente superior. Na Figura 5 (temperatura de 25 °C), a incerteza é bem superior para todos os modelos. Entretanto, os modelos de Halsey, Henderson e Oswin apresentam um bom ajuste para valores baixos de a_w . Por outro lado, para uma a_w mais alta nenhum modelo apresenta um bom ajuste. Na Figura 6 é possível observar que os modelos de Henderson e Oswin apresentam ajuste bem homogêneo para todas as faixas de atividade de água. Portanto, a partir das Figuras de 4 a 6, é possível concluir que os melhores ajustes foram obtidos para a temperatura de 30 °C.

Não foram encontrados estudos com isotermas de adsorção de caldo de cana liofilizado. Entretanto, Ribeiro, Costa e Afonso (2016), Oliveira e Costa e Afonso (2014) observaram que o modelo de BET apresentou o melhor ajuste para adsorção da polpa de

acerola liofilizada e para o pó de cajá liofilizado, respectivamente. Polamarasetty, Das e Das (2009) estudaram as isotermas de adsorção do açúcar mascavo e Moreira et al. (2013) analisaram a polpa de manga liofilizada, esses autores verificaram que o modelo GAB promoveu o melhor ajuste para esses produtos. Já Alcântara et al. (2009) obtiveram, para as isotermas do pedúnculo seco de caju, melhores ajustes para o modelo de GAB seguido pelo modelo de BET. Santos et al. (2014), verificaram que o modelo de Henderson apresentou o melhor ajuste em todas as temperaturas avaliadas para o pó de goiaba obtido através do secador por pulverização. Jain et al. (2010) observaram que melhores ajustes foram obtidos para os modelos de Oswin e Henderson para as isotermas de adsorção de mamão desidratado osmoticamente.

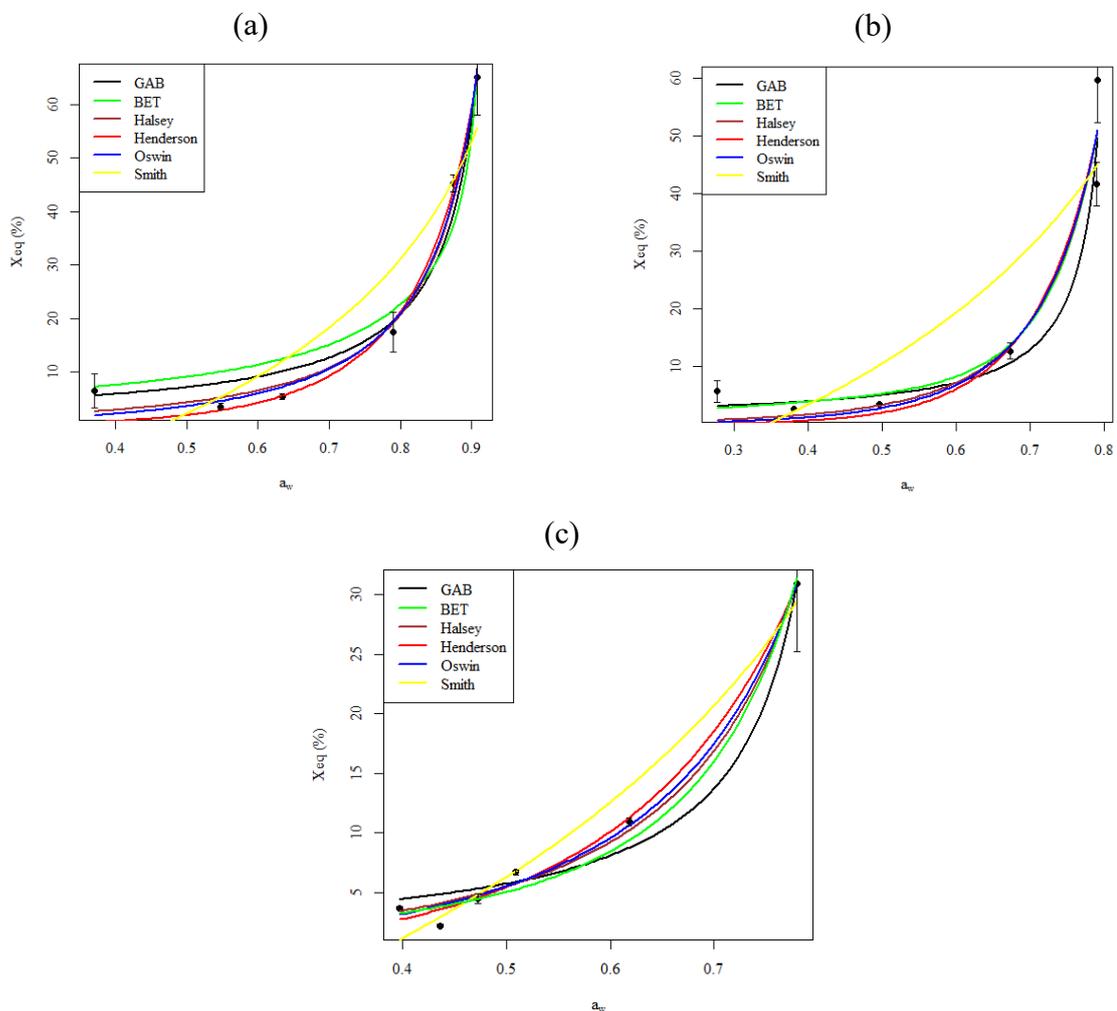
Os ajustes dos modelos matemáticos de GAB e BET utilizados para a descrição das isotermas têm uma fundamentação mais mecanística em relação aos demais (ANDRADE; LEMUS; PÉREZ, 2011). Esses modelos se baseiam no conceito de umidade na monocamada (X_m), na qual, a quantidade de água é altamente adsorvida em locais específicos na superfície do alimento sendo este um parâmetro importante para avaliação da estabilidade dos alimentos (CONCEIÇÃO; FERNANDES; RESENDE, 2016; PAVAN; SCHMIDT; FENG, 2012). Observa-se que o valor de X_m de GAB no presente estudo não pode ser avaliado, pois apresentou erros elevados para todas as temperaturas consideradas e não apresentou um padrão bem definido conforme a temperatura aumentou (ver Tabela 11). Verma, Shah e Mahajani (2019), Ribeiro, Costa e Afonso (2016), Moreira et al. (2013) e Alcântara et al. (2009) obtiveram que os valores do parâmetro X_m aumentaram com o aumento da temperatura. Considerações análogas valem para os demais parâmetros dos modelos de GAB e BET.

As isotermas de adsorção do caldo de cana-de-açúcar liofilizado obtidas experimentalmente no presente estudo são classificadas como sendo do tipo III (ver Figura 2 e Tabela 3). De acordo com a classificação de Braunauer (ANDRADE; LEMUS; PÉREZ, 2011), as isotermas do tipo III apresentam formato de “J”, e são características de alimentos ricos em compostos solúveis como açúcares (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2002). Isotermas com essas características foram obtidas por Verma, Shah e Mahajani (2019) e Polamarasetty, Das e Das (2009) em açúcar mascavo, Pedro; Telis-Romero e Telis (2010) em polpa de maracujá, Ribeiro, Costa e Afonso (2016) no estudo das isotermas da acerola liofilizada.

A Figura 7 apresenta os ajustes dos seis modelos matemáticos aos dados das isotermas de adsorção do caldo de cana liofilizado para as três temperaturas consideradas. A construção

das isotermas ocorreu num período entre 11 a 14 dias dependendo da temperatura. Este período para alcançar o equilíbrio higroscópico foi um pouco superior ao observado por Verma, Shah e Mahajani (2019) que levaram 10 dias para gerar isotermas de adsorção do açúcar mascavo. Entretanto, Verma et al. (2019) estudaram as isotermas do açúcar mascavo em pó e e do açúcar mascavo em bloco sólido e o tempo para as amostras alcançarem o equilíbrio foi de aproximadamente 30 dias.

Figura 7 – Isotermas de adsorção do caldo de cana-de-açúcar liofilizado para os modelos de GAB, BET, Halsey, Henderson, Oswin e Smith, para as temperaturas de 20 °C (a), de 25 °C (b) e 30 °C (c)



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Para a temperatura de 20 °C, os valores da atividade de água variaram de 0,371 a 0,908, enquanto que para a temperatura de 25 °C, a atividade de água variou de 0,276 a 0,791 e para a temperatura de 30 °C, os valores obtidos para a atividade de água ficaram entre 0,396

e 0,780. De uma forma geral, pelas barras de erros, observa-se que para valores mais baixos de a_w , a incerteza foi menor.

Além disso, como é possível notar-se pelo formato das curvas para valores de a_w inferiores a cerca de 0,500, a variação da umidade de equilíbrio era pouco sensível à variação da atividade de água sendo que esse comportamento mudou para valores superiores devido à maior inclinação das curvas. Polamarasetty, Das e Das (2009), estudaram as isotermas de adsorção do açúcar mascavo às temperaturas de 25 °C e 35 °C e observaram o mesmo fenômeno. Oliveira, Afonso e Costa (2011) encontraram valores similares, pois o sapoti liofilizado teve aumento evidente no teor de água de equilíbrio com atividade de água superior a 0,57.

Estes resultados mostram que em ambientes com umidade relativa acima de 50% é necessário ter cuidado durante a manipulação e armazenamento do pó de caldo de cana-de-açúcar (SANTOS et al., 2014). Pois, de acordo com Ferreira e Pena (2003) um aumento na umidade do produto favorece a proliferação de micro-organismos, bem como o desencadeamento de reações indesejáveis. E quando o pó liofilizado for exposto a umidade superior a 50%, o seu armazenamento deve ser realizado com o uso de embalagens que ofereçam resistências para a troca de umidade (CAVALCANTE et al., 2018).

6 CONCLUSÕES

Em geral, foi observada diferença significativa ($p < 0,05$) entre as propriedades físico-químicas, para o teor de minerais e de compostos fenólicos do caldo de cana-de-açúcar *in natura* e do caldo de cana liofilizado, sendo que as amostras obtidas pelo processo de liofilização apresentaram valores superiores. As únicas exceções ocorreram para os sólidos solúveis totais, uma vez que o valor obtido para o caldo de cana-de-açúcar *in natura* foi superior ao caldo de cana liofilizado e para o pH que praticamente não teve alteração.

O pó apresentou menor atividade de água, de fato, é necessário utilizar um processo para redução da umidade, apresentou coloração mais amarelada, e alta solubilidade (100%) podendo ser reconstituído de maneira rápida e fácil. Dessa maneira, pode-se dizer que o processo de liofilização utilizado é uma técnica viável para ser utilizada em caldo de cana-de-açúcar *in natura*.

Entretanto, conforme observado nas curvas de umidade de equilíbrio, o pó liofilizado deve ser manipulado e armazenado em ambientes com umidade relativa inferior a 50%.

As isotermas foram caracterizadas como sendo do tipo III e os modelos matemáticos de Halsey, Henderson e Oswin foram os modelos que melhor se ajustaram às isotermas de adsorção do caldo de cana-de-açúcar liofilizado e, em geral, os melhores ajustes foram obtidos à temperatura de 30 °C.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBUQUERQUE, L. M. **Processo de Fabricação de Açúcar**. 2. Ed. UFPE: Recife, 2011.
- AKSIL, T.; ABBAS, M.; TRARI, M.; BENAMARA, S. Water adsorption on lyophilized *Arbutus unedo* L. fruit powder: Determination of thermodynamic parameters. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 35-41, 2019.
- AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. **Food and Bioproducts Processing**, v. 80, p. 118-128, 2002.
- AL-MUHTASEB, A.; MCMINN, W.; MAGEE, T. Water sorption isotherms of starch powders. Part 1: mathematical description of experimental data. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 297-307, 2004.
- ALCÂNTARA, S. R.; ALMEIDA, F. A. C.; SILVA, F. L. H. da; GOMES, J. P. Isotermas de adsorção do pedúnculo seco do caju. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, p.81-87, 2009.
- ALEXANDRE, H. V.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. de; QUEIROZ, A. J. de M. Isotermas de adsorção de umidade da pitanga em pó. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 7, p. 11-20, 2007.
- ALMEIDA, O; CALÇADA L. A; MASSARANI, G. Análise de um sistema para levantamento de Isotermas de secagem. **Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra**, v. 21, p. 49-53, 2002.
- ANDRADE, R. D.; LEMUS, R.; PÉREZ, C. E. Models of sorption isotherms for food: uses and limitations. **Vitae, Revista de La Facultad de Química Farmacêutica**, v. 18, p. 325-334, 2011.
- ARSLAN, N.; TOGRUL, H. Modelling of water sorption isotherms of macaroni stored in a chamber under controlled humidity and thermodynamic approach. **Journal of Food Engineering**, v. 69, p. 133-145, 2005.
- ASIKIN, Y.; HIROSE, N.; TAMAKI, H.; ITO, S.; OKU, H.; WADA, K. Effects of different drying-solidification processes on physical properties, volatile fraction, and antioxidant activity of non-centrifugal cane brown sugar. **LWT - Food Science and**

Technology, v. 66, p. 340–347, 2016.

ASTOLFI-FILHO, Z.; TELIS, V. R. N.; OLIVEIRA, E. B. de.; COIMBRA, J. S. dos R.; TELIS-ROMERO, J. Rheology and fluid dynamics properties of sugarcane juice. **Biochemical Engineering Journal**, v. 53, p. 260-265, 2011.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 18th ed.. Gaithersburg, Maryland, 2005.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official methods of analysis of AOAC international**. 20th ed.. Arlington, Virginia, v. 1, 2016.

AYACHI, A.; NARKU, A.; SAKLY, A.; PINTO, L. A. A.; LAMINE, A. B. Application of statistical physics formalism for the modeling of adsorption isotherms of water molecules on the microalgae *Spirulina platensis*. **Food and Bioprocess Technology**, v. 114, p. 103-112, 2019.

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**, v. 2017, p. 1-11, 2017.

AZEVEDO, J. SILVA, J. C.; FUJITA, A.; de OLIVEIRA, E. L.; GENOVESE, M. I.; CORREIA, R. T. P. Dried camu-camu (*Myrciaria dubia* H.B.K. McVaugh) industrial residue: A bioactive-rich Amazonian powder with functional attributes. **Food Research International**, v. 62, p. 934-940, 2014.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FERNÁNDEZ-MOLINA, J. J.; ALZAMORA, S. M. **Handling and Preservation of Fruits and Vegetables by Combined Methods for Rural Areas**. Roma: FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO), 2003.

BARNABAS, L.; RAMADASS, A.; AMALRAJ, R. S.; PALANIYANDI, M.; RASAPPA, V. Sugarcane proteomics: an update on current status, challenges, and future prospects. **Journal of Proteomics**, v. 15, p. 1658–1670, 2015.

BARROS, A. I.; NUNES, F. M.; GONÇALVES, B.; BENNETT, R. N.; SILVA, A. P. Effect of cooking on total vitamin C contents and antioxidant activity of sweet chestnuts (*Castanea sativa* Mill.). **Food Chemistry**, v. 128, p. 165-172, 2011.

BASU, S.; SHIVHARE, U. S.; MUJUMDAR, A. S. Models for sorption isotherms for

foods: A review. **Drying Technology**, v. 24, p. 917–930, 2006.

BELL, L. N.; LABUZA, T. P. **Determination of moisture sorption isotherms. Moisture sorption: practical aspects of isotherm measurement and use.** St. Paul Minn: American Association Cereal Chemists, p. 33-56, 2000.

BELMONTE-SÁNCHEZ, J. R.; GHERGHEL S.; ARREBOLA-LIÉBANAS, J.; GONZÁLEZ, R.; VIDAL, J. L. M.; PARKIN, I.; FRENICH, G. F. Rum classification using fingerprinting analysis of volatile fraction by headspace solid phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, v. 187, p. 348-356, 2018.

BENNACEUR, S.; DRAOUI, B.; BENNAMOUN, L.; TOUATI, B.; SAAD, A.; BOURMITA, Y. Experimental study and modeling of sorption isotherms of Kabar Sid EL Cheikh Capparis spinosa L. from Bechar (South West Algeria), **Energy Procedia**, v. 18, p. 359–367, 2012.

BERG, V. D. C. **Vapor sorption equilibria and other water-starch interactions: a physico-chemical approach.** Dissertation. Wagenigen Research and University. Sub-department of Food and Bioprocess Engineering, 1981.

BERMUDEZ, G. M.; JASAN, R.; PLÁ, R.; PIGNATA, M. L. Heavy metal and trace element concentrations in wheat grains: assessment of potential non-carcinogenic health hazard through their consumption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 193, p. 264-271, 2011.

BETIOL, L, F, L. **Estudo das isotermas de adsorção do bagaço de mandioca proveniente da indústria da fécula.** 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Departamento de Engenharia e Ciência de Alimentos, São José do Rio Preto, 2016.

BHATTACHARJEE, C.; SAXENA, V. K.; DUTTA, S. Fruit juice processing using membrane technology: A review. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 43, p. 136-153, 2017.

BNDES. **Bioetanol de cana-de-açúcar: Energia para o desenvolvimento sustentável/Organização BNDES e CGEE.** Rio de Janeiro: BNDES, 2008.

BODUNRIN, M. O.; BURMAN, M. W.; CROFT, J.; ENGELBRECHT, S.; GOGA, T.; LADENIKA, A. O.; MACGREGOR, S. O.; MAEPA, M.; HARDING, K. G. The availability of life-cycle assessment, water footprinting, and carbon footprinting studies

in Brazil. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 23, p. 1-7, 2018.

BRASIL. Resolução de Diretoria Colegiada número 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, 23 set. 2005a.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC nº 218, de 29 de julho de 2005. Dispõe sobre o regulamento técnico de procedimentos higiênico-sanitários para manipulação de alimentos e bebidas preparados com vegetais. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 1 ago. 2005b.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa N° 37, de 1° de outubro de 2018. Estabelecer, na forma dos Anexos desta Instrução Normativa, os parâmetros analíticos de suco e de polpa de frutas e a listagem das frutas e demais quesitos complementares aos padrões de identidade e qualidade. **Diário Oficial da União**. Brasília, 8 de out. de 2018, disponível em: ww.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/44304943/do1-2018-10-08-instrucao-normativa-n-37-de-1-de-outubro-de-2018-44304612. Acesso em 08 de jan. de 2020.

BRETT, B.; FIGUEROA, M.; SANDOVAL, A. J.; BARREIRO, J. A.; MULLER, E. A. J. Moisture sorption characteristics of starchy products: oat flour and rice flour. **Food Biophysics**, v. 4, p. 151–157. 2009.

BRIEGER, F. O. Início da safra: como determinar a maturação. **Boletim Informativo Copereste**, Ribeirão Preto, n.4, p. 1-3, abr. 1968.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S., DEMING, W. E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1723–1732, 1940.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of de American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CALDEIRA-PIRES, A.; BENOIST, A.; da LUZ, S. M.; SILVERIO, V. C.; SILVEIRA, C. M.; FREDERICO, S.; MACHADO, F. S. Implications of removing straw from soil for bioenergy: an LCA of ethanol production using total sugarcane biomass. **Journal of Cleaner Production**, v. 181, p. 249-259, 2018.

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 & 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 isotherms of spray dried mango mix powders: a thermodynamic approach. **Food and Bioprocess Processing**, v. 93, p. 19-28, 2015.

CAPARINO, O. A.; TANG, J.; 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**, v. 11, p. 135-148, 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.

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

CHAUHAN, A. K.; PATIL, V. Effect of packaging material on storage ability of mango milk powder and the quality of reconstituted mango milk drink. **Powder Technology**, v. 239, p. 86–93, 2013.

CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: A review. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 13, 159-174, 1978.

CHISTE, R. C.; CARDOSO, J. M.; SILVA, D. A.; PENA, R. S. Comportamento higroscópico das farinhas de mandioca tipos seca e d'água. **Ciência Rural**, v. 45, p. 1515-1521, 2015.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2. ed. Lavras: UFLA, 2005. 785 p.

CHONG, C. H.; LAW, C. L.; FIGIEL, A.; WOJDYLO, A.; OZIEMBLÓWSKI, M. Colour, phenolic content and antioxidant capacity of some fruits dehydrated by a combination of different methods. **Food Chemistry**, v. 141, p. 3889-3896, 2013.

CHOUDHURY, D.; SAHU, J. K.; SHARMA, G. D. Moisture sorption isotherms: heat

of sorption and properties of sorbed water of raw bamboo (*Dendrocalamus longispathus*) shoots. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 211-216, 2011.

CLARKE, M. A.; LEGENDRE, R. B. Qualidade da cana-de-açúcar: Impactos no rendimento do açúcar e fatores de qualidade. **Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil**, v. 17, p. 36-40, 1999.

COLOMBO, R.; LANÇAS, F. M.; YARIWAKE, J. H. Determination of flavonoids in cultivated sugarcane leaves, bagasse, juice and in transgenic sugarcane by liquid chromatography-UV detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1103, n. 1, p. 118-124, 2006.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra Brasileira, cana-de-açúcar**: Quarto levantamento, abril de 2019-safra 18/2019. 2019. Disponível em: < <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar> > Acesso em: 09 de jan. 2020.

CONCEIÇÃO, M. C.; FERNANDES, T. N.; RESENDE, J. V. Stability and microstructure of freeze-dried guava pulp (*Psidium guajava* L.) with added sucrose and pectin. **Journal of food science and technology**, v.53, p. 2654-2663, 2016.

CORGUINHA, A. P. B.; GONÇALVES, V. C.; SOUZA, G. A.; LIMA, W. E. A.; PENIDO, E. S.; PINTO, C. A. B. P.; FRANCISCO, E. A. B.; GUILHERME, L. R. G. Cadmium in potato and soybeans: Do phosphate fertilization and soil management systems play a role? **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 27, p. 32-37, 2012.

COSTA, G. H. G.; MAASON, I. S.; FREITA, L. A.; ROVIEIRO, J. P.; MUTTON, M. J. R. Reflexos da clarificação do caldo de cana com moringa sobre compostos inorgânicos do açúcar VHP. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.19, p.154–159, 2015.

COSTA, J. M. C.; MEDEIROS, M. F. D.; MATA, A. L. M. Isotermas de adsorção de pós de beterraba (*Beta vulgar* L.), abóbora (*Cucurbita moschata*) e cenoura (*Daucus carota*) passam pelo processo de secagem no leito de jorro: estudo comparativo. **Revista Ciência Agronômica**, v. 34, p. 5-9, 2003.

CRUZ, C. H. B. et al. **Universidade e empresas**: 40 anos de ciência e tecnologia para o etanol brasileiro. Luís Augusto Barbosa Cortez (org.) – São Paulo: Blucher, 2016. 224 p.

DA SILVA, M.; GOUVEIA, J.; ALMEIDA, F. Desorption and isosteric heat of mango pulp. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, v. 6, p. 123-127, 2002.

DAGNAS, S.; GOUGOULI, M.; OMMO, B.; KOUTSOUMANIS, K. P.; MEMBRÉ, J. M. Quantifying the effect of water activity and storage temperature on single spore lag times of three moulds isolated from spoiled bakery products. **International Journal of Food Microbiology**, v. 240, p. 75-84, 2017.

DEMIR, V.; GUNHAN, T.; YAGCIOGLU, A. K.; DEGIRMENCIOGLU, A. Mathematical modelling and the determination of some quality parameters of air-dried bay leaves. **Biosystems Engineering**, v. 88, p. 325–335, 2004.

DINARDO-MIRANDA, L. L.; VASCONCELOS, A. C. M.; LANDELL, M. G. A. **Cana-de-açúcar**. Campinas: Instituto Agrônômico. 882 p. 2010.

DITCHFIELD, C. **Estudo dos métodos para a medida de atividade de água**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

DU, C.; UGAYA, C.; FREIRE, F.; DIAS, L.; CLIFT, R. Enriching the results of screening social life cycle assessment using content analysis: a case study of sugarcane in Brazil. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 24 p. 781-793, 2018.

DUARTE-ALMEIDA, J. M.; NEGRI, G.; SALATINO, A.; CARVALHO, J. E.; LAJOLO, F. M. Antiproliferative and antioxidant activities of a tricin acylated glycoside from sugarcane (*Saccharum officinarum*) juice. **Phytochemistry**, v. 68, p. 1165–1171, 2007.

DUARTE-ALMEIDA, J. M.; NOVOA, A.V.; LINARES, A. F.; LAJOLO, F. M.; GENOVESE, M. I. Antioxidant activity of phenolics compounds from sugar cane (*Saccharum officinarum* L.) juice. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 61, p. 187-192, 2006.

DUARTE, M. T. L. **Qualidade da polpa de lichia em pó, obtida pelo processo de liofilização**. 2018. Tese (Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2018.

EINFALT, T.; PLANINŠEK, O.; HROVAT, K. Methods of amorphization and investigation of the amorphous state. **Acta pharmaceutica**, v. 63, p. 305-334, 2013.

EMBRAPA. **Sistema de Produção da Cana-de-açúcar para o Rio Grande do Sul**. Pelotas, 2016. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/196194/1/Sistemas-de-Producao-23.pdf>. Acesso em: 07 de nov. de 2019.

ERTUGAY, M. F.; CERTEL, M. Moisture sorption isotherms of cereals at different temperatures. **Nahrung**, v. 44, p.107-109, 2000.

FARIA, S.; PETKOWICZ, C. L. O.; MORAIS, S. A. L.; TERRONES, M. G. H.; RESENDE, M. M.; FRANÇA, F. P.; CARDOSO, V. L. Characterization of xanthan gum produced from sugar cane broth. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 469-476, 2011.

FERREIRA, C. D.; PENA, R. S. Comportamento higroscópico da farinha de pupunha. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 251-255, 2003.

FIGUEIREDO, P.; LANDELL, M. G. de A.; CAMPANA, M. P.; SCARPARI, M. S.; XAVIER, M. A.; ANJOS, I. A. dos. **O Instituto Agrônomo (IAC) e fatos históricos relacionados ao desenvolvimento da cultura de cana-de-açúcar até o fim do século XX**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2011. 47p.

FIORENTIN, L. D.; MENON, B. T.; BARROS, S. T. D.; PEREIRA, N. C.; LIMA, O., C. M.; MODENES, A. P. Isotermas de sorção do resíduo agroindustrial bagaço de laranja. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, p. 653-659, 2010.

FORSTER, M. P.; RODRIGUEZ, E.; MARTIN, J. D.; ROMERO, C. D. Statistical differentiation of bananas according to their mineral composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, p. 6130-6135, 2002.

FRANCO, B. D. G. M. F.; LANDGRAF, M. **Microbiologia dos Alimentos** - Gombossy. São Paulo: Atheneu, 2005. 184p.

FUJITA, A.; BORGES, C.; CORREIA, R.; FRANCO, B. D. G. M.; GENOVESE, M. I. Impact of spouted bed drying on bioactive compounds, antimicrobial and antioxidant activities of commercial frozen pulp of camu-camu (*Myrciaria dubia* Mc. Vaugh). **Food Research International**, v. 54, p. 495-500, 2013.

FURTADO, A. T.; SCANDIFFIO, M. I. G.; CORTEZ, L. A. B. The Brazilian sugarcane innovation system. **Energy Policy**, v. 39, p. 156-166, 2011.

FURTADO, C. **The Economic Formation of Brazil**, 30th ed. Companhia Editora Nacional, Rio de Janeiro. 2001.

GABAS, A. L.; TELIS, V. R. N.; SOBRAL, P. J. A.; TELIS-ROMERO, J. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p.246–252, 2007.

GALL, J. E.; BOYD, R. S.; RAJAKARUNA, N. Transfer of Heavy Metals through Terrestrial Food Webs: A Review. **Environmental Monitoring And Assessment**, v. 187, p. 201, 2015.

GAVA, A. J.; SILVA, C. A. B.; FRIAS, J. R. G. **Tecnologia de Alimentos: princípios e aplicações**. 7. ed. São Paulo: Nobel, 2008.

GÓMEZ-NARVÁEZ, F.; MESÍAS, M.; DELGADO-ANDRADE, C.; CONTRERAS-CALDERÓN, J.; UBILLÚS, F.; CRUZ, G.; MORALES, F. J. Occurrence of acrylamide and other heat-induced compounds in panela: Relationship with physicochemical and antioxidant parameters. **Food Chemistry**, v. 301, p. 125-256, 2019.

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

GOYAL, R. K.; KINGSLEY, A. R. P.; MANIKANTAN, M. R.; ILYAS, S. M. Thin-layer drying kinetics of raw mango slices. **Biosystems Engineering**, v. 95, p. 43–49, 2006.

GRANADO-SERRANO, A. B.; MARTÍN, M. Á.; BRAVO, L.; GOYA, L.; RAMOS, S. Quercetin attenuates TNF-induced inflammation in hepatic cells by inhibiting the NF- κ B pathway. **Nutrition and Cancer**, v. 64, p. 588-598, 2012.

GRAUMLICH, T. R.; MARCY, J. E.; ADAMS, J. P. Aseptically packaged orange juice and concentrate: a review of the influence of processing and packaging conditions on quality. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 3, p.402-405, 1986.

GUERRA, M. J.; MUJICA, M. V. Physical and chemical properties of granulated cane sugar “Panelas”. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, p. 250–257, 2010.

HALSEY, G. Physical adsorption of non-uniform surfaces. **Journal of Physical Chemistry**, v. 16, p. 931-937, 1948.

HEIKENS, A.; PEIJNENBURG, W. J. G. M.; HENDRIKS, A. J. Bioaccumulation of heavy metals in terrestrial invertebrates. **Environmental Pollution**, v. 113, p. 385- 393, 2001.

HENDERSON, S. M. A basic concept of equilibrium moisture. **Agricultural Engineering**, v. 27, p. 29-33, 1952.

HUANG, M. R.; GU, G. L.; SHI F. Y.; LI, X. G. Development of Potentiometric Lead Ion Sensors Based on Ionophores Bearing Oxygen/Sulfur-Containing Functional Groups. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 40, p. 50-58, 2012.

IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. **Journal of Food Science and Technology**, v. 11, p. 109–116, 1976.

IGUEDJAL, T.; LOUKA, N.; ALLAF, K. Sorption isotherms of potato slices dried and texturized by controlled sudden decompression. **Journal of Food Engineering**, v. 85, p. 180–190, 2008.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análises de alimentos**. 4^a ed. (1^a Edição digital), 2008. 1020 p.

JAFFÉ, W. R. Health effects of non-centrifugal sugar (NCS): A review. **Sugar Tech**, v. 14, p. 87–94, 2012.

JAFFÉ, W. R. Nutritional and functional components of non centrifugal cane sugar: A compilation of the data from the analytical literature. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 43, p. 194- 202, 2015.

JAIN, S.; VERMA, R. C.; SHARMA, G. P.; JAIN, H. Studies on moisture sorption isotherms for osmotically dehydrated papaya cubes and verification of selected models. **Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 3, p. 343-346, 2010.

JAYA, S.; DAS, H. Glass transition and sticky point temperatures and stability/mobility diagram of fruit powders. **Food and Bioprocess Technology**, v. 2, p. 89-95, 2009.

JOHNSON, P. N. T.; BRENNAN, J. G. Moisture sorption isotherm characteristics of plantain (Musa, AAB). **Journal of Food Engineering**, v. 44, p. 79-84, 2000.

KADAM, U. S.; GHOSH, S. B.; DE, S.; SUPRASANNA, P.; DEVASAGAYAM, T. P. A.; BAPAT, V. A. Antioxidant activity in sugarcane juice and its protective role against radiation induced DNA damage. **Food Chemistry**, v. 106, p. 1154-1160, 2008.

KASPER, J. C.; FRIESS, W. The freezing step in lyophilization: Physico-chemical fundamentals, freezing methods and consequences on process performance and quality attributes of biopharmaceuticals. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 78, p. 248-263, 2011.

KATARE, V. D.; MADURWAR, M. V. Experimental characterization of sugarcane biomass ash a review. **Construction and Building Materials**, v. 152, p. 1-15, 2017.

KAYMAK-ERTEKIN, F.; GEDIK, A. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. **Journal Food Science and Technology**, v. 37, p. 429-438, 2004.

KECHINSKI, C. P.; GUIMARÃES, P. V.; NOREÑA, C. P.; TESSARO, I. C.; MARCZAK, L. D. Degradation kinetics of anthocyanin in blueberry juice during thermal treatment. **Journal of Food Science**, v. 75, p. 173-176, 2010.

KHA, T. C.; NGUYEN, M. H.; ROACH, P. D. Effects of spray drying conditions on the physicochemical and antioxidant properties of the Gac (*Momordica cochinchinensis*) fruit aril powder. **Journal of Food Engineering**, v. 98, p. 385-392, 2010.

LABUZA, T. P.; ALTUNAKAR, L. **Water activity in foods: Fundamentals and applications**. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, p. 109-154, 2007.

LABUZA, T. P.; KAAANANE, A.; CHEN, J. Y. Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 385-391, 1985.

LEE, J. S.; RAMALINGAM, S.; JO, I. G.; KWON, Y. S.; BAHUGUNA, A.; OH, Y. S.; KIM, M. Comparative study of the physicochemical, nutritional, and antioxidant properties of some commercial refined and non-centrifugal sugars. **Food Research International**, v. 109, p. 614-625, 2018.

LEON, K.; MERY, D.; PEDRESCHI, F.; LEON, J. Color measurement in L*a*b* units from RGB digital images. **Food Research International**, v. 39, p. 1084-1091, 2006.

LI, X.; GHAO, N.; ZHANG, H. Natural inspirations for antioxidant drug discovery. **Drug Discovery Today**, v. 14, p. 910-912, 2009.

LIMA, U. A. **Matérias-primas dos alimentos**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2010. 424p.

LÓPEZ-QUIROGA, E.; ANTELO, L. T.; ALONSO, A. A. Time-scale modeling and optimal control of freeze-drying. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 655–666, 2012.

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

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMÉNEZ, L. Polyphenols: food sources and bioavailability. **American Journal Clinical Nutrition**, v. 79, p. 727-747, 2004.

MANDAL, D.; TUDU, S.; MITRA, S. R.; DE, G. C. Effect of common packing materials on keeping quality of sugarcane jaggery during monsoon season. **Sugar Technology**, v. 8, p. 137–142, 2006.

MANDEGARI, M. A.; FARZAD, S.; GÖRGENS, J. F. Recent trends on techno-economic assessment (TEA) of sugarcane biorefineries. **Biofuel Research Journal**, v. 15, p. 704-712, 2017.

MARQUES, G. M. R; ARRUDA, R. S.; SILVA, A. A. L. Secagem de caldo de cana em leito de espuma e caracterização físico-química do produto. **Brazilian Journal of Food Research**, v. 7, p. 16-29. 2016.

MARQUES, L. G.; PRADO, M. M.; FREIRE, J. T. Rehydration characteristics of freeze-dried tropical fruits. **LWT - Food Science and Technology**, v.42, p.1232-1237, 2009.

MARTESKA, M. Bioactive phenolics of fresh and freeze-dried sweet and semi-spicy pepper fruits (*Capsicum annuum* L.). **Journal of Functional Foods**, v. 7, p. 269-277, 2014.

McLEAN, J. A.; KARADAS, F.; SURAI, P. F.; McDEVIT, R. M.; SPEAKE, B. K.

Lipid-soluble and water-soluble antioxidant activities of the avian intestinal mucosa at different sites along the intestinal tract. **Comparative Biochemistry and Physiology**, v. 141, p. 366-372, 2005.

MENDIETA, O. A.; GARCÍA, M. C.; PEÑA, A. C.; RODRIGUEZ, J. **Las buenas prácticas de manufactura en la producción de panela**. Corporación Colombiana de investigación agropecuaria (Corpoica), Bogotá, Colombia. 2016.

MIRANDA, M.; VEGA-GALVEZ, A.; SANDERS, M.; LOPEZ, J.; LEMUS-MONDACA, R.; MARTINEZ, E.; di SCALA, K. Modelling the water sorption isotherms of quinoa seeds (*Chenopodium quinoa* Willd.) and determination of sorption heats. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, p. 1686–169. 2012.

MISHRA, P.; MISHRA, S.; MAHANTA, C. Effect of maltodextrin concentration and inlet temperature during spray drying on physicochemical and antioxidant properties of amla (*Emblica officinalis*) juice powder. **Food and Bioprocess Technology**, v. 92, p. 252-258, 2014.

MOLINA-CORTÉS, A.; SÁNCHEZ-MOTTA, T.; TOBAR-TOSSE, F.; QUIMBAYA, M. Spectrophotometric Estimation of Total Phenolic Content and Antioxidant Capacity of Molasses and Vinasses Generated from the Sugarcane Industry. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, p. 1-11, 2019.

MONTES, E.; TORRES, R.; ANDRADE, R.; PÉREZ, O.; MARIMON, J.; MEZA I. Models of desorption isotherms of yam (*Dioscorea rotundata*). **Dyna**, v. 76, p.145-152, 2009.

MOREIRA, R.; CHENLO, F.; PRIETO, D. M.; TORRES, M. D. Water adsorption isotherms of chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. **Food Bioprocess Technology**, v. 5, p. 1077–1082, 2010.

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

MOSQUERA, L. H.; MORAGA, G.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. Critical water activity and critical water content of freeze-dried strawberry powder as affected by maltodextrin and arabic gum. **Food Research International**, v. 47, p. 201–206. 2012.

MOUSA, W.; GHASALI, F. M.; JINAP, S.; GHASALI, H. M.; RADU, S. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of Malaysian paddy. **Journal of Food Science**

and Technology, v, 51, p. 2656–2663, 2014.

MOUSSAOUI, H.; BAHAMMOU, Y.; IDLIMAM, ALAMHARRAR, A. Investigation of hygroscopic equilibrium and modeling sorption isotherms of the argan products: A comparative study of leaves, pulps, and fruits. **Food and Bioproducts Processing**, v. 114, p. 12-22, 2019.

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

NAYAKA, M. A. H.; SATHISHA, U. V.; MANOHAR, M. P.; CHANDRASHEKAR, K, B.; DHARMESH, S. M. Cytoprotective and antioxidant activity studies of jaggery sugar. **Food Chemistry**, v. 115, p. 113–118, 2009.

NASCIMENTO, R. S. M.; CARDOSO, J. A. C.; COCOZZA, F. D. M. Caracterização física e físico-química de frutos de mangabeira (*Hancornia speciosa* Gomes) no oeste da Bahia. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, p. 856–860, 2014.

NISHA, P.; SINGHAL, R. S.; PANDIT, A. The degradation kinetics of flavor in black pepper (*Piper nigrum* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 92, p. 44-49, 2009.

NOGUEIRA, F. S.; FERREIRA, K. S.; CARNEIRO JUNIOR, J. B.; PASSONI, L. C. Minerals in sugar cane syrup and cane juice. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, p. 727-731, 2009.

OCHOA-MARTÍNEZ, C. I.; QUINTERO, P. T.; AYALA, A.A.; ORTIZ, M. J. Drying characteristics of mango slices using the Refractance Window technique. **Journal of Food Engineering**, v. 109, p. 69–75. 2012.

OLIVEIRA, A. C. G. Efeitos do processamento térmico e da radiação gama na conservação de caldo de cana puro e adicionado de suco de frutas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 863-873, 2007.

OLIVEIRA, G. S.; AFONSO, M. R. A.; COSTA, J. M. Caracterização físicoquímica e comportamento higroscópico de sapoti liofilizado. **Revista Ciência Agronômica**, v. 42, p. 342-348, 2011.

OLIVEIRA, G. S.; COSTA, J. M.; AFONSO, M. R. A. Caracterização e comportamento higroscópico do pó da polpa de cajá liofilizada. **Revista Brasileira de**

Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 18, n. 10, p. 1059-1064, 2014.

ORTEGÓN, G. P.; ARBOLEDA, F. M.; CANDELA, L.; KARIMTAMOH, K.; JAVIERVALDES-ABELLAN, J. V. Vinasse application to sugar cane fields. Effect on the unsaturated zone and groundwater at Valle del Cauca (Colombia). **Science of the Total Environment**, v. 539, p. 410-419. 2016.

OSWIN, C. R. The kinetics of package life: III isotherm. **Journal of the Society of the Chemical Industry**, v. 65, p. 419-421, 1946.

OZTURK, O. K.; TAKHAR, P. S. Water transport in starchy foods: Experimental and mathematical aspects. **Trends in Food Science & Technology**, v 78, p. 11-24. 2018.

PATHARE, P; OPARA, U. L.; AL-SAID, F, A. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, p. 36–60, 2013.

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, n. 1, p. 75-81, 2012.

PEDRO, M. A. M.; TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N. Effect of drying method on the adsorption isotherms and isosteric heat of passion fruit pulp powder. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, p. 993-1000, 2010.

POLAMARASETTY, V. K. R.; DAS, M.; DAS, S. K. Changes in physical and thermo-physical properties of sugarcane, palmyra-palm and date-palm juices at different concentrations of sugar. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 4, p. 559-566, 2009.

POLAMARASETTY, V. K. R.; DAS, M.; DAS, S. K. Effect of moisture content on glass transition and sticky point temperatures of sugarcane, palmyra-palm and date-palm jaggery granules. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, p. 94-104, 2010.

PRADO, S. P. T.; BERGAMINI, A. M. M.; RIBEIRO, E. G. A.; CASTRO, M. C. S.; OLIVEIRA, M. A. Avaliação do perfil microbiológico e microscópico do caldo de cana in natura comercializado por ambulantes. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 69, p. 55-61, 2010.

- PROVESI, J. G.; DIAS, C. O.; AMANTE, E. R. Changes in carotenoids during processing and storage of pumpkin puree. **Food Chemistry**, v. 128, p. 195-202, 2011.
- QIU, L.; ZANG, M.; TANG, J.; ADHIKARI, B.; CAO, P. Innovative technologies for producing and preserving intermediate moisture foods: A review. **Food Research International**, v. 116, p. 90-102. 2019.
- QUEIROZ, E. R.; ABREU, C. M. P.; OLIVEIRA, K. S. Constituintes químicos das frações de lichia *in natura* e submetidas à secagem: potencial nutricional dos subprodutos. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 34, p. 1174-1179, 2012.
- R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing. Disponível em: <http://www.r-project.org>, 2013.
- RABABAH, T. M.; KHALIL, I. E.; HOWARD, L. Effect of ascorbic acid and dehydration on concentrations of total phenolics, antioxidant capacity, anthocyanins, and color in fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 444-447, 2005.
- RAHIMI, G.; KOLAHCHI, Z.; CHARKHABI, A. Uptake and Translocation of Some Heavy Metals by Rice Crop (*Oryza sativa*) in Paddy Soils. **Agriculture**, v. 63, 163-165, 2017.
- RANDHIR, R.; LIN, Y-T.; SHETTY, K. Stimulation of phenolics, antioxidant and antimicrobial activities in dark germinated mung bean sprouts in response to peptide and phytochemical elicitors. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 637-646, 2004.
- RAO, Q.; LABUZA, T. P. Effect of moisture content on selected physicochemical properties of two commercial hen egg white powders. **Food Chemistry**, v. 132, p. 373-384, 2012.
- RATUL, A. K.; HASSAN, M.; UDDIN, M. K.; SULTANA, M. S.; AKBOR, M. A.; AHSAN, M. A. Potential health risk of heavy metals accumulation in vegetables irrigated with polluted river water. **International Food Research Journal**, v. 25, p. 329-338, 2018.
- RIBEIRO, L. C.; COSTA, J. M. C.; AFONSO, M. R. A. Hygroscopic behavior of lyophilized acerola pulp powder. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 20, p. 269-274, 2016.

RÍO, J. C.; MARQUES, G.; LINO, G. A.; LIMA, C. F.; COLODETTEC, J. L.; GUTIÉRREZ, A. Lipophilic phytochemicals from sugarcane bagasse and straw. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 992-1000, 2015.

RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. **Transformações de fase**. São Paulo: Artiber Editora, 2007. 215p.

SAGAR, V. R.; KUMAR, R. Effect of drying treatments and storage stability on quality characteristics of bael powder. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, p. 2162-2168, 2014.

SALEH, R. M. D. Mathematical modelling of adsorption isotherms of Malaysian variety of purple flesh sweet potato at different temperatures. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 7, p. 326-330, 2018.

SANT'ANNA, V.; GURAK, P. D.; MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C. Tracking bioactive compounds with colour changes in foods. A review. **Journal of Dyes and Pigments**, v. 98, p. 601-608, 2013.

SANTHALAKSHMY, S.; DON BOSCO, S. J.; SNEHA, F.; MALLELA, S. Effect of inlet temperature on physicochemical properties of spray-dried jamun fruit juice powder. **Powder Technology**, v. 274, p. 37-43, 2015.

SANTO, E. F.; LIMA, L. K. F.; TORRES, A. P. C.; OLIVEIRA, G. O.; PONSANO, E. H. G. Comparison between freeze and spray drying to obtain powder *Rubrivivax gelatinosus* biomass. **Food Science and Technology**, v. 33, p. 47-51, 2013.

SANTOS, A. A. C.; FLORÊNCIO, A. K. G. D.; ROCHA, É. M. F. F.; DA COSTA, J. M. C. Avaliação físico-química e comportamento higroscópico de goiaba em pó obtida por *spray-dryer*. **Revista Ciência Agronômica**, v. 45, p. 508-514, 2014.

SEGUÍ, L.; CALABUIG-JIMÉNEZ, L.; BETORET, N.; FITO, P. Physicochemical and antioxidant properties of non-refined sugarcane alternatives to white sugar. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 50, p. 2579–2588, 2015.

SHAHIDI, F. Functional Foods: Their Role in Health Promotion and Disease Prevention. **Journal of Food Science**, v. 69, p.146-149, 2004.

SHIGEHISA, T.; INOUE, T.; KUMAGAI, H. Mathematical model of water sorption

isotherms of UBC. **Fuel Processing Technology**, v, 131, p. 133-141. 2015.

SHOFIAN, N. M.; HAMID, A. A.; OSMAN, A.; SAARI, N.; ANWAR, F.; DEK, M. S. P.; HAIRUDDIN, M. R. Effect of freeze-drying on the antioxidant compounds and antioxidant activity of selected tropical fruits. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, p. 4678-4692, 2011.

SIKORA, E.; CIESLIK, E.; LESZCZYNSKA, T.; FILIPIAK-FLORKIWUACZ, A.; PISULEWSKI, P. M. The antioxidant activity of selected cruciferous vegetables subjected to aquathermal processing. **Food Chemistry**, v. 107, p. 50-55, 2008.

SILVA, A. E.; SILVA, L. H. M.; PENA, R. S. Comportamento higroscópico do açaí e cupuaçu em pó. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 4, p. 895-901, 2008.

SINGH, A. K.; KUMARI, N. Moisture sorption isotherm characteristics of ground flaxseed. **Journal of Food Processing & Technology**, v. 5, p. 1-3, 2014.

SINGH, A.; LAL, U. R.; MUKHTAR, H. M.; SINGH, P. S.; SHAH, G.; DHAWAN, R. K. Phytochemical profile of sugarcane and its potential health aspects. **Pharmacognosy Reviews**, v. 9, p. 45–54, 2015.

SINGH, J. Nutritive and Eco-friendly jaggery. In: Singh J, Singh RD (ed), **Processing, handling and storage of sugarcane jiggery**, IISR, Lucknow, India, 2008. p. 3-10.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA- RAVENTÓS. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. **Methods of Enzymology**, v. 299, p.152-178, 1999.

SMITH, S. E. The sorption of water vapor by high polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, p. 646–651, 1947.

SONG, C.; NAM, J. H.; KIM, C. J.; RO, S.T. A finite volume analysis of vacuum freeze–drying processes of skim milk in trays and vials. **Drying Technology**, v. 20, 283–305, 2002.

SPIESS, W. E. L.; WOLF, W. F. The results of the COST 90 project on water activity. In: **Physical Properties of Foods**; Applied Science Publishers: London p. 65–91. 1983.

STAUDT , P. B.; KECHINSKI, C. P.; TESSARO, I. C.; MARCZAK, L. D. F.;

SOARES, R. P.; CARDOZO, N. S. M. A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures using the BET model. **Journal of Food Engineering**, v. 114, p. 139–145, 2013.

TANG, J.; YANG, T. **Dehydrated vegetables: principles and systems**. In: Hui, Y.H., Ghazala, S., Graham, D.M., Murrell, K.D., Nip, W.-K. (Eds.), *Handbook of Vegetable Preservation and Processing*. Marcel Dekker, New York, 2004.

TEMPLE, N. J. Antioxidants and disease: More questions than answers. **Nutrition Research**, v. 20, n. 3, p. 449-459, 2000.

TERRONI, H. C.; de JESUS, J. M.; ARTUZO, L. T.; VENTURA, L. V.; SANTOS, R. F.; DAMY-BENEDETTI, P. Liofilização. **Revista Científica UNILAGO**, v. 1, p. 272-274, 2011.

THEODOROVSKI, D. C.; MACHADO, A. R.; BERTOLO, F.; RIBEIRO, M. C. O.; PRESTES, R. A.; ALMEIDA, D. M. Caracterização de caldo de cana liofilização. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 16, p. 369-376, 2014.

TIMMERMANN, E. O.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? **Journal of Food Engineering**, v. 48, p. 19-31. 2001.

TIMOUMI, S.; MIHOUBI, D.; ZAGROUBA, F. Shrinkage, vitamin C degradation and aroma losses during infra-red drying of apple slices. **LWT - Food Science and Technology**, v. 40, p. 1648-1654, 2007.

TRELEA, I. C.; PASSOT, S.; FONSECA, F.; MICHELE, M. An interactive tool for the optimization of freeze-drying cycles based on quality criteria. **Drying Technology**, v. 25, p. 741-751, 2007.

VAN DEN HOUT, R.; MEERDINK, G.; VANT RIET, K. Modeling of the inactivation kinetics of the trypsin inhibitors in soy flour. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 79, p. 63-70, 1999.

VEGA-GALVEZ, A.; PALACIOS, M.; LEMUS-MONDACA, R.; PASSARO, C. Moisture sorption isotherms and isosteric heat determination in chilean papaya (*Vasconcellea pubescens*). **Quimica Nova**, v. 13, p. 1417-142, 2008.

VERA-GUTIÉRREZ, A.; GARCÍA-MUNOZ, M. C.; OTÁLVARO-ALVAREZ, A. M.;

MENDIETA-MENJURA, O. Effect of processing technology and sugarcane varieties on the quality properties of unrefined non-centrifugal sugar. **Heliyon**, v. 5, p. 1-10, 2019.

VERMA, P.; SHAH, N.; MAHAJANI, S. Effect of sodium hydrosulphite treatment on the quality of non-centrifugal sugar: Jaggery. **Food Chemistry**, v. 299, p. 1-8, 2019.

VERMA, P.; NARENDRA, G.; SHAH, N.; MAHAJANI, S. Why jaggery powder is more stable than solid jaggery blocks. **LWT - Food Science and Technology**, v. 110, p. 299-306, 2019.

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 of Food Technology**, v. 15, p. 50-58, 2012.

WANG, H.; WANG, J.; QIU, C.; YE, Y.; GUO, X.; CHEN, G.; LI, T.; WANG, Y.; FU, X.; LIU, R. H. Comparison of phytochemical profiles and health benefits in fiber and oil flaxseeds (*Linum usitatissimum* L.). **Food Chemistry**, v. 214, p. 227–233, 2017.

WANG, L.; FU, H.; WANG, W.; WANG, Y.; ZHENG, F.; NI, H.; CHEN, F. Analysis of reducing sugars, organic acids and minerals in 15 cultivars of jujube (*Ziziphus jujuba* mill.) fruits in China. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 73, p. 10–16, 2018.

WEN, L.; YOU, L.; YANG, X.; YANG, J.; CHEN, F.; JIANG, Y.; YANG, B. Identification of phenolics in litchi and evaluation of anticancer cell proliferation activity and intracellular antioxidant activity. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 84, p. 171–184, 2015.

WORLD CUSTOMS ORGANIZATION (WCO). **Sugar and Sugar Confectionery**. HS Nomenclature 2012 Edition, Section 0417-2012E, Chapter 17, 2012.

WU, D.; SUN, D. W. Colour measurements by computer vision for food quality control- A review. **Food Science & Technology**, v. 29, p. 5-20, 2013.

ZAPATA, J. E. M.; EDGAR, J.; QUINTERO, C.; ALBEIRO, O.; PORRAS, B.; DANILO, L. Sorption isotherms for oat flakes (*Avena sativa* L.) **Agronomia Colombiana**, v. 32, p. 52-58. 2014.

ZHANG, J.; MIN, Z.; LIANG, S.; FANG, Z. Microwave-vacuum heating parameters for

processing savory crisp bighead carp (*Hypophthalmichthys nobilis*) slices. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 885–891, 2007.

ZHANG, W.; LEE, J.; KIM, Y.; KIM, I.; HAN, J.; LEE, S.; AHN, M.; JUNG, S.; MYUNG, C. Effect of eriodictyol on glucose uptake and insulin resistance in vitro. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 60, p. 7652–7658, 2012.

ZHENG, R.; SHAN, S.; HUIFANG, Z.; HUAIGANF, Y.; JUNHUA, Y.; ZHENGANG, Z.; VOCÉ, L.; FU, X. Antioxidant/antihyperglycemic activity of phenolics from sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) bagasse and identification by UHPLC-HR-TOFMS. **Industrial Crops and Products**, v. 101, p. 104-114, 2017.

ZHENG, X.; WENCHAO, Z.; ZHENGUANG, Y.; YIGUO, H.; ZHENGTAO, L.; XIANLIANG, Y.; XIAONAN, W.; TINGTING, L.; LIMING, Z. Species sensitivity analysis of heavy metals to freshwater organisms. **Ecotoxicology**, v. 24, p. 1621–1631, 2015.

ZHOU, Y.; TANG, L.; ZENGA, G.; CHEN ZHANGA, C.; ZHANGA, Y.; XIE, X. Current progress in biosensors for heavy metal ions based on DNAzymes/DNA molecules functionalized nanostructures: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 223, p. 280-294, 2016.