



## OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE CO-CRISTALIZAÇÃO DE MATRIZES COM E SEM AÇÚCAR

Guilherme Enrique Vieira **Forte**<sup>1</sup>; Matheus Zanard **Heringer**<sup>2</sup>; Ana Lúcia **Fadini**<sup>3</sup>; Izabela Dutra **Alvim**<sup>3</sup>; Marise Bonifácio **Queiroz**<sup>4</sup>

Nº 24211

**RESUMO** – A co-cristalização é um processo que modifica a estrutura cristalina de um material, transformando um cristal perfeito em um aglomerado de micro-cristais, onde é possível incorporar outros materiais. A sacarose é usualmente utilizada como ingrediente de base, mas o eritritol pode ser uma alternativa para matrizes reduzidas e/ou isentas de açúcar. No estudo, objetivou-se avaliar a cristalização de sistemas modelos (sacarose, eritritol e mistura 1:1 sacarose:eritritol) de forma a otimizar o processo de co-cristalização, assim como estabelecer correlações entre os parâmetros de processo e as propriedades obtidas para os aglomerados cristalinos. Inicialmente fez-se a padronização do processo para cada uma das matrizes estudadas. A partir da padronização, sólidos cristalinos foram produzidos em triplicata e caracterizados. Observou-se diferenças significativas entre as amostras de sacarose ( $p < 0,05$ , Teste de Tukey), para o teor de sólidos, densidade aparente, ângulo repouso e umidade. Para o eritritol, não houve diferença significativa para a maioria das medidas, com exceção da  $a_w$  que apresentou diferença significativa entre as 3 amostras. Para a mistura 1:1, notou-se diferença significativa para a  $a_w$  e umidade, e similaridade quanto aos demais atributos. De forma geral, foi possível concluir que a matriz de eritritol apresentou o processo de cristalização mais padronizado, com uma uniformidade maior para a distribuição granulométrica e tamanhos de grânulos menores de 0,5mm. É possível inferir que houve diferença entre as condições de processo para as três matrizes e parece haver uma modificação do hábito de cristalização quando a sacarose é misturada ao eritritol.

**Palavras-chaves:** co-cristalização, sacarose, eritritol, matriz mista, redução de açúcar

<sup>1</sup> Autor, Bolsista CNPq (PIBIC): Graduação em Eng.de Alimentos, Unicamp, Campinas-SP; g240907@dac.unicamp.br

<sup>2</sup> Colaborador, Mestrando do Itai (Cereal Chocotec), Campinas-SP

<sup>3</sup> Colaborador, Pesquisadores do Itai (Cereal Chocotec), Campinas -SP

<sup>4</sup> Orientador: Pesquisadora do Itai (Cereal Chocotec), Campinas-SP; [bqueiroz@ital.sp.gov.br](mailto:bqueiroz@ital.sp.gov.br).

**ABSTRACT** – *Co-crystallization is a process that modifies the crystalline structure of a material, transforming a perfect crystal into a cluster of microcrystals, where it is possible to incorporate other materials. Sucrose is usually used as the base ingredient, but erythritol can be an alternative for reduced and/or sugar-free matrices. The study aimed to evaluate the crystallization of model systems (sucrose, erythritol and 1:1 sucrose:erythritol mixture) in order to optimize the co-crystallization process, as well as to establish correlations between the process parameters and the properties obtained for the crystalline clusters. Initially, the process was standardized for each of the matrices studied. From the standardization, crystalline solids were produced in triplicate and characterized. Significant differences were observed between the sucrose samples ( $p < 0.05$ , Tukey test) for solids content, apparent density, repose angle and moisture. For erythritol, there was no significant difference for the most measurements, except for  $a_w$ , which showed a significant difference between the three samples. For the 1:1 mixture, a significant difference was observed for  $a_w$  and moisture, and similarity was observed for the other attributes. In general, it was possible to conclude that the erythritol matrix presented the most standardized crystallization process, with greater uniformity for the particle size distribution and granule sizes smaller than 0.5 mm. It is possible to infer that there was a difference between the process conditions for the three matrices and there seems to be a modification of the crystallization habit when sucrose is mixed with erythritol.*

**Keywords:** co-crystallization, sucrose, erythritol, mixed matrix, sugar reduction

## 1. INTRODUÇÃO

A co-cristalização é um processo onde um ingrediente alimentício é incorporado em um aglomerado cristalino, como a sacarose, através da cristalização. Esse processo modifica a estrutura cristalina do material de um cristal perfeito para um aglomerado de micro-cristais. Esses aglomerados têm uma configuração porosa, com espaços vazios que permitem a adição e proteção de um segundo ingrediente (CHEZANOGLU; GOULA, 2021).

A sacarose é geralmente usada como ingrediente primário na co-cristalização, mas outros sólidos também podem ser incorporados na matriz cristalina ou usados como base para a produção dos co-cristais (CHEZANOGLU; GOULA, 2021). A maioria dos estudos sobre co-cristalização em alimentos utiliza a sacarose devido à sua rápida cristalização em solução supersaturada, ampla disponibilidade e baixo custo (QUEIROZ et al., 2022). Contudo, o consumo excessivo de sacarose pode causar problemas de saúde como cáries, obesidade e doenças metabólicas. Com a crescente

demanda por produtos com menos açúcar, polióis surgem como alternativas, oferecendo propriedades sensoriais e tecnológicas comparáveis ao açúcar (ZUMBÉ; LEE; STOREY, 2001).

O eritritol, atuando como sólido co-formador, é mencionado por Wang e Han (2012) em sua patente sobre co-cristalização para obter adoçantes em pó. Queiroz et al. (2022) utilizaram 5% de eritritol na matriz co-cristalizada de sacarose/fibra para atrasar a cristalização e melhorar a distribuição da fibra. Usado em diversos confeitos, o eritritol apresenta de 60 a 80% da doçura da sacarose, e apesar de ser mais caro, oferece vantagens como prevenção de cáries, ausência de calorias e produção por fermentação de açúcares simples. No metabolismo humano, é absorvido e excretado pelos rins sem alterações, o que explica seu baixo teor calórico e a ausência de efeito laxativo comum em outros polióis (ZUMBÉ; LEE; STOREY, 2001).

Tecnicamente, destaca-se por ter o maior calor negativo de solução entre os polióis, vantajoso para pastilhas refrescantes e gomas de mascar, mas limitante em chocolates devido à sensação de frescor intensa ao dissolver-se (HARTEL et al., 2018; TYAPKOVA et al., 2012).

Na co-cristalização do eritritol, a taxa de cristalização é principalmente influenciada pelo grau de supersaturação. A taxa de resfriamento afeta apenas a forma do cristal, não o crescimento (TYAPKOVA et al., 2012). Co-cristais podem ser formados por várias técnicas, com a evaporação do solvente sendo a mais citada para soluções de sacarose. Nesse método, o material é dissolvido em um solvente (geralmente água) e o solvente é evaporado, resultando em supersaturação, nucleação e crescimento do cristal.

De acordo com MChen (2019), os fatores que podem influenciar a taxa de crescimento do cristal em uma solução, exercendo um impacto direto na taxa de transferência de massa ou na taxa de nucleação, são: a supersaturação, a temperatura, a taxa de resfriamento e a taxa de agitação.

Embora seja um procedimento considerado relativamente simples, a obtenção de materiais homogêneos, com uma distribuição uniforme de tamanho, depende de variáveis controláveis, tais como a temperatura de cristalização, o grau de supersaturação, o tipo de sólidos a serem cristalizados, e outros fatores.

Portanto, este projeto prevê um estudo mais detalhado para otimizar o processo de co-cristalização em bateladas, de três matrizes diferentes, de forma a melhorar a distribuição granulométrica e a uniformidade dos materiais, assim como estabelecer correlações entre os parâmetros de processo e as propriedades obtidas para os aglomerados cristalinos.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Sacarose (açúcar cristal, marca Mais doce, fornecido pela açucareira Boa Vista) e Eritritol cristalino (Zerose™ Erythritol, fornecido pela Cargill).

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Padronização do processo

Foram utilizados três materiais para a composição da solução a ser cristalizada, sendo eles: Sacarose pura (S), Eritritol puro (E) e uma mistura 1:1 de sacarose:eritritol (MSE). Esses materiais foram dissolvidos em quantidade pré-determinada de água e foram levados a concentração em sistema aberto com auxílio de um *cooktop* de indução (Gourmet Touch TC-HC148, Polishop), programado em sua potência máxima (1400W) até temperaturas estabelecidas para cada um dos materiais. Ao todo 17 ensaio foram realizados para a sacarose pura (S) na tentativa de estabelecer algumas condições experimentais. Os dois primeiros testes com a sacarose foram realizados a uma temperatura de cozimento 122°C, porém, foi notório que a cristalização estava ocorrendo mais rápido do que o desejado, portanto, a partir do terceiro teste a temperatura foi diminuída até 120°C, e a partir do décimo terceiro teste, reduzida e padronizada em 118°C.

Para o eritritol os testes foram feitos inicialmente em temperatura de 132 °C, e em seguida aumentado e padronizado para 134°C, e para a mistura sacarose/eritritol os testes foram feitos inicialmente em temperatura de 134 °C, e em seguida aumentado e padronizado para 138°C.

Para cada temperatura final estabelecida, as caldas concentradas, foram caracterizadas quanto ao seu teor de sólidos solúveis medido pelo índice de refração (refratômetro Abbe digital Q767BD, Quimis). Também foi determinada a taxa de aquecimento (°C/min) até o atingimento da temperatura de estudo, com auxílio de um sistema aquisitor de tempo e temperatura e termopar de imersão (Datalogger Modelo 176T4, marca Testo), programado para registrar a subida de temperatura a cada 10 segundos. Os testes foram realizados no mínimo em triplicata e para se estabelecer a diferença estatística entre as repetições do processo, os resultados para o °Brix da calda antes da cristalização, da densidade aparente, densidade acomodada, granulometria, ângulo repouso, atividade de água e umidade após a cristalização foram tratados estatisticamente por meio de análise de variância (ANOVA) e teste de diferença de Tukey ( $p < 0,05$ ).

A calda concentrada foi transferida para um recipiente em aço-inox, no qual um agitador (Agitador Mecânico Digital TE-039/1, Tecnal) foi acoplado, com haste especialmente configurada/fabricada para o batimento e termopar imerso para registro da temperatura, conforme foto da Figura 1.



**Figura 1.** Sistema de agitação e a haste utilizada para a cristalização dos materiais.

O resfriamento foi feito em condição ambiental, em ambiente com ar condicionado a 22 °C e agitação a baixa velocidade de rotação (160 rpm), sendo o tempo estabelecido e padronizado a partir de resultados obtidos em estudo preliminar para cada um dos materiais estudados. Após o resfriamento, a velocidade de agitação foi gradualmente aumentada, até rotações que variaram entre 400 a 500 rpm de acordo com o tipo de material.

Para a etapa de resfriamento/batimento da sacarose foi utilizado 1 (um) minuto de resfriamento (160 rpm) e 3 minutos e 30 segundos para o batimento (400 rpm). Enquanto, para o eritritol, utilizou-se de 5 (cinco) minutos de resfriamento (160 rpm), 5 (cinco) minutos de batimento a 400 rpm e mais 1 (um) minuto para o batimento a 500 rpm. Para a mistura 1:1, foram aplicados 5 (cinco) minutos de resfriamento (160 rpm), 5 (cinco) minutos de batimento a 400 rpm e mais 6 (seis) minutos para o batimento a 500 rpm.

O histórico térmico do processo de resfriamento e batimento foi registrado com auxílio do Datalogger, para a determinação da taxa de resfriamento (°C/min) e definição da temperatura de início de cristalização, que pode ser observada com o discreto aumento na curva de resfriamento, devido à liberação de calor latente de cristalização.

Com auxílio de um conjunto de peneiras metálicas (Granutest) com diferentes aberturas (3,36 mm, 2,38 mm, 1,41 mm e 0,85 mm), as partículas semi-secas foram separadas e secas em estufa 45 °C por 3 horas. Após o resfriamento, os materiais cristalinos foram embalados para posterior caracterização.

### 2.2.2 Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados quanto a:

**Distribuição granulométrica:** Realizada por separação em peneiras com aberturas previamente definidas (1,18 mm, 0,85 mm, 0,50 mm e 0,25 mm) em função do tamanho dos materiais obtido nos testes, utilizando-se agitador de peneiras PRODUTEST, com reostato ativado na posição 8 por 10 minutos. Análise realizada em triplicata.

**Densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ), densidade acomodada ( $\rho_{ac}$ ), Carr Index (CI) e Hausner Ratio (HR):** Densidade aparente, medindo-se o volume ocupado por aproximadamente 30 g de pó depositado por gravidade em uma proveta graduada de 250 mL com auxílio de um funil para posterior cálculo. Densidade acomodada com volume medido após acomodação física proposta por Astolfi-Filho et al. (2005). CI e HR, calculados de acordo com as equações ( $CI = \frac{\rho_{ac} - \rho_{ap}}{\rho_{ac}} \times 100$ ) e ( $HR = \frac{\rho_{ac}}{\rho_{ap}}$ ), os quais são utilizados como indicativos para capacidade de fluxo e a coesividade do pó, respectivamente. Análises realizadas em triplicata.

**Ângulo de repouso:** Determinado adaptando-se o método por polvilhamento sobre base circular descrito por Teunou, Vasseur e Krawczyk (1995). Para a medida do ângulo de repouso, foram tiradas

fotos e com auxílio de um transferidor online, fez-se a medição. Os resultados são a média de cinco medidas.

**Atividade de água (aw):** Medida diretamente em analisador de atividade de água marca Aqualab, modelo 4TEV, a  $25 \pm 0,5$  °C, com resolução de 0,0001. Análise realizada em triplicata.

**Teor de umidade:** Medida direta por titulação Karl Fischer volumétrica, utilizando-se para a dissolução da amostra solução 2:1 de metanol para formamida. Análise realizada em triplicata.

**Morfologia:** A obtenção das micrografias foi realizada com a amostra espalhada sobre uma lâmina de vidro e observada com auxílio de um microscópio óptico Olympus BX41 (Olympus, Tóquio, Japão) e captura da imagem com o auxílio de uma câmera digital Q-color 3 (Olympus America Inc, Center Valley, EUA).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Padronização do Processo

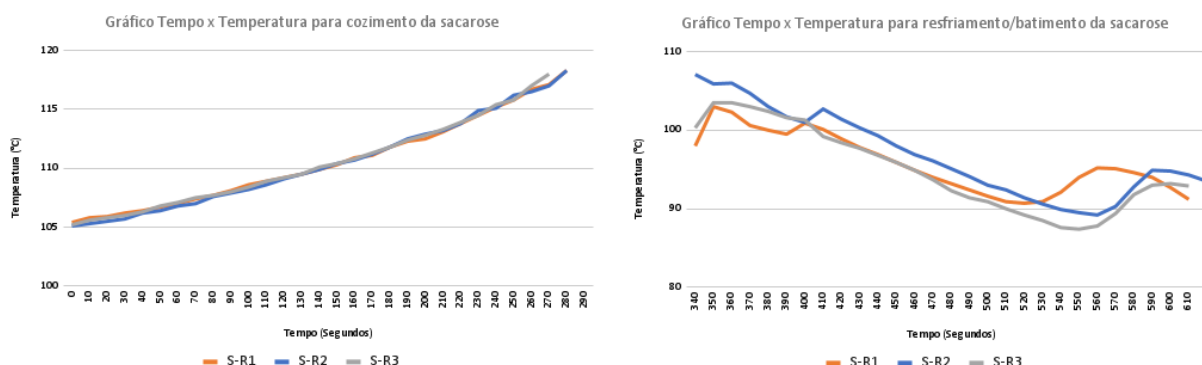
A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para os dados de processo dos testes realizados em triplicata (R1, R2 e R3) com os três materiais; sacarose pura, eritritol puro e a mistura 1:1 de sacarose:eritritol.

Observa-se algumas diferenças para as condições de processo em função do material. De forma geral, a taxa de aquecimento apresentou a seguinte ordem: sacarose<eritritol<mistura. O mesmo resultado é observado para o tempo de cristalização, com a sacarose apresentando uma cristalização mais rápida com 4 minutos e meio, somando-se o resfriamento e o batimento. O eritritol demorou 11 minutos ao todo e a mistura 16 minutos.

**Tabela 1.** Dados obtidos para a padronização do processo de co-cristalização para as triplicatas realizadas com cada material.

	Sacarose			Eritritol			Mistura		
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
Temperatura de cozimento (°C)	118,3	118,3	118	134,2	134,4	133,9	138,8	140	139,9
Tempo de cozimento (min.)	8' 03"	8' 03"	7' 50"	11' 57"	11' 50"	11' 51"	11' 46"	11' 50"	11' 47"
Taxa de aquecimento (°C/min.)	2,76	2,83	2,84	3,27	3,32	3,16	4,09	4,27	4,17
° Brix	90,1	90,3	89,9	82,7	82,5	82,2	89,7	90	90
Tempo de resfriamento (min.)	1'	1'	1'	5'	5'	5'	5'	5'	5'
Tempo de batimento 400 rpm (min.)	3' 30"	3' 30"	3' 30"	5'	5'	5'	5'	5'	5'
Tempo de batimento 500 rpm (min.)	-	-	-	1'	1'	1'	6'	6'	6'
Tempo de secagem 45 °C (h)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Quantidade de massa cristalizada (g)	485	490	490	470	470	470	480	480	480

A Figura 2 apresenta os gráficos para o perfil de aquecimento das caldas até atingir a temperatura final de cozimento para as três repetições com a sacarose (S-R1, S-R2 e S-R3) e para o perfil de resfriamento/batimento das mesmas amostras.

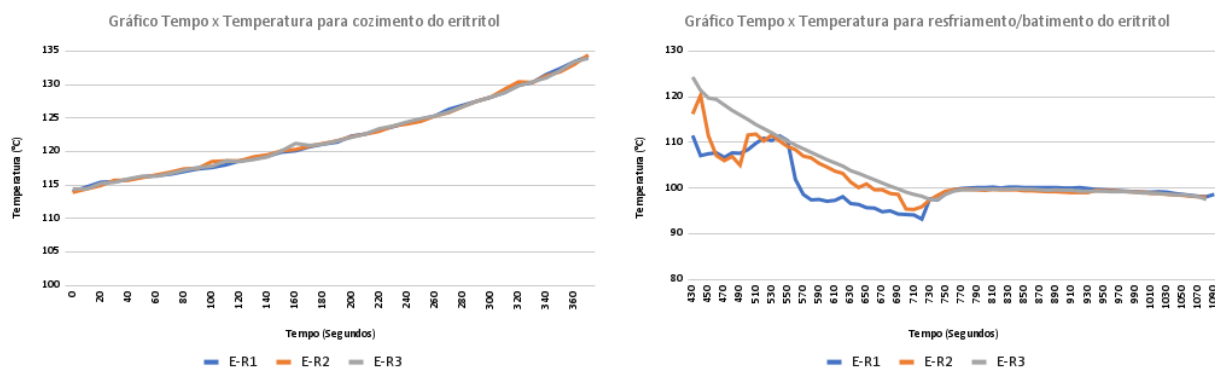


**Figura 2.** Evolução da temperatura durante as etapas de cozimento e resfriamento/batimento para os testes realizados em triplicata com a sacarose.

Observa-se na Figura 2, que o perfil de aquecimento para as três repetições foi bastante similar, com uma taxa média de  $2,81^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Já para a etapa de resfriamento e batimento, observa-se variação entre as três repetições e oscilações entre diminuição e aumento de temperatura. De forma geral, pode-se verificar que o maior ponto de inflexão com elevação da temperatura foi na região entre 190 e 270 segundos após o início do resfriamento, o que sugere aumento na intensidade da cristalização com liberação de calor latente devido à transição de fase. O incremento de temperatura foi de  $4,5^{\circ}\text{C}$ , atingindo o máximo de  $95,2^{\circ}\text{C}$  aos 230 segundos para S-R1,  $5,7^{\circ}\text{C}$  até  $94,9^{\circ}\text{C}$  aos 260 segundos para S-R2 e  $5,8^{\circ}\text{C}$  até  $93,2^{\circ}\text{C}$  aos 270 segundos para S-R3. Outros pontos de inflexão foram observados ao início do batimento. Supõe-se que a medida da temperatura é dificultada pela rapidez e intensidade com que o processo de cristalização está ocorrendo.

A Figura 3 apresenta os gráficos para o perfil de aquecimento das caldas até atingir a temperatura final de cozimento para as repetições com o eritritol (E-R1, E-R2 e E-R3) e para o perfil de resfriamento/batimento das mesmas amostras.

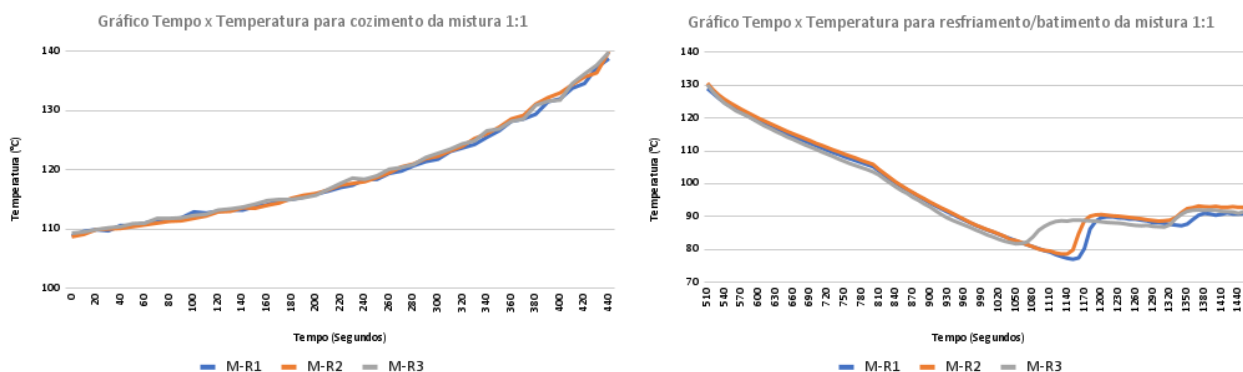




**Figura 3.** Evolução da temperatura durante as etapas de cozimento e resfriamento/batimento para os testes realizados em triplicata com o eritritol.

Para o eritritol, o perfil de aquecimento para as três repetições foi similar, com uma taxa média de  $3,25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Para a etapa de resfriamento e batimento, também houve uma similaridade no ponto de inflexão bem definido na faixa entre 290 e 370 segundos, após o início do resfriamento. Por tanto, a maior intensidade de cristalização ocorre quando aumenta-se a rotação para 400 rpm. O incremento de temperatura foi de  $6,8^{\circ}\text{C}$ , atingindo o máximo de  $100^{\circ}\text{C}$  aos 360 segundos para E-R1,  $4,4^{\circ}\text{C}$  até  $99,7^{\circ}\text{C}$  aos 350 segundos para E-R2 e  $2,2^{\circ}\text{C}$  até  $99,7^{\circ}\text{C}$  aos 370 segundos para E-R3.

A Figura 4 apresenta os gráficos para o perfil de aquecimento das caldas até atingir a temperatura final de cozimento para as três repetições com a mistura sacarose/eritritol (MSE-R1, MSE-R2 e MSE-R3) e para o perfil de resfriamento/batimento das mesmas amostras.



**Figura 4.** Evolução da temperatura durante as etapas de cozimento e resfriamento/batimento para os testes realizados em triplicata com a mistura sacarose/eritritol

Para a mistura sacarose:eritritol, o perfil de aquecimento para as três repetições foi bastante similar, com uma taxa média de  $4,18^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Para a etapa de resfriamento e batimento, também houve uma similaridade no perfil de temperatura para as três repetições, com um primeiro ponto de inflexão na faixa entre 560 e 710 segundos, após o início do resfriamento. O incremento de temperatura foi de  $12,9^{\circ}\text{C}$ , atingindo o máximo de  $89,9^{\circ}\text{C}$  aos 710 segundos para MSE-R1,  $12^{\circ}\text{C}$



até 90,6 °C aos 700 segundos para MSE-R2 e 7 °C até 88,7 °C aos 630 segundos para MSE-R3. Nota-se que a mistura sacarose:eritritol apresentou o maior aumento de temperatura em seu ponto de inflexão quando comparada às demais matrizes estudadas. Através do gráfico é possível notar também a presença de um segundo ponto de inflexão na faixa entre 800 e 880 segundos, após o início do resfriamento. Quanto ao segundo ponto, temos que, o incremento de temperatura foi de 3,8 °C, atingindo o máximo de 91 °C aos 880 segundos para MSE-R1, 4,6 °C até 93,2 °C aos 870 segundos para MSE-R2 e 5,2 °C até 92 °C aos 870 segundos para MSE-R3.

A Tabela 2 apresenta os resultados para a medida do teor de sólidos (°Brix), determinado ao final do cozimento, para a densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) e densidade acomodada ( $\rho_{ac}$ ) dos materiais cristalizados, mostrando a diferença estatisticamente significativa (95% de significância) para as repetições entre os testes.

**Tabela 2.** Resultados para o °Brix, densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ), densidade acomodada ( $\rho_{ac}$ ), Car Index (CI) e Hausner Ratio (HR) dos testes realizados em triplicata e a diferença significativa (Teste de Tukey) entre eles.

	Sacarose					Eritritol					Mistura sacarose/eritritol				
	$\rho_{ap}$ (g/mL)	$\rho_{ac}$ (g/mL)	°Brix	CI	HR	$\rho_{ap}$ (g/mL)	$\rho_{ac}$ (g/mL)	°Brix	CI	HR	$\rho_{ap}$ (g/mL)	$\rho_{ac}$ (g/mL)	°Brix	CI	HR
R1	0,577 <sup>b</sup>	0,612 <sup>a</sup>	90,0 <sup>ab</sup>	5,72 <sup>a</sup>	1,06 <sup>a</sup>	0,687 <sup>a</sup>	0,714 <sup>a</sup>	82,7 <sup>a</sup>	3,81 <sup>a</sup>	1,04 <sup>a</sup>	0,612 <sup>a</sup>	0,676 <sup>a</sup>	89,7 <sup>a</sup>	9,52 <sup>a</sup>	1,10 <sup>a</sup>
R2	0,581 <sup>ab</sup>	0,616 <sup>a</sup>	90,2 <sup>a</sup>	5,80 <sup>a</sup>	1,06 <sup>a</sup>	0,690 <sup>a</sup>	0,714 <sup>a</sup>	82,5 <sup>a</sup>	3,44 <sup>a</sup>	1,03 <sup>a</sup>	0,616 <sup>a</sup>	0,674 <sup>a</sup>	90,0 <sup>a</sup>	8,53 <sup>a</sup>	1,09 <sup>a</sup>
R3	0,612 <sup>a</sup>	0,645 <sup>a</sup>	89,9 <sup>b</sup>	5,10 <sup>a</sup>	1,05 <sup>a</sup>	0,687 <sup>a</sup>	0,714 <sup>a</sup>	82,2 <sup>a</sup>	3,81 <sup>a</sup>	1,04 <sup>a</sup>	0,623 <sup>a</sup>	0,677 <sup>a</sup>	90,0 <sup>a</sup>	7,96 <sup>a</sup>	1,08 <sup>a</sup>

Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença estatisticamente significativa entre as amostras pelo Teste de Tukey para  $p < 0,05$ .

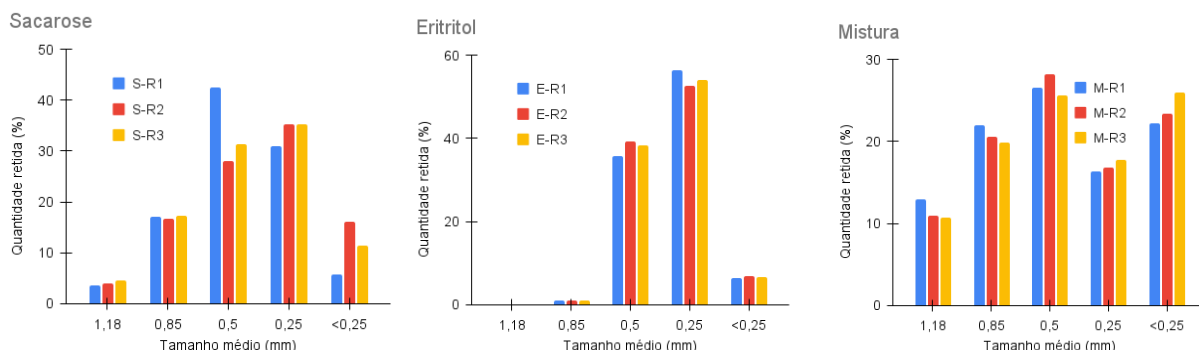
Observando os resultados obtidos para sacarose (Tabela 2), é possível verificar que as repetições S-R1 e S-R3, apresentaram diferença significativa para a densidade aparente e similaridade de ambas para a amostra S-R2. Quanto ao teor de sólidos (°Brix) das repetições S-R2 e S-R3 apresentam diferença significativa entre si e similaridade para a amostra S-R1. Por fim, quanto a densidade acomodada, Car Index e Hausner Ratio, não foi observada diferença significativa entre as três amostras.

Para o eritritol puro e para a mistura sacarose:eritritol não há diferença significativa entre as amostras em nenhuma das características citadas anteriormente (densidade aparente, densidade acomodada, brix, Car index e Hausner ratio), mostrando uma padronização do processo.

De forma geral, a densidade aparente e a densidade acomodada, apresentou a seguinte ordem: sacarose < mistura < eritritol. Para CI, os maiores valores foram observados para a mistura, seguido da sacarose e o eritritol com o menor deles.

Nota-se também a similaridade do teor de sólidos (°Brix) da mistura sacarose:eritritol com a sacarose pura, sendo ambas maiores que o apresentado nas amostras de eritritol puro.

A Figura 5, apresenta os resultados para a distribuição granulométrica para as 3 matrizes estudadas.



**Figura 5.** Distribuição granulométrica para os testes com a sacarose, eritritol e mistura sacarose/eritritol, em triplicata .

Através da Figura 5 é possível notar que a maior parte dos cristais de sacarose (>63%) ficaram retidos nas peneiras de 0,25 mm e 0,5 mm. Enquanto cerca de 17% das amostras apresentaram grânulos retidos na peneira de 0,85 mm e em uma menor parcela esteve o material com menos de 0,25 mm (5 a 16%).

Para o eritritol, nota-se que mais da metade (52 a 56%) dos cristais ficaram retidos na peneira com abertura de 0,25 mm, e sequencialmente temos a peneira de 0,5 mm retendo cerca de 31 a 39% de material, contabilizando 92% dos grânulos retidos em ambas peneiras. Ademais, é interessante notar que a matriz de eritritol apresentou a menor porcentagem de grânulos acima de 0,85 mm, não excedendo a faixa de 1,2% em nenhuma das repetições. Também é de se destacar a baixa porcentagem de material com menos de 0,25 mm comparando-a às outras matrizes, não ultrapassando os 7% de grânulos em nenhuma das repetições.

É perceptível notar que a matriz contendo sacarose e eritritol na proporção 1:1 apresenta a maior heterogeneidade de tamanho de seus grânulos, tendo acima de 10% de material retido em todas as suas separações. Vale destacar ainda, que para a mistura houve dois extremos, sendo a matriz com maior quantidade de material retido na peneira de 1,18 mm, entre 10 a 13%, e também, a matriz com maior média de grânulos menores que 0,25 mm, contendo cerca de 22 a 26% de material nesta faixa.

A Tabela 3 apresenta os resultados para a medida da atividade de água (aw), do teor de umidade (%) e do ângulo repouso (°) dos materiais cristalizados, mostrando a diferença estatisticamente significativa (95% de significância) para as repetições entre os testes.

Os resultados para a umidade e atividade de água dos materiais mostraram variações entre as repetições e entre os diferentes materiais. Essa variação sugere que o processo de concentração da calda, bem como a secagem pós-cristalização, precisam ser melhor definidos e controlados para produzir materiais mais homogêneos.

**Tabela 3.** Resultados para a atividade de água ( $a_w$ ), teor de umidade (%) e o ângulo repouso ( $^\circ$ ) dos testes realizados em triplicata e a diferença significativa (Teste de Tukey) entre eles.

	Sacarose			Eritritol			Mistura sacarose/eritritol		
	$a_w$	Umidade (%)	°Ângulo Repouso	$a_w$	Umidade (%)	°Ângulo Repouso	$a_w$	Umidade (%)	°Ângulo Repouso
R1	0,577 <sup>a</sup>	1,48 <sup>c</sup>	39,3 <sup>a</sup>	0,478 <sup>b</sup>	1,57 <sup>a</sup>	29,8 <sup>a</sup>	0,467 <sup>c</sup>	2,37 <sup>ab</sup>	36,3 <sup>a</sup>
R2	0,564 <sup>a</sup>	2,11 <sup>b</sup>	34,8 <sup>b</sup>	0,531 <sup>a</sup>	1,49 <sup>a</sup>	27,5 <sup>a</sup>	0,485 <sup>b</sup>	2,54 <sup>a</sup>	36,5 <sup>a</sup>
R3	0,580 <sup>a</sup>	2,66 <sup>a</sup>	35,9 <sup>ab</sup>	0,452 <sup>c</sup>	1,46 <sup>a</sup>	29,8 <sup>a</sup>	0,505 <sup>a</sup>	2,14 <sup>b</sup>	36,2 <sup>a</sup>

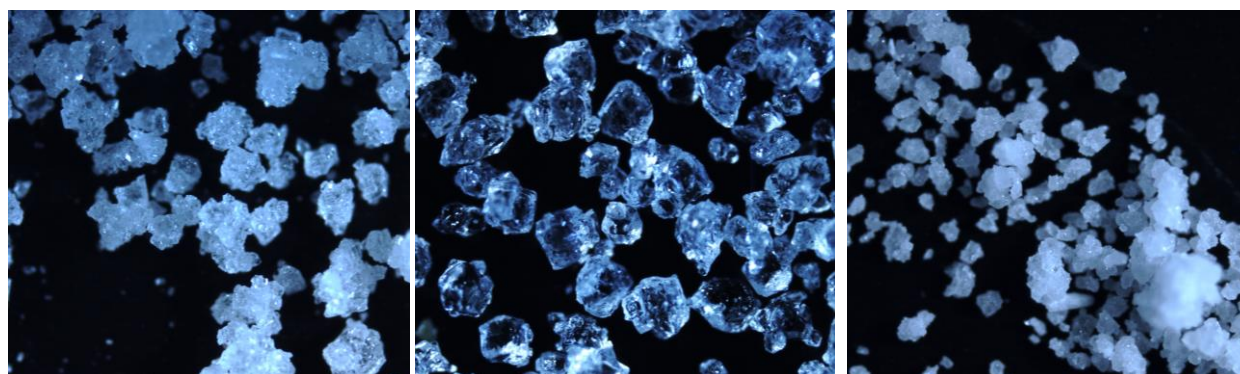
Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença estatisticamente significativa entre as amostras pelo Teste de Tukey para  $p < 0,05$ .

Para os testes de sacarose observou-se similaridade para as amostras quanto a sua atividade de água, porém apresentou diferença significativa para umidade, exibindo valores com grandes variações. Quanto ao ângulo de repouso, houve diferença significativa entre as amostras S-R1 e S-R2 e similaridade delas com a amostra S-R3.

No que se refere às amostras de eritritol, houve diferença significativa entre as 3 amostras quanto a sua atividade de água. Em contrapartida, os valores de umidade e ângulo de repouso se mostraram semelhantes um com o outro, tendo o eritritol os menores valores para esta medida.

Com relação a mistura sacarose:eritritol não foi observada diferença significativa entre as repetições para o ângulo de repouso, e diferença significativa entre todas as amostras para a atividade de água. Para a umidade, houve diferença significativa entre as amostras M-R2 e M-R3.

A Figura 6 mostra imagens de microscopia ótica para os co-cristais, evidenciando a diferença morfológica entre eles. O co-cristal de eritritol tem uma forma prismática com bordas bem definidas e superfície lisa, indicando um crescimento cristalino bem organizado. Em contraste, os co-cristais de sacarose e da mistura exibem uma estrutura mais irregular, típica da co-cristalização de sacarose.



**Figura 6.** Imagens dos co-cristais de sacarose, eritritol e mistura, respectivamente, com aumento de 40x para a microscopia ótica



#### 4. CONCLUSÃO

Conclui-se que a matriz de eritritol apresentou o processo de co-cristalização mais padronizado, com uma uniformidade maior para a distribuição granulométrica e tamanhos de grânulos menores de 0,5mm, não apresentando diferença significativa, com exceção apenas para a sua atividade de água. É possível inferir que há diferença entre as condições de processo para as três matrizes e parece haver uma modificação do hábito de cristalização quando a sacarose é misturada ao eritritol. De forma geral, a sacarose cristaliza-se mais rapidamente e quando misturada ao eritritol provoca uma diminuição da velocidade de formação dos cristais, com aumento do tamanho dos grânulos e diminuição na sua atividade de água. Além de apresentarem uma aparência mais opaca e de estrutura irregular, o que pode afetar suas propriedades físicas e químicas.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa auxílio, a toda equipe do Cereal Chocotec, especialmente à minha orientadora, por todo suporte, confiança e compartilhamento de conhecimento.

#### 6. REFERÊNCIAS

- ASTOLFI FILHO, Z., SOUZA, A.C, REIPERT, E.C.D, TELIS, V.R.N. Encapsulação de suco de maracujá por co-cristalização com sacarose: cinética de cristalização e propriedades físicas. **Food Science and Technology**, v. 25, n. 4, p. 795-801, out.-dez. 2005.
- CHEZANOGLU, E; GOULA, A. M. Co-Crystallization in Sucrose: A Promising Method for Encapsulation of Food Bioactive Components. **Trends in Food Science & Technology**, v. 114, p. karankaur262-274, 2021.
- HARTEL, RICHARD W.; VON ELBE, JOACHIM H.; HOFBERGER, RANDY. **Confectionery science and technology**. Berlin/Heidelberg, Germany: Springer, 2018.
- MCHEN, P. M. G. The Co-Crystallisation of Sugars by the Supersaturation Process. **The University of Hull**, 2008.
- QUEIROZ, M. B.; SOUSA, F. R.; SILVA, L. B.; ALVES, R. M. V.; ALVIM, I. D. Co-crystallized sucrose-soluble fiber matrix: Physicochemical and structural characterization. **LWT-Food science and technology**, v. 154, p. 112685, 2022.
- TEUNOU, E.; VASSEUR, F.J.; KRAWCZYK, P.M. Measurement and interpretation of bulk solids angle of repose for industrial process design. **Powder: Handling & Processing**, v.7, p. 219-227, 1995.
- TYAPKOVA, O.; BADER-MITTERMAIER, S.; SCHWEIGGERT-WEISZ, U. Factors influencing crystallization of erythritol in aqueous solutions: a preliminary study. **Journal of food research**, v. 1, n. 4, p. 207, 2012.
- WANG, T.; HAN, Y. Erythritol cocrystals and method of making same. **U.S. Patent Application** n. 13/836,740, 26 dez. 2013.
- ZUMBÉ, A.; LEE, A.; STOREY, D. Polyols in confectionery: the route to sugar-free, reduced sugar and reduced calorie confectionery. **British Journal of Nutrition**, v. 85, n. 1, p. 31-45, 2001.