

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS – DETA
CAMPUS DE SÃO JOSÉ DO RIO PRETO - SP**

DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA E SECAGEM DE MAÇÃS

I. COMPORTAMENTO DO TECIDO EM SOLUÇÕES OSMÓTICAS

II. MODELAGEM MATEMÁTICA DA DIFUSÃO

Engenheiro Alan Eduardo Rodrigues

São José do Rio Preto – SP

Agosto 2003

ALAN EDUADO RODRIGUES

**DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA E SECAGEM DE
MAÇÃS**

**I. COMPORTAMENTO DO TECIDO EM
SOLUÇÕES OSMÓTICAS**

II. MODELAGEM MATEMÁTICA DA DIFUSÃO

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos (Área de Concentração: Engenharia de Alimentos).

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Mauro

São José do Rio Preto

Agosto 2003

Rodrigues, Alan Eduardo

Desidratação Osmótica e Secagem de Maçã: I. Comportamento do tecido em soluções osmótica. II. Modelagem Matemática da Difusão / Alan Eduardo Rodrigues – São José do Rio Preto : [s.n.], 2003.

122 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Maria Aparecida Mauro.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas.

1. Maçã – Secagem – Desidratação Osmótica. 2. Coeficiente de Difusão de Água – Encolhimento – Densidade 3. Sacarose – Lei de Fick – Coeficiente de Difusão de Sacarose. 4. Microscopia. 5. Modelo Matemático. 6. Engenharia de Alimentos. I. Mauro, Maria Aparecida. II. Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências. Letras e Ciências

ALAN EDUARDO RODRIGUES

**DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA E SECAGEM DE
MAÇÃS**

**I. COMPORTAMENTO DO TECIDO EM
SOLUÇÕES OSMÓTICAS**

II. MODELAGEM MATEMÁTICA DA DIFUSÃO

COMISSÃO JULGADORA

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Prof.^a. Dr.^a. Maria Aparecida Mauro

Prof. Dr. Fábio Yamashita

Prof.^a. Dr.^a. Mieko Kimura

Prof.^a. Dr.^a. Ana Lúcia Gabas

Prof.^a. Dr.^a. Vânia Regina Nicolleti Telis

São José do Rio Preto, 30 de setembro de 2003.

DADOS CURRICULARES

ALAN EDUARDO RODRIGUES

NASCIMENTO	18.08.1976 – RIBEIRÃO PRETO/SP
FILIAÇÃO	Bento Rodrigues Sobrinho Maria Odysseá Simões Flório Rodrigues
03/94 à 12/98	Curso de Graduação em Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual Paulista
03/01 à 09/03	Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, nível mestrado, na Universidade Estadual Paulista, Câmpus de São José do Rio Preto/SP.

Aos meus pais, Bento e Maria Odysseia e irmãs Carla e Camila, os
quais muito amo.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

À Prof^ª. Dr^ª. Maria Aparecida Mauro, não apenas pela orientação durante o mestrado, mas pelo crescimento humano, profissional e científico proporcionado.

Aos Professores Doutores Mieko Kimura e Fábio Yamashita pelos valiosas sugestões na elaboração da dissertação.

Aos Professores Doutores Vânia Regina Nicoletti Telis e Javier Telis Romero pela participação da banca de Qualificação.

Ao Prof. Dr. Sebastião Roberto Taboga, pela colaboração e auxílio técnico na elaboração dos ensaios de microscopia.

A amiga e companheira de laboratório Sandra Mourão Monnerat pelo apoio pessoal e nos trabalhos em comum realizados.

Aos técnicos João Jesuíno e Newton Mayer Filho pelo companheirismo e ajuda no desenvolvimento dos experimentos.

À todos os professores do DETA, que de uma forma direta ou indireta, colaboraram para a realização deste trabalho.

Aos TÉCNICOS e SECRETARIA do DETA/IBILCE, pela convivência nestes anos.

Ao amigo Marcelo e colegas do departamento pelo agradável convívio no decorrer deste trabalho.

À Capes pelo auxílio financeiro e FAPESP pelo suporte para a realização da pesquisa.

“O que quer que você seja capaz de fazer, ou imagina ser capaz, comece.
Ousadia contém gênio, poder e magia.”

Goethe

SUMÁRIO

Índice de Figuras	i
Índice de Tabelas	v
Nomenclatura.....	vii
Resumo.....	01
Abstract.....	03
I. Introdução	05
II. Revisão Bibliográfica.....	10
III. Objetivos	19
IV. Efeito da desidratação osmótica no tecido celular da maçã	20
IV.1. Introdução	20
IV.2. Estrutura Celular	21
IV.3. Materiais e Métodos	24
IV.4. Resultados e Discussão	25
IV.5. Conclusão	32
V. Desidratação Osmótica	33
V.1. Resumo	33
V.2. Modelo Matemático	33
V.3. Materiais e Métodos	39
V.3.1. Processo de Desidratação Osmótica	39

V.3.2. Ensaio de Equilíbrio	40
V.3.3. Encolhimento Unidimensional e Volumétrico	40
V.3.4. Metodologia Analítica	41
V.4. Resolução do Modelo	42
V.5. Resultados e Discussão	44
V.5.1. Ensaio de Desidratação Osmótica.	44
V.5.2. Ensaio de Equilíbrio	48
V.5.3. Sobre as observações microscópicas e os ensaios de equilíbrio.....	49
V.5.4. Determinação de Concentrações Volumétricas	50
V.5.5. Encolhimento Unidimensional durante a Desidratação Osmótica.	53
V.5.6. Cálculos das Concentrações Volumétricas por frações de massa	55
V.5.7. Determinação dos Coeficientes Efetivos Binários para a água e para a sacarose	56
V.5.8. Perfis de Concentrações	61
V.5.7.1. Perfis de Água	61
V.5.7.2. Perfis de Sacarose	63
V.6. Conclusão	65
VI. Secagem Convectiva	66
VI.1. Resumo.....	66

VI.2. Introdução.....	66
VI.3. Modelo Matemático	67
VI.4. Materiais e Métodos	73
VI.5. Resultados e Discussão.....	75
VI.5.1. Avaliação do Efeito da Temperatura.....	75
VI.5.2. Avaliação do Efeito do Tratamento	79
VI.5.3. Encolhimento	83
VI.5.4. Determinação dos Coeficientes Efetivos Binários para a Água durante Secagem com ar aquecido	89
VI.5.5. Perfis de Água na Secagem	96
VI.6. Conclusão	106
VII. Conclusões	107
VII.1. Considerações Gerais	107
VII.2. Sugestões	109
VIII. Referências Bibliográficas	110
Apêndice I.....	120
Apêndice II.....	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1: Produção Brasileira de maçã nos principais estados produtores no período de 1990 a 2002.	7
Figura IV.1: Esquema de uma célula eucariótica de vegetal com tecido parenquimático	22
Figura IV.2: Maçã <i>in natura</i> (Controle)	29
Figura IV.3: 10% sacarose / 25' DO	29
Figura IV.4: 15% sacarose/5h30' DO	29
Figura IV.5: 15% sacarose/ 22h DO	29
Figura IV.6: 20% sacarose/ 5h DO	29
Figura IV.7: 30% sacarose/ 5h DO	29
Figura IV.8: 30% sacarose/ 5h DO com sorbato.....	30
Figura IV.9: 30% sacarose/38h DO	30
Figura IV.10: 40% sacarose/ 4h DO	30
Figura IV.11: 40% sacarose/ 4h DO com sorbato.....	30
Figura IV.12: 40% sacarose/ 22h DO	30
Figura IV.13: 40% sacarose/ 29h DO	30
Figura IV.14: 50% sacarose/3h40' DO	31
Figura IV.15: 50% sacarose/4h DO com sorbato.....	31
Figura IV.16: 50% sacarose/29h30' DO	31
Figura IV.17: 50% sacarose/ 29h30 DO	31

Figura IV.18: 60% sacarose/3h30 DO	31
Figura IV.19: 68% sacarose/ 10' DO	31
Figura V.1: Encolhimento em função da fração de massa de água durante o processo de osmótica para 40, 50 e 60%.....	55
Figura V.2: Comparação entre coeficientes de difusão binários em soluções puras (Henrion, 1964) e binários efetivos para maçãs em solução a 40%, 50% e 60%, 27° C	59
Figura V.3: Comparação entre os valores de concentração experimentais e calculados (adimensionais), de água (A) e de sacarose (B), durante os tratamentos em soluções osmóticas a 40, 50 e 60%....	60
Figura V.4: Perfis de concentração de água para diferentes tempos de DO 40%.....	62
Figura V.5: Perfis de concentração de água para diferentes tempos de DO 50%.....	62
Figura V.6: Perfis de concentração de água para diferentes tempos de DO 60%.....	63
Figura V.7: Perfis de concentração de sacarose para diferentes tempos de DO 40%.....	64
Figura V.8: Perfis de concentração de sacarose para diferentes tempos de DO 50%.....	64
Figura V.9: Perfis de concentração de sacarose para diferentes tempos de DO 60%.....	65
Figura VI.1: Esquema do secador convectivo com recirculação de ar.....	74
Figura VI.2: Curvas de secagem de fatias de maçã <i>in natura</i> para diferentes temperaturas; $e_0 = 4\text{mm}$	76

Figura VI.3: Curvas de secagem de fatias de maçã tratadas a 40% em diferentes temperaturas; $e_0 = 3,2\text{mm}$	76
Figura VI.4: Curvas de secagem de fatias de maçã tratadas a 50% em diferentes temperaturas de secagem; $e_0 = 2,9\text{mm}$	77
Figura VI.5: Curvas de secagem de fatias de maçã tratadas a 60% para diferentes temperaturas; $e_0 = 2,6\text{mm}$	77
Figura VI.6: Curvas de secagem de maçã <i>in natura</i> e tratadas a 40, 50 e 60% para 50°C.....	79
Figura VI.7: Curvas de secagem de maçã <i>in natura</i> e tratadas a 40, 50 e 60% para 60°C.....	81
Figura VI.8: Curvas de secagem de maçã <i>in natura</i> e tratadas a 40, 50 e 60% para 70°C.....	81
Figura VI.9: Curvas de secagem de maçã <i>in natura</i> e tratadas a 40, 50 e 60% para 80°C.....	82
Figura VI.10: Coeficientes de difusão de água em fatias de maçã <i>in natura</i> secadas com ar aquecido (2 m/s), em diferentes temperaturas...	91
Figura VI.11: Coeficientes de difusão de água em fatias de maçã (DO 40%) secadas com ar aquecido, 2 m/s, em diferentes temperaturas	92
Figura VI.12: Coeficientes de difusão de água em fatias de maçã (DO 50%) secadas com ar aquecido, 2 m/s, em diferentes temperaturas	92
Figura VI.13: Coeficientes de difusão de água em fatias de maçã (DO 60%) secadas com ar aquecido, 2 m/s, em diferentes temperaturas	93

Figura VI.14: Perfil de secagem <i>in natura</i> para a temperatura de 50°C.....	98
Figura VI.15: Perfil de secagem <i>in natura</i> para a temperatura de 60°C.....	98
Figura VI.16: Perfil de secagem <i>in natura</i> para a temperatura de 70°C.....	99
Figura VI.17: Perfil de secagem <i>in natura</i> para a temperatura de 80°C.....	99
Figura VI.18: Perfil de secagem para DO 40% para a temperatura de 50°C	100
Figura VI.19: Perfil de secagem para DO 40% para a temperatura de 60°C	100
Figura VI.20: Perfil de secagem para DO 40% para a temperatura de 70°C	101
Figura VI.21: Perfil de secagem para DO 40% para a temperatura de 80°C	101
Figura VI.22: Perfil de secagem para DO 50% para a temperatura de 50°C	102
Figura VI.23: Perfil de secagem para DO 50% para a temperatura de 60°C	102
Figura VI.24: Perfil de secagem para DO 50% para a temperatura de 70°C	103
Figura VI.25: Perfil de secagem para DO 50% para a temperatura de 80°C	103
Figura VI.26: Perfil de secagem para DO 60% para a temperatura de 50°C	104
Figura VI.27: Perfil de secagem para DO 60% para a temperatura de 60°C	104
Figura VI.28: Perfil de secagem para DO 60% para a temperatura de 70°C	105
Figura VI.29: Perfil de secagem para DO 60% para a temperatura de 80°C	105

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela V.1: Teor de água (ρ_A) e sacarose (ρ_B), Variação de massa e Perda de água em relação à massa inicial, e densidade experimental (r_{medido}) para os tempos de D.O. a 40%, 27°C.....	45
Tabela V.2: Teor de água (ρ_A) e sacarose (ρ_B), Variação de massa e Perda de água em relação à massa inicial, e densidade experimental (r_{medido}) para os tempos de D.O. a 50%, 27°C.....	46
Tabela V.3: Teor de água (ρ_A) e sacarose (ρ_B), Variação de massa e Perda de água em relação à massa inicial, e densidade experimental (r_{medido}) para os tempos de D.O. a 60%, 27°C.....	47
Tabela V.4: Análises de maçãs equilibradas em soluções de sacarose.....	48
Tabela V.5: Densidades experimentais, densidades calculadas sem ar e adimensionais para água (A) e sacarose (B) em DO a 40%.....	51
Tabela V.6: Densidades experimentais, densidades calculadas sem ar e adimensionais para água (A) e sacarose (B) em DO a 50%.....	52
Tabela V.7: Densidades experimentais, densidades calculadas sem ar e adimensionais para água (A) e sacarose (B) em DO a 60%.....	52
Tabela V.8: Encolhimento durante a DO em soluções a 40, 50 e 60%, 27°C, descrito segundo a Equação (V.33)	53
Tabela V.9: Encolhimento durante a DO em soluções a 40, 50 e 60%, 27°C, descrito segundo a Equação (V.34)	54
Tabela V.10: Parâmetros da Eq. linear (V.35) que relaciona concentração volumétrica (ρ_k) com fração de massa (ρ_k), para os diferentes tratamentos em soluções osmóticas (40, 50 e 60 %)	56

Tabela V.11: Coeficientes $D_{A,m}$ e $D_{B,m}$ determinados em tratamentos osmóticos de fatias de maçã em soluções aquosas de água e sacarose (Eq. V.26).....	58
Tabela VI.1: Umidade inicial e final, densidades osmóticas e secadas, e Encolhimentos na DO, na Secagem e Total para maçã <i>in natura</i> secadas em 40, 50, 60 e 80°C	84
Tabela VI.2: Umidade inicial e final, densidades osmóticas e secadas, e Encolhimentos na DO, na Secagem e Total para tratamento de 2horas a 40% e secagem em 50, 60, 70 e 80°C	84
Tabela VI.3: Umidade inicial e final, densidades osmóticas e secadas, e Encolhimentos na DO, na Secagem e Total para tratamento de 2horas a 50% e secagem em 50, 60, 70 e 80°C	84
Tabela VI.4: Umidade inicial e final, densidades osmóticas e secadas, e Encolhimentos na DO, na Secagem e Total para tratamento de 2horas a 60% e secagem em 50, 60, 70 e 80°C	85
Tabela VI.5: Parâmetros de ajuste das equações lineares obtidas para os coeficientes de encolhimento volumétrico, durante a secagem (50, 60, 70 e 80 °C) em função da umidade (bs), para maçã <i>in natura</i> e tratadas em soluções osmóticas a 40, 50 e 60%.....	88
Tabela VI.6: Constantes da Equação (VI.20) representando o coeficiente de difusão de água em fatias de maçã <i>in natura</i> e tratadas osmoticamente em soluções aquosas de sacarose a 40, 50 e 60% (p/p), em secagem com ar aquecido a 50, 60, 70 e 80° C (2 m/s)	91

NOMENCLATURA

a, b	constantes	
AR	teor de açúcares redutores	
C	concentração volumétrica de água (adimensional) na DO (eq. V.18) e na secagem (eq. VI.14)	
D_{km}	coeficiente de difusão efetivo binário da espécie k difundindo através do meio m ($k=A,B,S$)	$[L^2/t]$
D_{AA}^*, D_{BB}^*	coeficientes (eqs. V.10 e V.12)	$[L^2/t]$
D_{AB}^*, D_{BA}^*	coeficientes (eqs V.11 e V.13)	$[L^2/t]$
G	concentração volumétrica de sacarose (adimensional) (eq. V.19)	
h	espessura da fatia no tempo t de processo	$[L]$
\vec{j}_k	fluxo de massa das espécies k relativas a vel. mássica média \bar{v}	$[M/L^2t]$
\vec{j}_k^C	fluxo de massa das espécies k relativo a velocidade de referência dos solutos C , ($k=A, B$)	$[M/L^2t]$
L_o	comprimento característico inicial da fatia	$[L]$
M	massa	$[M]$
P	pressão	$[M/Lt^2]$
s^*	coeficiente de encolhimento local	$[L^3/L^3]$
s_b	coeficiente de encolhimento volumétrico	$[L^3/L^3]$
t	tempo	$[t]$
T	temperatura	$[^\circ C]$
\vec{v}_k	velocidade das espécies k ($k = A, B$ e C)	$[L/t]$
\bar{v}	velocidade mássica média	$[L/t]$
V	volume representativo do tecido após encolhimento	$[L^3]$
V^S	volume final das fatias secadas	$[L^3]$
V^{DO}	volume final das fatias desidratadas osmoticamente	$[L^3]$
w	fração de massa	

X, X^*	teor de umidade em base seca	
z	coordenada espacial	[L]

Subíndices e Superíndices

0	tempo inicial
A	água
B	sacarose
C	sólidos insolúveis e sólidos solúveis originais do tecido
eq	equilíbrio (superfície)
k	$k=A, B, C$
m	meio
S	sólidos

Símbolos Gregos

ΔM	$(M - M^0)$	[M]
r_k	concentração volumétrica das espécies k ($k= A, B$ e C)	[M/L ³]
r	densidade	[M/L ³]
r^*	densidade do elemento puro	[M/L ³]
r_{calc}	concentração volumétrica considerando o volume ocupado pelos componentes sólidos e líquidos (sem ar)	[M/L ³]
ω_k	fração de massa das espécies k ($k=A, B$ e C)	
z	coordenada material, adimensional	

Operadores

∇	Operador Nabla
\cdot	Produto Vetorial

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a influência da aplicação de tratamentos osmóticos em maçã, cultivar Fuji, sobre a subsequente secagem deste produto.

Analisou-se qualitativamente a integridade das células em soluções aquosas com diferentes concentrações de sacarose e para diferentes tempos de exposição, utilizando-se técnicas de microscopia ótica, o que possibilitou constatar que, mesmo para altas concentrações de solução osmótica (até 50%, p/p) o tecido manteve boa parte de sua estrutura intacta.

A cinética da desidratação osmótica de fatias de maçãs (4 mm) em soluções de 40, 50 e 60% de sacarose (p/p), a 27 °C, foi modelada. Posteriormente, fatias desidratadas nas mesmas soluções de sacarose, por um período de 2 horas, foram secadas com ar aquecido (50, 60, 70 e 80°C) até atingirem umidades próximas do equilíbrio.

Na Desidratação Osmótica (DO), valores experimentais de concentração média de água e de sacarose foram ajustados a um modelo matemático que considera o fluxo global em um tecido que sofre encolhimento e coeficientes de difusão dependentes da concentração. O modelo integra simultaneamente duas equações diferenciais, para água e sacarose.

Os coeficientes efetivos binários determinados para as duas espécies são muito inferiores a coeficientes para soluções puras, sendo que os coeficientes são maiores para a solução osmótica menos concentrada (40%). Os coeficientes de água mostram dependência não usual com a concentração. Perfis de concentração simulados indicam que

a sacarose difunde profundamente no tecido quando a solução osmótica é mais diluída.

Na secagem, os valores experimentais de concentração média de água foram ajustados a um modelo matemático, que considera o encolhimento e o perfil de umidade inicial desenvolvido na DO, além do coeficiente de difusão dependente da concentração.

O tratamento dos tecidos conduz a coeficientes de difusão efetivos binários menores que de tecidos *in natura*. A dependência dos coeficientes com a concentração, nas fatias tratadas, é inversa à *in natura*. A dependência dos coeficientes com a concentração, nas fatias tratadas, é inversa à *in natura*.

Uma avaliação dos efeitos da desidratação osmótica e sobre as cinéticas de secagem e sobre os produtos finais mostra que, quanto maior a impregnação, menor a eficiência nos períodos iniciais de secagem e menor a compactação do produto.

ABSTRACT

In this work the effect of the osmotic treatments on the subsequent drying of apple Fuji was studied. The integrity of the cells after different times of exposition in various sucrose solution concentrations was analyzed qualitatively, using light microscopy. Even for high concentrations (up to 50%, w/w), part of the cell structure remained intact.

The kinetic of the osmotic dehydration of apple slices (4mm) in solutions of 40, 50 and 60% of sucrose, 27°C, was determined. Slices dehydrated for 2 hours were air-dried (50, 60, 70 and 80°C) until moisture content equilibrium.

In the Osmotic Dehydration (OD), experimental data of water and sucrose average concentration were adjusted to a mathematical model that take into account the bulk flow in a shrinking tissue and diffusion coefficients with concentration dependence. The model integrates two differentials equations simultaneously, for water and sucrose.

Binary effective coefficient for the water and sucrose are lower than the coefficients for pure solutions. The highest values were the ones determined for the 40% osmotic solution. The water coefficients show unusual dependence with the solution concentration. Concentration profiles indicate that for more diluted osmotic solutions, the sucrose reaches deeper layers of the tissue.

In the drying, the experimental values of average water concentration were adjusted to a mathematical model, that considers shrinking, initial moisture content profile from OD and diffusion coefficients with dependence concentration.

Treated tissues presented lower diffusion effective coefficients when compared to fresh tissue. In addition, the concentration dependence of the coefficients was inverse to fresh sample.

A final analyses of the effect of the osmotic pre-treatment on the drying kinetics and on the quality of final products leads to the following conclusion: the greater the sucrose intake, the lower the drying efficiency and the higher the product porosity.

I. INTRODUÇÃO

As frutas e vegetais exercem um papel fundamental na nutrição humana, constituindo fontes indispensáveis de nutrientes, vitaminas e minerais. Por apresentarem um alto conteúdo de umidade (cerca de 80%) são altamente perecíveis e por isso, devem ser refrigerados ou processados o mais rapidamente possível após a colheita, a fim de diminuir as perdas. Em alguns países de clima tropical e subtropical, estas podem chegar a aproximadamente 40-50% da produção devido à inadequada refrigeração e armazenamento. O principal objetivo do processamento de alimentos é convertê-los em produtos mais estáveis que possam ser estocados por longos períodos, tendo como técnicas mais importantes o enlatamento, o congelamento e a desidratação (JAYARAMAN & DAS GUPTA, 1992).

A secagem de alimentos é uma técnica muito utilizada para conservação e retoma tempos antigos, quando não havia como prolongar a safra dos alimentos sazonais.

A remoção de água de um alimento é um método de preservação que reduz significativamente a deterioração microbiológica e as taxas de reações de degradação. Além da preservação, a desidratação reduz o peso e o volume do produto, aumentando a eficiência do transporte e armazenamento. Também pode fornecer produtos de sabor diferenciado do mesmo *in natura*.

Entre as técnicas mais utilizadas na produção de frutas e hortaliças está a secagem convectiva ou por ar quente, onde o material a ser secado, geralmente em fatias ou pequenos pedaços, é submetido a uma corrente de ar quente paralela ou perpendicular ao leito de sólidos.

Por outro lado, a secagem convectiva pode comprometer a qualidade final, fornecendo um produto com características como dureza excessiva, dificuldade de reidratação e alteração de cor e sabor, fato que pode ser atenuado com um pré-tratamento como a desidratação osmótica.

A Desidratação Osmótica (DO) de alimentos é um processo que vem sendo amplamente estudado nas últimas décadas. Porém, esse processo geralmente não é capaz de reduzir a atividade de água do alimento a níveis suficientemente baixos que garantam sua estabilidade, de forma que é usada como um pré-tratamento de vegetais em combinação com outras técnicas de preservação como secagem com ar aquecido, liofilização e secagem a vácuo.

Ponting (1976), um dos pioneiros em pesquisas sobre DO, assim como Dixon *et al.* (1976), já destacavam que frutas tratadas previamente com soluções de açúcar e posteriormente submetidas à secagem apresentam uma relação alta de açúcar/ácido, o que produz um sabor agradável se comparado, por exemplo, com o sabor azedo de pedaços de frutas liofilizadas devido à alta concentração dos ácidos.

Sobre a Maçã

A maçã é a fruta de clima temperado mais importante comercializada como fruta fresca, tanto no contexto internacional quanto no brasileiro. O cultivo da macieira é recente no Brasil e se estabeleceu através de grandes empresas atraídas por incentivos de políticas públicas. As empresas instalaram pomares e montaram toda a infraestrutura de câmaras frigoríficas, transporte a frio e estrutura de comercialização.

A produção brasileira de maçã está concentrada na Região Sul, que é responsável por 98% da produção nacional. A produção de maçã

no Brasil, em 1973/74 atingia 1.528 toneladas, passando a 48.715 toneladas em 1980, 330.751 toneladas em 1990/91 e 857.340 toneladas de maçã na safra de 2001/2002. Neste último ano, 474.516 toneladas são provenientes do Estado de Santa Catarina e 347.312 toneladas do Rio Grande do Sul (Figura I.1). Em 1972 a área plantada no Brasil era insignificante (931 ha), passando a 18.941 ha em 1980, 29.312 ha em 1999 e 32.323 ha em 2001. A área cultivada em 2001 foi de 16.779 ha em Santa Catarina, 13.591 ha no Rio Grande do Sul e 1.863 ha em outros estados.

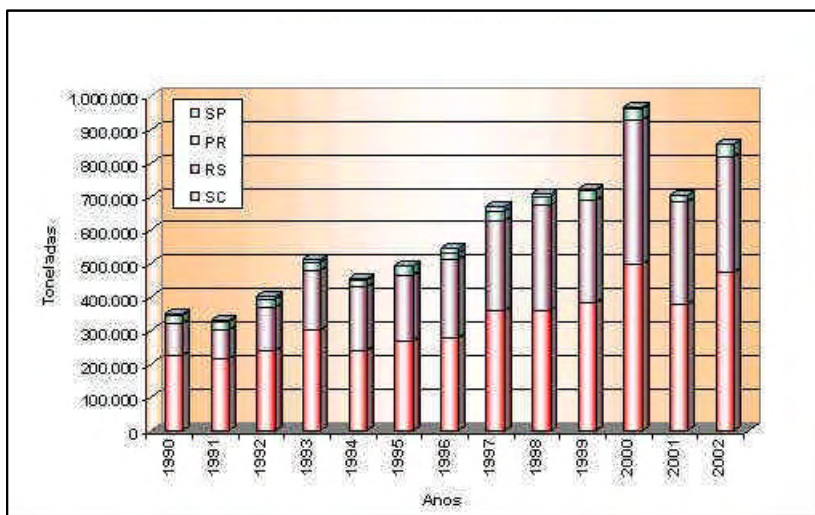


Figura I.1. Produção Brasileira de maçã nos principais estados produtores no período de 1990 a 2002.

A maior parte da produção provém de três cultivares: Gala, Fuji e Golden Delicious. A cultivar Gala é a primeira a ser colhida - fevereiro - com 46% da produção total; a Fuji, cuja colheita se dá em abril, é a mais resistente para frigo-conservação, participando com 45% da produção; a Golden Delicious, colhida em março, representa 6% da produção total e os 3% restantes são compostos por outras cultivares.

Cerca de 80% do total de maçã produzida é destinada ao consumo *in natura*, que é comercializada especialmente através de centros de abastecimentos como Ceasas, Ceagesp e grandes Supermercados. A maçã destinada à agroindústria é de qualidade inferior, ou seja, de menor tamanho e produzidas para serem processadas em doces e geléias, e não apresenta condições de ser comercializada no mercado da fruta *in natura*.

A maior parte da produção de maçã provém de grandes empresas, que cultivam extensas áreas, com avançado nível de integração vertical nas estruturas de classificação, de câmaras frias e de comercialização. A capacidade de armazenamento é 511.525 toneladas, ou seja, cerca de 75% da produção nacional. Desta capacidade, 44% possui tecnologia convencional sob refrigeração e 56% em atmosfera controlada das mais diferentes maneiras.

Parte dos pequenos e médios produtores associa-se às grandes empresas atuando sob contrato, beneficiando-se da infra-estrutura dessas empresas, e parte estão organizados em associações ou cooperativas e apresentam infra-estrutura para armazenagem, classificação e embalagem. No entanto, ainda existem produtores, pequenos e médios, que encontram grandes dificuldades de competitividade e que, por falta de estrutura, vendem a produção de forma individual aos intermediários, diretamente no pomar, a preços bem abaixo do mercado.

Os preços nacionais e internacionais da maçã têm decrescido em decorrência do aumento da produtividade. Estes preços variam de acordo com o volume produzido, época de comercialização, qualidade e variedades.

Até a década de 70, o Brasil importava praticamente toda a maçã consumida. O aumento da produção da fruta permitiu ao Brasil substituir gradativamente as importações na década de 80 e início da década de

90. Nos últimos dois anos a fatia de mercado da maçã importada ficou em torno de 10%.

A maçã brasileira, por ser uma fruta de sabor diferenciado daquela importada, mudou os hábitos do consumidor brasileiro, resultando no aumento do consumo, situando-se entre 3,5 e 4,3 kg *per capita*, nos últimos quatro anos. O consumo ainda é baixo comparado ao da Áustria (32,8 kg), Turquia (71,7 kg) e Bélgica (28,7 kg). Os países do Mercosul também apresentam consumo mais elevado onde a Argentina consome 11,1 kg e o Chile 6,5 kg *per capita*.

Atualmente, com a implementação da Produção Integrada de Maçã, programa de adequação da qualidade da maçã produzida internamente com padrões internacionais, o Brasil atingiu um novo patamar de produção com foco na melhoria da qualidade, na segurança alimentar e na conservação ambiental, atendendo as exigências de um consumidor que busca uma melhor qualidade de vida (RIBEIRO DE MELLO, 2002).

Assim, o estudo ou desenvolvimento de uma nova tecnologia para obtenção de maçã secada ou desidratada de boa qualidade se reveste de grande relevância oferecendo outra opção de consumo da fruta ou colocando um produto novo no mercado, e ao mesmo tempo possibilitando aproveitar o excedente de produção inadequado para o consumidor da fruta *in natura*.

Além disso, um potencial mercado consumidor tem apresentado crescimento considerável, como indústrias de produtos desidratados para fabricantes de misturas de cereais matinais e barras de cereais com pedaços de frutas, e também, loja de produtos naturais que vendem frutas desidratadas para consumo direto ou para o preparo de chás.

II. REVISÃO DA LITERATURA

A Desidratação Osmótica (DO) de alimentos consiste na imersão dos mesmos em uma solução contendo um ou mais solutos. A DO, quando aplicada a tecidos vegetais íntegros, tem como característica a grande transferência de alguns compostos, geralmente os solventes, como a água, e a pequena transferência de outros, como os solutos, através das membranas celulares, devido à permeabilidade diferencial das mesmas (BIDWELL, 1979).

Ponting (1976) observou que o açúcar atua como um inibidor de enzima polifenoloxidase, que catalisa reações oxidativas de escurecimento na maioria das frutas, além de prevenir perdas de aromas voláteis durante este processo. Porém, ao realizar secagem a vácuo de frutas osmoticamente tratadas, observou que a temperatura exerce influência sobre a perda destes aromas, que varia entre as frutas: bananas, pêssegos e morangos não devem ultrapassar 66°C, enquanto que maçãs suportam até 93°C sem sofrer maiores danos.

A concentração osmótica, além da retenção de aromas, pode propiciar a obtenção de produtos mais macios. Lewick & Lukaszuk (2000) observaram que cubos de maçã de 10 mm submetidos a um pré-tratamento osmótico (solução de sacarose a 61,5%, 3 horas) com posterior secagem resultaram em produtos com a metade da dureza daquelas não submetidas ao pré-tratamento. No entanto o encolhimento das maçãs pré-tratadas foi proporcional à água perdida durante toda a secagem convectiva, o que não aconteceu com a maçã ao natural, que sofreu encolhimento menor. O mesmo foi observado por Krokida & Mavroudis (1997). Porém, esses autores branquearam as frutas em vapor antes de processá-las, o que destrói o tecido celular, que fica encharcado

com a solução osmótica. O contrário foi obtido por Del Valle *et al.* (1998) cujo encolhimento de cilindros de maçãs pré-tratadas em diferentes concentrações de sacarose e posteriormente submetidos à secagem foi menor que de maçãs não tratadas.

Tanto na desidratação osmótica quanto na secagem de alimentos, há uma certa escassez de dados na literatura, de uso mais geral, para estudos do processo e para projetos. A falta de padronização de ensaios e de modelos matemáticos detalhados que possam eliminar a influência de fatores específicos relacionados às condições dos ensaios pode muitas vezes levar a resultados limitados a uma situação específica. Por exemplo, na desidratação osmótica pouca atenção tem sido dada à resistência externa, que dependerá da agitação ou da forma como a solução entra em contato com a superfície do alimento.

Da mesma forma, na secagem com ar aquecido, é comum um alimento ser desidratado com o ar em baixas velocidades e a resistência externa ser desconsiderada na determinação da difusividade, o que pode alterar bastante o valor dessa propriedade física (QUEIROZ, 1994).

Quando os produtos são submetidos à secagem após um pré-tratamento, a complexidade é maior, devido à dificuldade de se estudar detalhadamente os fenômenos, pois o material a ser secado não apresenta homogeneidade de concentração, ocorre considerável encolhimento do tecido e não se conhece ao certo a influência da impregnação no decorrer da secagem.

Ainda que a desidratação osmótica esteja sendo estudada há mais de três décadas, só recentemente tem se observado uma preocupação dos pesquisadores em compreender mais profundamente este processo, de forma a reportar dados úteis para projetos. No âmbito de desidratação osmótica existe uma grande quantidade de trabalhos que demonstram a influência da concentração da solução desidratante ou a influência da

temperatura sobre a taxa de desidratação de um material numa forma geométrica específica (FARKAS & LAZAR, 1969, HAWKES & FLINK, 1978, MAGGE *et al.*, 1983, GARROTE *et al.*, 1992, COLLIGAN *et al.*, 1992, BISWAL & BOZORGMEHR, 1992, MOREIRA E SERENO, 2003). Isto limita bastante a utilização dos resultados para novas formas e dimensões ou condições diversas.

Outros autores, ao modelar a transferência de água com um pouco mais de rigor, calculam coeficientes de difusão efetivos utilizando soluções analíticas da equação de Fick (CONWAY *et al.*, 1983, BERISTAIN *et al.*, 1990), o que torna os resultados mais aplicáveis a condições variadas. Outros ainda, na tentativa de controlar melhor o processo, consideram a equação de Fick para as espécies água e soluto separadamente, porém negligenciando a influência de um fluxo sobre o outro, como Nsonzi & Ramaswany (1998), Mauro & Menegalli (1995), Hough *et al.* (1993) e Kaymak-Ertekin & Sultanoglu (2000).

Além disso, nenhum dos modelos citados anteriormente inclui suposições quanto à estrutura celular do tecido. De uma forma geral, os mecanismos de transporte na célula intacta são ainda pouco conhecidos, o que torna o entendimento do processo de desidratação osmótica ainda mais difícil. São poucos os estudos e modelos que consideram a seletividade das membranas celulares sobre o transporte dos solventes e solutos nos tecidos vegetais. Rotstein & Cornish (1978) e Crapiste *et al.*, (1988a, 1988b) consideraram a permeabilidade das membranas na transferência de água durante a secagem convencional de vegetais. Os primeiros autores conduziram a secagem a 70°C, o que certamente inviabilizou a consideração das membranas no modelo.

Nos trabalhos de Crapiste *et al.* (1988a, 1988b) maçã e batata foram secadas a baixas temperaturas (29 °C). O modelo proposto utilizou a aproximação do meio poroso a um *continuum* e foram consideradas

resistências internas baseadas em propriedades das células e parâmetros de transporte encontrados na literatura. Os dados experimentais ajustaram-se bem ao modelo até aproximadamente 100 minutos de secagem. A partir daí a taxa de secagem experimental caiu frente à teórica, provavelmente devido às alterações estruturais do tecido, o que não foi discutido no trabalho. Toupin *et al.* (1989) e Marcotte *et al.* (1991) têm proposto um modelo bastante complexo baseado na termodinâmica dos processos irreversíveis para descrever o transporte durante a desidratação osmótica inserindo a permeabilidade das membranas à água como um parâmetro constante. A aplicabilidade do modelo foi melhorada ao longo dos últimos anos (YAO & LE MAGUER 1996; 1997a; 1997b), sendo utilizada por outros autores na simulação de perfis de concentração (SPIAZZI & MASCHERONI, 1998). O modelo foi aplicado a um sistema multicomponente e usado para otimizar um contactor contínuo em escala piloto desenvolvido para pesquisa (QI, SHARMA & LE MAGUER, 1999).

Salvatori *et al.* (1999a e 1999b), assim como Barat *et al.* (2001) também têm um enfoque sobre a microestrutura dos alimentos, destacando que a análise dos perfis de concentração em alimentos estruturados durante o fenômeno de desidratação osmótica é uma abordagem muito útil para elucidar os mecanismos de transferência de massa assim como calcular as correspondentes equações cinéticas. Os autores têm proposto o modelo da "frente perturbante" onde todo o efeito sobre o tecido avança lentamente sob a forma de uma frente. A determinação de coeficientes efetivos de difusão se baseia numa simplificação da solução analítica da Lei de Fick para tempos curtos (CRANK, 1975).

Salvatori *et al.* (1998) registram alterações nos tecidos de maçãs tratados osmoticamente utilizando técnicas de microscopia eletrônica (Cryo-Sem) que confirma a evolução dos perfis de concentração durante o processo.

Mauro & Menegalli (2003) têm estudado o comportamento de coeficientes de difusão em função da concentração considerando duas espécies difusoras, fluxo global e encolhimento da matriz sólida. O modelo proposto integra simultaneamente duas equações diferenciais, para água e sacarose. Coordenadas materiais foram utilizadas, as quais simplificam a resolução de problemas com sólidos que sofrem deformação. Os autores observaram comportamento não usual dos coeficientes de difusão de água em função da posição, em pedaços de batata submetidos à desidratação osmótica em soluções de sacarose. A interferência da saída de água sobre a entrada de soluto refletiu importante influência sobre o coeficiente de difusão da sacarose. A resistência à difusão da sacarose foi evidenciada frente aos baixos coeficientes obtidos próximo à superfície exposta à solução osmótica.

No processo de desidratação osmótica, dependendo do tipo de soluto, da concentração do mesmo na solução, da temperatura e do tempo de exposição, a estrutura celular é danificada. Temperaturas acima de 55°C causam danos irreversíveis nas membranas plasmáticas (THEBUD & SANTARIUS, 1982). Mauro e Menegalli (1995) observaram que o soluto penetra em maior quantidade na fruta que sofre branqueamento a vapor previamente à desidratação osmótica do que naquela que não sofre o tratamento, o que certamente se deve ao aumento da permeabilidade das membranas celulares.

Funebo *et al.* (2000) estudaram a estrutura celular de maçãs submetidas a secagens a 40, 60 e 80° C, com e sem prévio tratamento térmico em microondas. Além do tratamento prévio injuriar mais as células, as maiores temperaturas de secagem provocam maiores danos no tecido, o que foi observado através de microscopia confocal por escaneamento a laser do material reidratado. Quanto maior a injúria, mais espaços vazios entre as células foram observados, e mais paredes celulares rompidas foram detectadas.

Mesmo sem aplicar tratamentos térmicos ao vegetal e desidratando-se osmoticamente o mesmo a temperaturas moderadas, para modelar matematicamente este processo não basta estimar um valor de permeabilidade para as membranas celulares e considerá-lo constante. Cebolas desidratadas osmoticamente em soluções salinas apresentaram um ligeiro aumento no conteúdo de água após um decréscimo inicial observado nas primeiras duas horas de processo (BARONI & HUBINGER, 1997). Provavelmente, com o tempo, as membranas celulares deixam de ser uma barreira efetiva para o soluto, que passa a penetrar livremente em todos os compartimentos celulares.

A microscopia tem se estabelecido com uma das ferramentas de avaliação mais usadas na ciência de alimentos. A microscopia de luz é bastante utilizada para estudar a microestrutura de alimentos e pode ser realizada através de diferentes métodos, como feixe de luz, polarização e fluorescência, técnicas que não afetam o tecido, e que apresentam um melhor desempenho em relação aos métodos que necessitam de processos químicos como a fixação (AGUILERA & LIFORD, 2000), já que os últimos geralmente produzem alterações maiores na estrutura celular que a própria desidratação osmótica.

Saurel *et al.* (1994), conduzindo análises microscópicas com fixação das células de maçã durante a DO, confirmam a ocorrência de plasmólise, variando de acordo com a concentração de soluto da solução. Alguns vacúolos apresentam encolhimento excessivo, indicando plasmólise irreversível em altas concentrações, provavelmente, pela perda da seletividade das membranas ao longo do processo.

É possível observar a integridade das membranas celulares utilizando-se o corante vermelho neutro. Esta substância é um corante vital capaz de penetrar no vacúolo de protoplastos intactos de células vegetais, na forma neutra em termos de carga. Os vacúolos têm pH

bastante baixo, o que leva o composto à forma iônica, e este perde a capacidade de atravessar o tonoplasto, permanecendo retido no vacúolo (THEBUD & SANTARIUS, 1982). Também se utiliza o vermelho neutro para conferir contraste ao protoplasto, como se constata no trabalho de Carpita *et al.* (1979), onde os autores, com o auxílio deste corante, observaram a plasmólise de células vegetais em diversas soluções.

Kowalska & Lenart (2000), mostram, para DO de maçãs e cenouras, que a taxa de perda de água foi afetada pela composição química do tecido vegetal. A presença de polímeros fortemente ligados com a água afetou negativamente a perda de água no processo. Porém, a taxa de ganho de sólidos não foi influenciada pela composição química do tecido.

Com base na estrutura celular do tecido vegetal é possível prever a distribuição do conteúdo de água nas diversas fases da célula. Para tanto, são utilizados dados de composição química do material juntamente com equações que relacionam esse conteúdo, no equilíbrio, com o potencial químico de água de cada fase do tecido celular (MARCOTTE & LE MAGUER, 1991).

Um fator que tem sido pouco estudado é a porosidade durante a desidratação osmótica. Barat *et al.* (2001) propõem um modelo que representa a impregnação acoplada com a variação volumétrica em maçãs submetidas a pulsos de vácuo, utilizando a solução analítica da equação de Fick para tempos curtos simultaneamente com o princípio da aditividade dos volumes. O modelo matemático é bastante simplificador, mas os resultados apresentados sugerem que, quanto mais concentrada é a solução, menor a contribuição do gás sobre a variação total de volume, concluindo que a perda de ar é reduzida pelo aumento da concentração externa.

A secagem convectiva é influenciada pela desidratação osmótica prévia. Porém, os poucos artigos publicados não esclarecem bem a

questão da redução da taxa de secagem. Ela é constatada por Nsonzi & Ramaswamy (1998), em *blueberries* pré tratadas em sacarose, assim como por Lenart & Lewicki (1988) em maçãs e cenouras, sendo que o processo passa a ser pouco efetivo, energeticamente, para conteúdos de água inferiores a 0,3 g água/ g matéria seca. Por outro lado, Collignan *et al.* (1992) consideram o período de secagem e o consumo de energia semelhantes entre frutas frescas e frutas impregnadas de soluto.

Segundo Murari (2000), que trabalhou com secagem osmo-convectiva de tomates, o tratamento osmótico (25 e 35% de sacarose e 5 e 10% de NaCl) por um período de 2 e 4 horas, reduziu notavelmente o tempo de secagem. Além disso, a temperatura só teve influência no processo acima de 60°C, utilizando a velocidade do ar igual a 1,5 m/s.

Karathanos *et al.* (1995) determinaram a cinética de secagem (70 °C) de cilindros de maçã osmoticamente desidratados em solução de sacarose e glucose (15%, 30% e 45%, p/p) por 12 horas. Ao avaliar os coeficientes de difusão efetivos durante a secagem, concluíram que os mesmos foram fortemente afetados pela presença do soluto. Simal *et al.* (1997) conduzem trabalho semelhante e constatam forte redução nos coeficientes do material tratado. Além disso, o encolhimento resultou maior para as maçãs não tratadas. Como este foi negligenciado nos cálculos, a diferença entre os coeficientes de maçãs tratadas e não tratadas deve ser menor que a reportada. Rahman & Lamb (1991) também chegaram à mesma conclusão secando fatias de abacaxi com ar aquecido a 60 °C, *in natura* e pré-tratadas osmoticamente. A determinação dos coeficientes é baseada na solução analítica da equação de Fick, para várias faixas de umidade, sem a consideração do encolhimento.

Muitos trabalhos têm estudado a secagem osmo-convectiva como uma alternativa para obter produtos desidratados de melhor qualidade,

quando comparado com aqueles obtidos pela secagem convencional, além de apresentar um custo inferior à liofilização.

A combinação desses dois métodos, segundo Lenart (1996), garante um efeito protetor sobre a estrutura do alimento desidratado, podendo resultar em uma estrutura mais flexível e macia, como observado nesse trabalho.

Uma vantagem encontrada na literatura, descrita por Quintero-Ramos *et al.* (1993), é que o pré-tratamento osmótico promove uma proteção contra os efeitos adversos do calor e da oxidação durante a secagem de fatias de maçã.

Apesar de haver diversas pesquisas sendo conduzidas, a complexidade dos processos osmo-convectivos não está bem esclarecida e exige maior sofisticação na modelagem matemática, de maneira que contemple as variáveis de maior influência. Também são necessárias investigações a nível de microestrutura, que podem contribuir para melhor elucidação dos fenômenos envolvidos.

III. OBJETIVOS

A proposta deste trabalho de pesquisa foi avaliar a integridade celular de maçãs em função de tratamentos em soluções osmóticas de sacarose e elucidar sua influência sobre as cinéticas de desidratação osmótica e de secagem, assim como sobre a aparência e o volume do produto final, buscando-se um incremento na qualidade.

Também foi proposto um modelo matemático que possibilitou determinar coeficientes de difusão em função da concentração assim como perfis de concentração das espécies durante os processos de DO e secagem, o que permitiu uma análise detalhada da evolução dos fenômenos de transferência de massa nos mesmos.

IV. EFEITO DA DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA NO TECIDO CELULAR DA MAÇÃ

IV. 1. Introdução

Uma das grandes dificuldades de se estudar a desidratação osmótica e a secagem de alimentos está relacionada às diferenças de comportamentos dos tecidos. Apesar dos numerosos estudos desenvolvidos no campo da desidratação osmótica, constata-se a dificuldade de se estabelecer os mecanismos que governam o processo. Assim, um conhecimento mais amplo das propriedades estruturais dos alimentos associado às técnicas de desidratação são essenciais para melhorar a compreensão dos fenômenos envolvidos, de forma que esses processos possam ser melhor modelados, projetados e controlados.

As técnicas de microscopia são importantes ferramentas de visualização das estruturas celulares e, portanto, são utilizadas para a interpretação de processos de desidratação (AGUILERA & STANLEY, 1990). A microscopia ótica é uma técnica simples, mas que oferece resolução suficiente para confirmar a ausência de danos ao tecido e a integridade do plasmalema. Pode ser conduzida utilizando-se corante vital, com poucos danos às estruturas, ou então através de técnicas de fixação, o que pode causar mais modificações.

O vermelho neutro é um corante vital, ou seja, não afeta, a curto prazo, a fisiologia das células. Possui peso molecular relativamente baixo (288.783), que permite sua penetração nos vacúolos de protoplastos intactos de células vegetais, na forma neutra em termos de carga. Os vacúolos têm o pH bastante baixo, o que leva o composto à forma iônica, e este perde a capacidade de atravessar o tonoplasto, permanecendo retido e acumulando-se no vacúolo (THEBUD & SANTARIUS, 1982).

Carpita *et al.* (1979) utilizaram esse corante para observar a plasmólise de células vegetais em diversas soluções.

O objetivo dessa parte da pesquisa foi detectar o efeito da plasmólise e o comportamento do tecido celular em função da concentração da solução osmótica e do tempo, através de microscopia ótica, utilizando corantes vitais.

IV. 2. Estrutura celular

Grandes porções dos vegetais são constituídas por células de parênquima. Estas são encontradas nas partes comestíveis de frutos, tipos especiais de caules como bulbos (cebola) e tubérculos, que armazenam materiais de reserva, além da maioria das raízes (a porção do córtex).

Espaços intercelulares em tubérculos de batata, por exemplo, são reduzidos (cerca de 0,2-1% do volume do tecido de batata). Nos frutos, o parênquima pode ter espaços mais significativos: ocupam cerca de 20-25% do volume total da maçã, e 15% do volume do pêssego (AGUILERA & STANLEY, 1990).

Um esquema sumário é apresentado na **Figura IV.1**, ilustrando as características comuns à maioria das células vegetais parenquimáticas de plantas superiores, destacando a parede celular, o plasmalema, o citoplasma, o tonoplasto e o vacúolo.

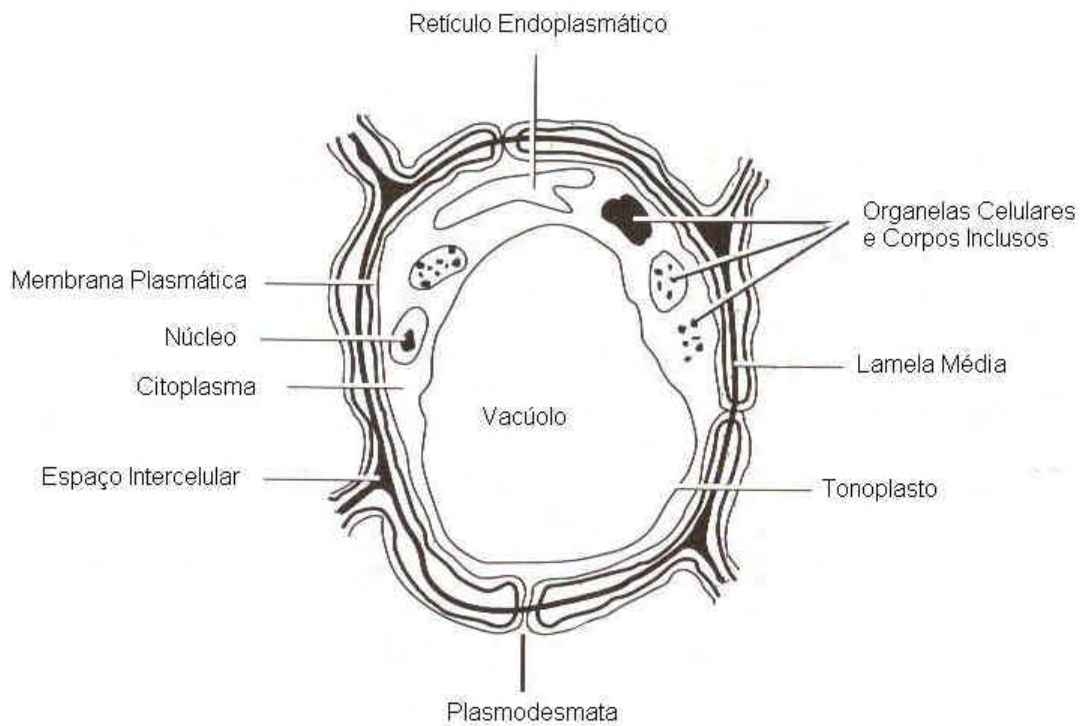


Figura IV.1. Esquema de uma célula eucariótica de vegetal com tecido parenquimático (ALZAMORA *et al.*, 2000)

As células vegetais são envolvidas por uma parede celulósica, que proporciona firmeza aos tecidos. Esta não se apresenta como barreira principal à transferência de substâncias, porque contém numerosos interstícios relativamente grandes, sendo, portanto permeável à água e a pequenos solutos (NOBEL, 1991).

Carpita *et al.* (1979) estimaram que o diâmetro médio dos poros das paredes celulares vegetais é 3,5 nm (35 \AA).

Todo o conteúdo da célula, excetuando-se a parede celular, é denominado protoplasto. O plasmalema, segundo Kotyk *et al.* (1988), é a denominação dada, no caso particular dos vegetais, à membrana plasmática que envolve o protoplasto. Segundo Nobel (1991), a etapa

que limita a velocidade de movimentação de muitas moléculas para dentro e para fora das células vegetais é a difusão através do plasmalema, devido ao forte empacotamento, e às interações entre as moléculas que compõem a membrana. Membranas celulares geralmente apresentam permeabilidade diferencial, isto é, permitem que solventes as atravessem mais facilmente, mas restringem a passagem de solutos (BIDWELL, 1979).

O citoplasma é delimitado pelo plasmalema e pelo tonoplasto (membrana citoplasmática que retém o conteúdo vacuolar). É constituído por uma solução (citosol), e contém organelas como cloroplastos, mitocôndrias, peroxissomos, numerosos ribossomos, proteínas e outras macromoléculas e estruturas que influenciam as propriedades termodinâmicas da água (NOBEL, 1991).

Nas células maduras de plantas superiores e de muitas plantas menos avançadas, existe uma grande fase aquosa central, o vacúolo, delimitado pelo tonoplasto. Segundo Nobel (1991), o vacúolo pode chegar até a 90% do volume de uma célula madura. Sua solução aquosa contém principalmente íons inorgânicos ou ácidos orgânicos como solutos, apesar de consideráveis quantidades de açúcares e aminoácidos poderem estar presentes em algumas espécies.

IV. 3. Materiais e Métodos

O procedimento, já aplicado por Mauro (1998) em batatas, consistiu em preparar um suco a partir da própria fruta (centrífuga), inativá-lo termicamente por aquecimento em bico de Bunsen ou em placas com essa função, com tampa para não evaporar. Filtrá-lo e adicionar ao mesmo o vermelho neutro de forma a obter uma concentração de corante de 0,05% p/p. A seguir finas lâminas de tecido maçã eram cortadas manualmente com lâminas de aço e imersas neste suco por 10-15 minutos para serem coradas. Estas lâminas eram então imersas em soluções aquosas de sacarose (PA) a diversas concentrações (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 e 68%, p/v) por diferentes tempos de contato, à temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados em pequenos frascos de vidro. Após o tempo pré-determinado, os cortes de maçã eram colocados em lâminas histológicas juntamente com uma gota da própria solução de sacarose. As lâminas eram imediatamente cobertas com lamínula, registradas em fotomicroscópio de luz convencional, com aumentos de 300 e 600 vezes. Os ensaios foram registrados até 30 horas de contato. Toda a série foi feita também com a solução de sacarose contendo sorbato de potássio 0,2% p/p, agente preservante bastante utilizado na conservação de xaropes, o que possibilita sua reutilização em processos osmóticos. A intenção foi observar se o agente interfere na permeabilidade da membrana. As micrografias foram feitas com filme colorido 35 mm e asa 400, utilizando-se filtro azul.

IV. 4. Resultados e Discussão

A técnica aqui empregada, ainda que limite a visualização detalhada do tecido, permite registrar a atuação da solução de sacarose sobre a célula vegetal.

A célula de maçã apresenta parede celular delgada (**Fig. IV.2**), pouco conteúdo citoplasmático e grande vacúolo contendo solução com alto conteúdo de água. No citoplasma há pequena quantidade de proteína e aminoácidos, não permitindo visualização do mesmo em microscópio ótico, ao contrário de células que armazenam amido, como a batata, que torna o citoplasma bastante destacado devido ao seu conteúdo. Dessa forma o que se visualiza na maçã é o vacúolo corado, e considera-se que o mesmo é todo envolvido por uma fina camada de material citoplasmático.

O tecido de maçã possui muitos espaços intercelulares cheios de ar (**Fig. IV.2**). Enquanto as células estão bem coradas considera-se que as membranas ainda apresentam as propriedades seletivas e que, portanto, o tecido ainda está íntegro. A ocorrência de plasmólise é detectada através da formação de um espaço sem presença de corante, entre a parede celular e o protoplasto, que se mantém corado (**Fig. IV.7**). Como a parede celular da maçã é muito delgada, a visualização do espaço de plasmólise torna-se bastante dificultada. A plasmólise foi claramente detectada apenas a partir de concentrações de 30%.

Constata-se semelhança entre a **Fig. IV.2**, que registra o Controle, e a **Fig. IV.3** que registra o tecido corado exposto em solução de sacarose a 10% por 25 min. As **Figuras IV.4, IV.5 e IV.6** registram tecido de maçã exposto em soluções a 15% (5h30), 15% (22h) e 20% (5h), todas muito semelhantes entre si. Ao longo de várias horas de desidratação osmótica não se constatou nenhuma plasmólise aparente nessas concentrações,

isto é, espaços de plasmólise, caracterizados pela separação entre a parede celular e o protoplasto (corado), não são visualizados nesses registros. Em 5h30 de desidratação a 15% já se nota alguma destruição celular (**Fig. IV.4**), o que parece aumentar com o passar do tempo. No entanto até 22 horas registraram-se células coradas (**Fig. IV.5**).

A **Fig. IV.6** mostra o tecido em solução a 20%, corado após 5 horas de exposição, já com alguma destruição. Os próximos registros, com 28 horas, apresentaram grande destruição do tecido, com a presença ou não de sorbato. A não constatação de plasmólise em lâminas expostas a essa concentração surpreendeu, pois em batata a plasmólise já era detectada em soluções de sacarose a 10%, e a 20% já era bastante proeminente (MAURO *et al.*, 2003). No entanto, constatou-se em maçãs ganho de água pelas amostras submetidas a soluções a 15% (Capítulo V: item V.3.2). Isso significa que em soluções ligeiramente mais concentradas que essa, a célula começaria a perder um pouco de água e encolheria por inteiro. Se a concentração fosse aumentada gradativamente, a célula atingiria o ponto de plasmólise incipiente, onde perderia totalmente a pressão de turgor. Só a partir daí é que começaria a haver realmente a separação entre o protoplasto e a parede celular, caracterizando verdadeiramente a plasmólise.

A 30% a plasmólise aparece claramente desde os primeiros minutos até 22 horas de observação. No entanto, tomadas com aproximadamente 30 horas de exposição apresentaram destruição ligeiramente superior no tecido sem sorbato.

A **Fig. IV.7** registra plasmólise em solução a 30%, sem sorbato, após 4h:50 de contato. A plasmólise é detectada em função do espaço não corado entre o protoplasto e a parede celular. Já a **Fig. IV.8** é um registro semelhante (4h:50) porém, com presença de sorbato. A **Fig. IV.9**

registra, também a 30%, plasmólise a 28h:30 sem sorbato, evidenciando alguma destruição.

A 40% o tecido apresentou evidente conservação, com e sem sorbato, por um grande número de horas. É o que se pode constatar pelas **Figuras IV.10** (4 horas), **IV.11** (sorbato, 4 horas), **IV.12** (22h20) e **IV.13** (29h).

A 50% a plasmólise é bem acentuada. Em torno de 4 horas os cortes com e sem sorbato são semelhantes (**Fig. IV.14** e **Fig. IV.15**). No entanto, após aproximadamente 30 horas de exposição os cortes sem sorbato se preservaram muito mais do que os com sorbato. Isso pode ser um indício de que o sorbato afeta as membranas celulares em tempos longos de contato. Ainda assim pode-se inferir que a presença de sorbato não altera perceptivelmente a permeabilidade das membranas celulares em tempos curtos de contato, tendo em vista que as células coradas foram observadas nas diversas concentrações, com e sem sorbato. Notou-se em algumas pranchas um realce da cor, provavelmente devido à alteração do pH.

A 60% os registros realizados em ensaios prévios mostram destruição praticamente generalizada do tecido. No entanto, em ensaios conduzidos por 48 horas, sem registro, observou-se a existência de alguns vacúolos intactos. Isso pareceria intrigante mas há um outro indício de que as estruturas da maçã são resistentes, que foi a detecção de açúcares redutores em fatias de 2 mm de espessura expostas a soluções de sacarose a 60%, com 0,2% de sorbato, por 48 horas (item V.3.2). Não se descarta uma possível atuação de enzimas, onde as mesmas estariam quebrando as moléculas de sacarose que difundiam para o interior das fatias. Porém, ainda não se encontrou evidências de presença significativa de, por exemplo, enzima invertase na maçã.

A **Fig. IV.18** mostra um corte em solução a 60% sem sorbato, por 3h30, onde grande parte das células está destruída. O corte tem também muito ar incorporado no tecido, o que é compatível com a densidade de amostras em equilíbrio com soluções a essa concentração, como será visto no Capítulo V (**Tabela V.4**).

A 68%, como era prevista, a destruição do tecido é imediata. A **Fig. IV.19** registra 10 minutos de exposição nesta concentração.

Assim, pode-se notar que o tecido de maçã é bastante resistente mesmo para altas concentrações (60%), e também para concentrações de 40 e 50 %, com longos períodos de exposição.

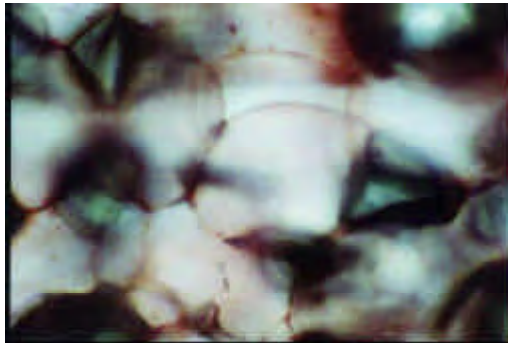


Figura IV.2. Maçã *in natura* (Controle)
(600X)



Figura IV.3. 10% sacarose / 25' DO
(600X)

P = parede celular, E = espaços intercelulares (contêm ar)

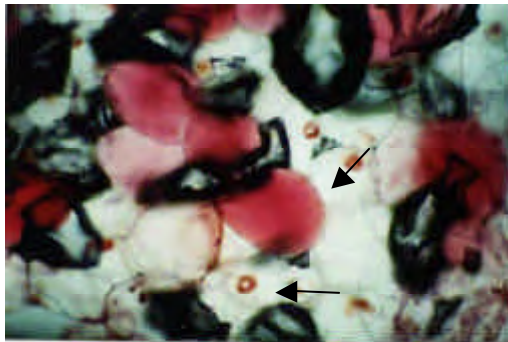


Figura IV.4. 15% sacarose/5h30' DO
(300X)

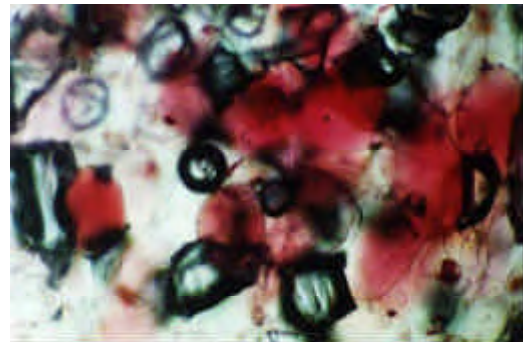


Figura IV.5. 15% sacarose/ 22h DO
(300X)

V = vacúolo corado: preservação, C = aglomerado celular: morte celular

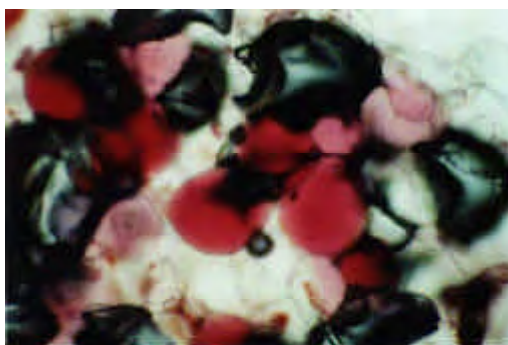


Figura IV.6. 20% sacarose/ 5h DO
(300X)

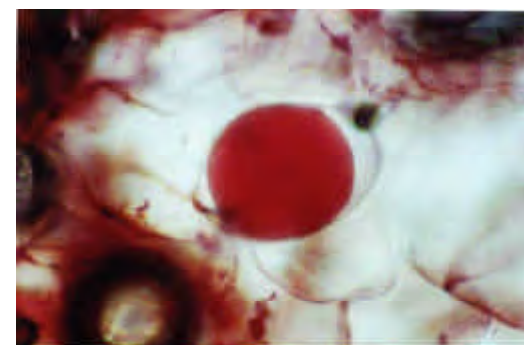


Figura IV.7. 30% sacarose/ 5h DO
(600X)

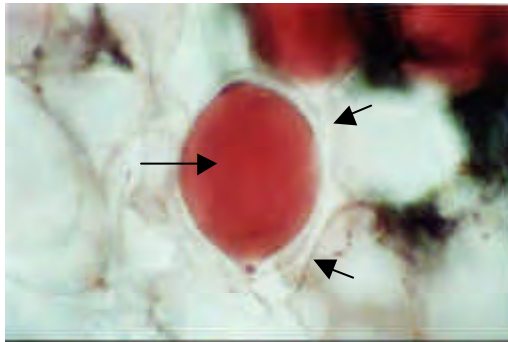


Figura IV.8. 30% sacarose/ 5h DO
Com sorbato (600X)

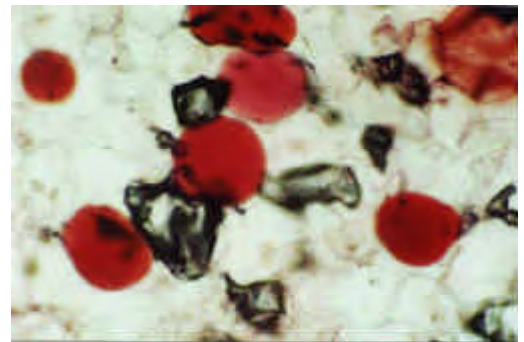


Figura IV.9. 30% sacarose/38h DO
(300X)

P= plasmólise; V = vacúolo corado; preservação da membrana celular.

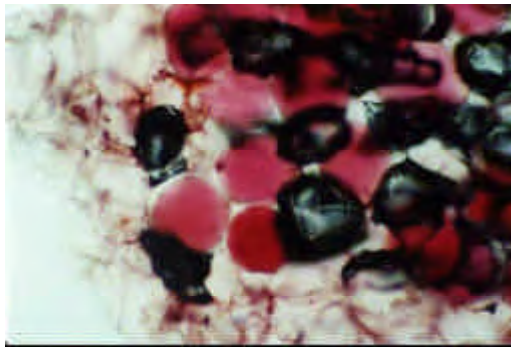


Figura IV.10. 40% sacarose/ 4h DO
(300X)

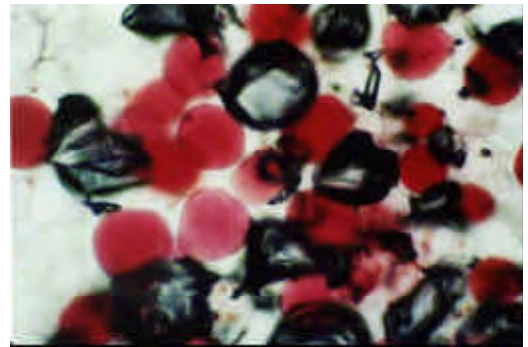


Figura IV.11. 40% sacarose/ 4h DO
Com sorbato (300X)

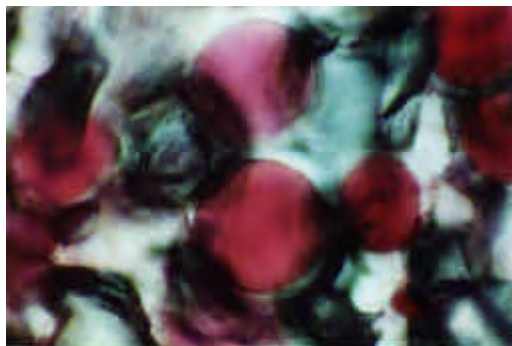


Figura IV.12. 40% sacarose/ 22h DO
(600X)

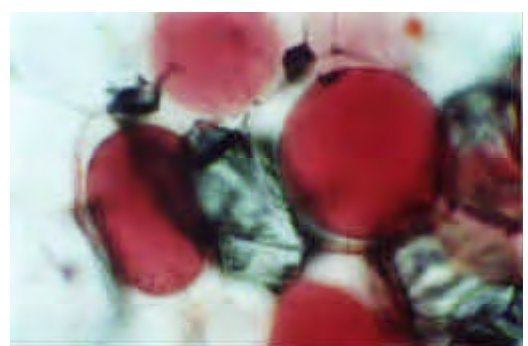


Figura IV.13. 40% sacarose/ 29h DO
(600X)

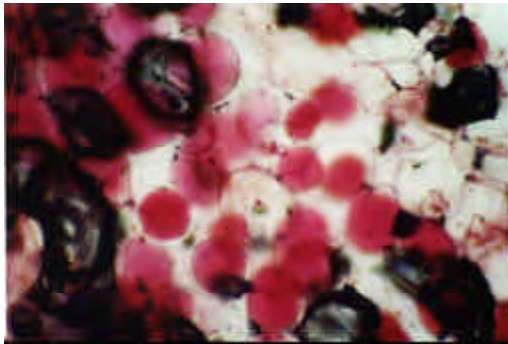


Figura IV.14. 50% sacarose/3h40' DO
(300X)

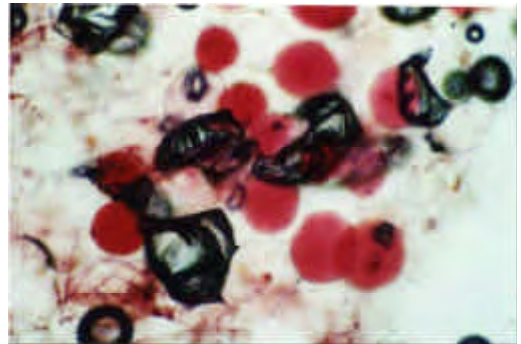


Figura IV.15. 50% sacarose/4h DO
Com sorbato (300X)

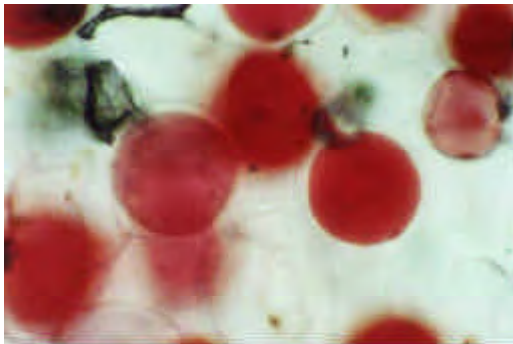


Figura IV.16. 50% sacarose/29h30' DO
(600X)

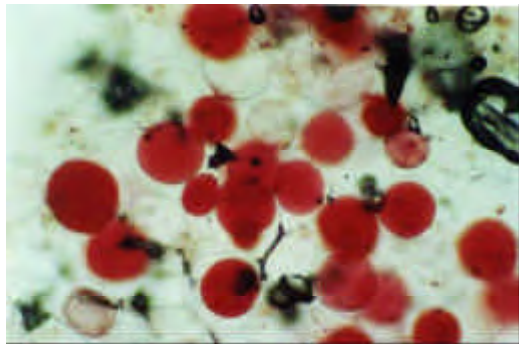


Figura IV.17. 50% sacarose/ 29h30 DO
(300X)

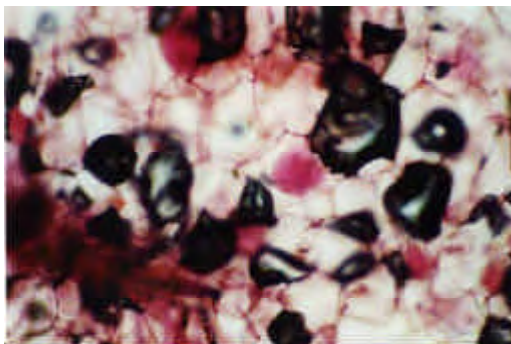


Figura IV.18. 60% sacarose/3h30 DO
(300X)

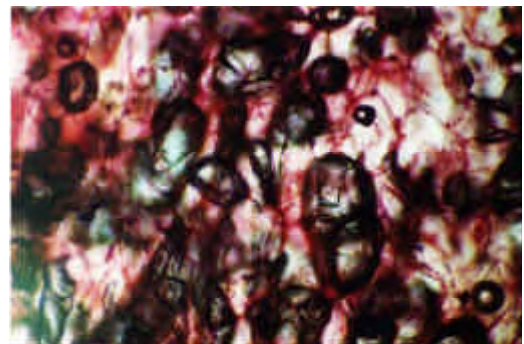


Figura IV.19. 68% sacarose/ 10' DO
(300X)

IV.5. Conclusão

O tempo em que o tecido de maçã mantém sua integridade em soluções concentradas (30, 40 e 50%) é notável, se comparado com batata, como descrito por Mauro *et al.* (2003), que já constataram sinais de degradação após 2 horas de exposição, em concentrações aquosas de sacarose a 30% (p/p). Essa resistência pode estar associada à proteção natural a microorganismos que a maçã apresenta devido à acidez, e ao fato da plasmólise não ser muito acentuada e, portanto, não romper as membranas celulares.

Para a maçã observa-se que a plasmólise ocorre entre 20 e 30% de concentração de sacarose, enquanto que para batatas (MAURO *et al.*, 2003), a faixa para a ocorrência desse fenômeno foi abaixo de 10%. Este fato está diretamente associado à composição do protoplasto, que no caso da maçã contém muito açúcar, o que diminui a atividade de água deste fruto. Quando a maçã entra em equilíbrio com uma solução osmótica concentrada, como sua solução vacuolar também é concentrada, ocorre pouca variação no volume do vacúolo. Observou-se plasmólise acentuada apenas a partir de 50% de sacarose na solução osmótica.

V. DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA

V. 1. Resumo

O objetivo deste estudo foi avaliar a difusão da água e da sacarose em fatias de maçã submetidas a tratamentos em soluções osmóticas, a partir das equações fundamentais de transferência de massa, solucionando, simultaneamente, as equações para os dois componentes e considerando o encolhimento e a dependência dos coeficientes de difusão efetivos com a concentração.

Os perfis de concentração determinados após duas horas de processo foram utilizados para o estabelecimento de condições iniciais no posterior estudo da secagem dessas fatias com ar aquecido.

V. 2. Modelo Matemático

Considera-se que a fruta imersa na solução osmótica compõe um sistema ternário de k espécies (A, B e C). As espécies A e B constituem uma solução (água e soluto) e podem entrar e sair do sistema. A espécie C é constituída dos sólidos que permanecem sempre no sistema formando uma matriz que delimita as fronteiras deste sistema. Tomando-se o caso específico de maçã imersa em solução aquosa de sacarose, a espécie A representa a água e a espécie B a sacarose. A espécie C inclui os sólidos insolúveis que constituem a estrutura sólida do sistema vegetal, como compostos celulósicos e proteínas, e também os sólidos solúveis originais da maçã que não são capazes de deixar o sistema, como sais, açúcares e ácidos que estão presentes nos compartimentos celulares denominados vacúolos.

As equações de continuidade para cada espécie podem ser expressas como:

$$\frac{\partial r_k}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (r_k \bar{v}_k) = 0, k=A, B \text{ e } C \quad (V.1)$$

onde r_k representa a concentração volumétrica das espécies A, B e C, e \bar{v}_k as velocidades das respectivas espécies com respeito a um sistema fixo de referência.

A principal dificuldade de resolução deste sistema de equações reside na existência de um meio móvel. Entretanto, pode-se simplificar o problema fixando-se o sistema de referência sobre a velocidade dos sólidos permanentes no sistema (\bar{v}_C), que representa a velocidade média de encolhimento do sistema. Utiliza-se, portanto uma coordenada móvel que acompanha o movimento destes sólidos.

O fluxo de massa das espécies k com respeito à velocidade dos sólidos C \bar{v}_C é dada por:

$$\bar{j}_k^C = r_k (\bar{v}_k - \bar{v}_C) \quad k=A, B \quad (V.2)$$

onde \bar{j}_k^C representa o fluxo difusivo das espécie A, B e C relativos a \bar{v}_C .

Substituindo-se a equação (V.2) em (V.1), obtém-se:

$$\frac{\partial r_k}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (r_k \bar{v}_C) = -\bar{\nabla} \cdot \bar{j}_k^C \quad k= A, B \quad (V.3)$$

Para introduzir equações constitutivas apropriadas para os fluxos difusivos, supõe-se que o sistema em questão não apresenta grandes desvios e que a difusão de cada soluto pode ser tratada pela lei de Fick.

Apenas em casos especiais, os perfis de fluxos e de concentração desviam-se significativamente dos casos binários (CUSSLER, 1984).

O fluxo de massa da espécie k , representado pela Lei de Fick, é dado segundo:

$$\vec{j}_k = -D_{km} \vec{\nabla} \omega_k \quad k = A, B \quad (V.4)$$

com ω_k representando a fração mássica da espécie k e D_{km} o coeficiente de difusão binário da espécie k difundindo através do meio m . Ele é definido como um coeficiente efetivo ao se assumir que a taxa de difusão das espécies k depende apenas do gradiente de composição das espécies (TAYLOR & KRISHNA, 1993). Esta forma da lei de Fick tem como referência a velocidade média de massa, enquanto que, na equação (V.2) o fluxo difusivo se refere à velocidade dos sólidos C. Relacionam-se os fluxos difusivos, considerando as duas velocidades de referência. O resultado é:

$$\vec{j}_A^C = -D_{Am} \vec{\nabla} \omega_A - \frac{\omega_A D_{Am} \vec{\nabla} \omega_A}{\omega_C} - \frac{\omega_A D_{Bm} \vec{\nabla} \omega_B}{\omega_C} \quad (V.5)$$

$$\vec{j}_B^C = -D_{Bm} \vec{\nabla} \omega_B - \frac{\omega_B D_{Bm} \vec{\nabla} \omega_B}{\omega_C} - \frac{\omega_B D_{Am} \vec{\nabla} \omega_A}{\omega_C} \quad (V.6)$$

Para que os fluxos dados pelas equações (V.5) e (V.6) sejam expressos em função da concentração volumétrica, r_k , com base na hipótese de que o processo é isotérmico e isobárico, realizam-se as aproximações:

$$\vec{\nabla} \omega_k = \left. \frac{\partial \omega_k}{\partial r_k} \right)_{T,P} \vec{\nabla} r_k \quad k = A, B \quad (V.7)$$

Substitui-se a equação (V.7) na equação (V.5) e na equação (V.6):

$$\vec{j}_A^C = -D_{AA}^* \nabla \mathbf{r}_A - D_{AB}^* \bar{\nabla} \mathbf{r}_B \quad (\text{V.8})$$

$$\vec{j}_B^C = -D_{BB}^* \bar{\nabla} \mathbf{r}_B - D_{BA}^* \bar{\nabla} \mathbf{r}_A \quad (\text{V.9})$$

com os coeficientes D_{AA}^* , D_{AB}^* , D_{BA}^* e D_{BB}^* representados segundo:

$$D_{AA}^* = D_{Am} \left[\left(? + \frac{?_A}{\omega_C} \right) \left(\frac{\partial ?_A}{\partial \omega_A} \right)^{-1} \right] \quad (\text{V.10})$$

$$D_{AB}^* = D_{Bm} \left[\frac{?_A}{\omega_C} \left(\frac{\partial ?_B}{\partial \omega_B} \right)^{-1} \right] \quad (\text{V.11})$$

$$D_{BB}^* = D_{Bm} \left[\left(? + \frac{?_B}{\omega_C} \right) \left(\frac{\partial ?_B}{\partial \omega_B} \right)^{-1} \right] \quad (\text{V.12})$$

$$D_{BA}^* = D_{Am} \left[\frac{?_B}{\omega_C} \left(\frac{\partial ?_A}{\partial \omega_A} \right)^{-1} \right] \quad (\text{V.13})$$

A deformação do material pode ser expressa por um coeficiente de encolhimento local:

$$s^* = \frac{\mathbf{r}_C^0}{\mathbf{r}_C} = \frac{V}{V^0} \quad (\text{V.14})$$

com \mathbf{r}_C^0 representando a concentração volumétrica de sólidos (C) permanentes no sistema, em um volume representativo do sistema (V^0), na condição inicial; \mathbf{r}_C a concentração volumétrica desses mesmos sólidos, para um volume representativo V que contém a mesma massa de sólidos C existentes na condição inicial.

O segundo termo da Equação (V.3) representa um termo de transporte convectivo de encolhimento, onde assume-se que (\bar{v}_C) é a

velocidade média de encolhimento do sistema. Utilizam-se coordenadas lagrangianas, também referidas como sólidas ou materiais, que acompanham o movimento da matriz sólida, onde cada ponto nodal é posicionado num referencial independente do tempo (DO AMARAL SOBRAL & ROQUES, 1992). Isso faz com que a velocidade de encolhimento seja nula, isto é, $\bar{v}_C = 0$. Para o caso unidimensional, a forma generalizada para a mudança de uma coordenada inicial (z) para uma nova coordenada material (z) (BILLOVITS & DURNING, 1989), é dada, na forma adimensional, segundo:

$$dz = \frac{d(z)}{s^* L_0} \quad (V.15)$$

onde L_0 representa a dimensão inicial do material.

Para o caso unidimensional, substituindo-se as Equações (V.8), (V.10), (V.11), (V.14) e (V.15), para a espécie A, na Equação (V.3), e fazendo-se $v_{C_z} = 0$. O resultado será:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{-D_{AA}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{-D_{AB}^*}{L_0 s^*} \begin{pmatrix} \mathbf{r}_B^o - \mathbf{r}_B^{eq} \\ \mathbf{r}_A^o - \mathbf{r}_A^{eq} \end{pmatrix} \frac{\partial G}{\partial z} \right] = 0 \quad (V.16)$$

De maneira similar, substituindo-se as Equações (V.9), (V.12), (V.13), (V.14) e (V.15), para a espécie B, na Equação (V.3), e fazendo-se $v_{C_z} = 0$, chega-se:

$$\frac{\partial G}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{-D_{BB}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial G}{\partial z} + \frac{-D_{BA}^*}{L_0 s^*} \begin{pmatrix} \mathbf{r}_A^o - \mathbf{r}_A^{eq} \\ \mathbf{r}_B^o - \mathbf{r}_B^{eq} \end{pmatrix} \frac{\partial C}{\partial z} \right] = 0 \quad (V.17)$$

sendo C e G variáveis adimensionais definidas segundo:

$$C = \frac{r_A - r_A^{eq}}{r_A^o - r_A^{eq}} \quad (V.18)$$

$$G = \frac{r_B - r_B^{eq}}{r_B^o - r_B^{eq}} \quad (V.19)$$

com r_A^{eq} e r_B^{eq} iguais às concentrações volumétricas de equilíbrio na superfície do sólido das espécies água e sacarose, respectivamente.

Assumem-se as seguintes condições: concentração homogênea de água e sacarose na fatia, em $t = 0$, devido à razoável isotropia do tecido de maçã; concentração de água e sacarose constantes e iguais às concentrações de equilíbrio na superfície, para todo t , com base no uso de uma alta relação solução:fruto (maior que 20:1) e agitação vigorosa da solução; gradientes de concentração nulos no plano de simetria da fatia, para todo t :

$$\text{Condições iniciais: } C = C_0 = 0 \quad 0 < \xi \leq 1 \text{ em } t=0 \quad (V.20)$$

$$G = G_0 = 0 \quad 0 < \xi \leq 1 \text{ em } t=0 \quad (V.21)$$

$$\text{Condições de contorno: } C = 1 \quad \xi = 0 \text{ para } t \geq 0 \quad (V.22)$$

$$G = 1 \quad \xi = 0 \text{ para } t \geq 0 \quad (V.23)$$

$$\text{Condições de Simetria: } \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=1} = 0 \text{ para } t > 0 \quad (V.24)$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial x} \right|_{x=1} = 0 \text{ para } t > 0 \quad (V.25)$$

V. 3. Materiais e Métodos

V. 3.1. Processo de Desidratação Osmótica

Maçãs variedade Fuji adquiridas no mercado local, acondicionadas em sacos plásticos e armazenadas em câmara fria a 3 °C por um período máximo de 2 meses, foram utilizadas nos experimentos.

Ensaio de desidratação osmótica foram realizados em cuba de aço inoxidável com camisa externa para circulação de água. Fatias da fruta, agrupadas em amostras de aproximadamente 50 gramas (4 fatias), foram distribuídas em oitos cestos construídos com tela de nylon e imersas em 20 kg de solução concentrada de sacarose. Um agitador mecânico foi acoplado ao sistema, o qual mantinha uma agitação de 700 rpm. Testes preliminares mostraram que essa agitação eliminava a resistência externa, garantindo concentração superficial, nas fatias, aproximadamente constante. A temperatura durante o processo foi controlada (27 °C) por banho termostaticado, dispondo de refrigeração e bomba para circulação da água pela camisa da cuba.

As maçãs foram fatiadas no sentido longitudinal (4 mm de espessura), em um cortador de frios, sem retirada da casca, com o objetivo de prevenir qualquer transferência de massa radial à placa. As fatias foram pesadas, acondicionadas em cestos e imersas em solução de sacarose a 40, 50 e 60%, à temperatura de 27° C. Para os estudos cinéticos, as fatias foram retiradas da cuba em diferentes tempos de processo (1/2, 1, 2 e 3 h). O excesso de solução da superfície das fatias foram rapidamente removido com material absorvente, antes da pesagem do produto. Amostras da maçã no instante inicial e nos diferentes tempos de processo foram preparadas para análise de umidade, e a determinação de densidade foi realizada quase imediatamente após o

processo. Os açúcares totais e redutores foram analisados na amostra inicial. Cada processo foi conduzido no mínimo em duplicata.

V. 3.2. Ensaio de Equilíbrio

Maçãs foram cortadas no sentido longitudinal (2 mm de espessura) e, em seguida, vazadas com um cortador circular de 2,77 cm de diâmetro. Uma massa conhecida de fatias circulares era, então, imersa em recipientes de vidro contendo 500 g de solução de sacarose (com 0,2% p/p sorbato) em concentrações de 15%, 30%, 40%, 50% e 60%, p/p. A relação entre massa de solução de sacarose e massa de fruta foi aproximadamente 25:1. O conjunto era mantido em incubadora com agitação orbital (28,5 rpm) à temperatura de 27°C por 48 horas, tempo suficiente para que o sistema atingisse o equilíbrio. Ao final desse período, as maçãs eram rapidamente lavadas em água destilada, secas com material absorvente, a fim de retirar o excesso de solução de sua superfície, e pesadas. Teores de água, teores de açúcares e densidades das maçãs levadas ao equilíbrio com as soluções foram determinados utilizando-se, respectivamente, método gravimétrico, onde as amostras, em triplicata, foram secas em estufa a vácuo com injeção de ar seco, a 60°C, até peso constante (cerca de 48 horas); método do deslocamento de volume utilizando picnômetros e a própria solução de sacarose como fluido de preenchimento (amostras em duplicata); e titulação de óxido-redução.

Esse mesmo procedimento possibilitou determinar a densidade das fatias. As análises foram em triplicata.

V. 3.3. Encolhimento unidimensional e volumétrico

Calculou-se o encolhimento unidimensional das amostras *in natura* e desidratadas osmoticamente a 40, 50 e 60%, para todos os tempos de processo (1/2, 1, 2 e 3 horas). Retirava-se uma rodela de 2,77 cm de

diâmetro dessas fatias e determinava-se o seu volume. Com as dimensões conhecidas da área, calculava-se a espessura inicial e final. Também, calculou-se o encolhimento volumétrico baseado nas densidades das amostras e nas variações de massa.

V. 3.4. Metodologia Analítica

- Determinação de açúcares totais e redutores

A metodologia adotada foi a titulação de óxido-redução (Williams, 1970), aplicada às amostras *in natura* e concentradas osmoticamente nos ensaios de equilíbrio, em triplicata.

- Determinação de sólidos totais

Para esta determinação utilizou-se o método gravimétrico, no qual as amostras, em triplicata, eram secadas em estufa a vácuo à 60°C até peso constante.

- Determinação da densidade das fatias durante tratamento osmótico

A densidade das amostras tratadas e *in natura* foi determinada através do método de deslocamento de volume de picnometria, utilizando-se picnômetros de 50 ml de volume e toluol como fluido de preenchimento. A massa foi cortada em rodela de diâmetro de 2,77 cm e com massa por volta de 2 gramas. As medidas foram realizadas em triplicatas. No caso de ensaios de equilíbrio, a densidade das fatias foi determinada por picnometria utilizando-se como fluido de preenchimento a própria solução de sacarose.

V. 4. Resolução do Modelo

Para estimar a concentração volumétrica da água e da sacarose nas fatias, considerou-se o volume ocupado pelas espécies na fase sólida e líquida com base nos componentes principais da maçã (celulose, proteína, açúcares e água). Utilizou-se o método de adição de volumes, sendo negligenciado o volume ocupado pelo ar. Nos ensaios foi mantida uma relação alta entre massa de solução e massa de fruta e com agitação, portanto a concentração superficial da fatia pode ser considerada constante.

Concentrações de equilíbrio foram obtidas por Garcia *et. al.* (2002), em fatias de 2 mm equilibradas por 48 horas em solução osmótica, a 27° C, sob agitação.

Assumiu-se que o coeficiente de encolhimento foi calculado em uma dimensão com base em dados experimentais medidos durante o processo de desidratação osmótica. Isto inclui os espaços preenchidos com ar, de forma a representar melhor a distância que as espécies difusoras percorrem. Esperavam-se obter dados de encolhimento a partir de ensaios de equilíbrio, onde a hipótese de um coeficiente local seria válida devido à homogeneidade final da concentração das espécies no tecido. Porém, os ensaios de equilíbrio, por serem longos (48 h), provocaram grande eliminação de ar, o que não ocorreu nas amostras tratadas até 3 horas, tornando os resultados inviáveis para representar a deformação ocorrida durante o processo. Assim, o encolhimento foi representado por valores médios, os quais foram ajustados a uma expressão em função das concentrações médias nas fatias tratadas osmoticamente.

Para a determinação dos coeficientes de difusão binários efetivos D_{Am} e D_{Bm} , dependentes da concentração, substituíram-se as equações (V.10) e (V.11) na Equação (V.16), e as equações (V.12) e (V.13) na Equação (V.17). Também foi necessário ajustar, para cada uma das espécies, os dados de fração mássica e concentração volumétrica a uma função contínua e derivável, e aplicá-la nas Equações (V.10) a (V.13).

Considerou-se o transporte de massa somente na direção axial, num comprimento característico de L_0 .

As equações foram solucionadas simultaneamente, utilizando-se o método implícito de diferenças finitas de Crank-Nicolson, apropriado para equações diferenciais parabólicas (AMES, 1977). Na integração, consideraram-se os coeficientes dependentes de concentração.

A fatia foi dividida em 20 pedaços (10 nós em cada meia espessura), e o passo no tempo de 10^{-3} h, de forma que a relação entre o incremento no espaço e o incremento no tempo, exigido pelo método de Crank-Nicolson (AMES, 1977), garantiu a estabilidade da solução.

Uma representação apropriada para os coeficientes binários efetivos D_{Am} e D_{Bm} foi dada pela equação linear (CRANK, 1975):

$$D_{km}(\phi_k) = a + b \phi_k \quad k = A, B \quad (V.26)$$

O ajuste dos coeficientes se baseou na minimização do quadrado das diferenças entre as concentrações estimadas pelo método numérico e integradas, e as concentrações médias determinadas experimentalmente.

V. 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.5.1. Ensaio de Desidratação Osmótica

Durante os ensaios de DO determinaram-se variações de massa, de água e ganho de soluto com base nas medidas experimentais de conteúdo de umidade, conteúdo inicial de sacarose e nas massas. A variação de massa em relação à massa inicial é representada segundo

$$\frac{\Delta M}{M^0} = \frac{M - M^0}{M^0} \quad (\text{V.27})$$

com M igual à massa final (após a desidratação osmótica) e M^0 , a massa inicial da fruta *in natura*.

A perda de água em relação à massa inicial é calculada segundo:

$$\frac{\Delta P_{\text{água}}}{M^0} = \frac{(M \cdot \omega_A) - (M^0 \cdot \omega_A^0)}{M^0} \quad (\text{V.28})$$

O ganho de sólidos em relação à massa inicial pode ser calculado pela diferença entre as equações (V.27) e (V.28), isto é:

$$\frac{\Delta G_{\text{sólidos}}}{M^0} = \frac{\Delta M}{M^0} - \frac{\Delta P_{\text{água}}}{M^0} \quad (\text{V.29})$$

Os resultados experimentais de teor de água em base úmida (ω_A), variação de massa (Equação V.27) e perda de água (Equação V.28) em relação à massa inicial, teor de sacarose em base úmida (ω_B), para os ensaios de DO em soluções de sacarose a 40, 50, e 60% (p/p), incluindo condição inicial e de Equilíbrio, são apresentados nas **Tabelas V.1, V.2 e V.3**. Os teores de sacarose inicial e de Equilíbrio foram determinados experimentalmente, enquanto que, para os diferentes tempos de processo (1/2, 1, 2 e 3 horas), os teores médios de sacarose foram calculados com

base no ganho de sólidos e no conteúdo inicial de sacarose da fruta:

$$\omega_B = \left(\frac{\frac{\Delta G_{\text{sólidos}}}{M^0} M^0 + \omega_B^0 M^0}{M} \right) \quad (\text{V.30})$$

Na Equação V.30 negligenciou-se a transferência de solutos da maçã para a solução osmótica durante a DO, consideração aceitável para os tempos de processo até 3 horas. É provável que haja alguma perda durante os tratamentos a 60% devido aos danos causados nas estruturas celulares nessa concentração, porém, esse fenômeno deve ocorrer nas camadas mais superficiais da fatia.

Com o aumento da concentração da solução de sacarose e o tempo de permanência das fatias, maior é a variação de massa e conseqüente perda de água no processo, assim como é maior a incorporação de sacarose.

Tabela V.1: Teor de água (ω_A) e sacarose (ω_B), Variação de massa ($\Delta M/M^0$) e Perda de água em relação à massa inicial ($\Delta P_{\text{água}}/M^0$), e densidade experimental (r_{medido}) para os tempos de DO a 40%, 27°C.

	ω_A	ω_B	$\Delta M/M^0$	$\Delta P_{\text{água}}/M^0$	r_{medido}
40%	(bu)	(bu)			(g/ml)
0 h	0,857±0,003	0,002	0,000	0,000	0,891±0,006
½ h	0,814±0,005	0,018	-0,170±0,025	-0,183	0,927±0,008
1h	0,787±0,006	0,034	-0,216±0,025	-0,241	0,926±0,009
2h	0,747±0,010	0,060	-0,274±0,011	-0,315	0,911±0,018
3h	0,733±0,004	0,066	-0,305±0,019	-0,349	0,929±0,004
Equilíbrio	0,670±0,002	0,183	-0,348	-0,420	0,906±0,002

A 40% (**Tabela V.1**) os teores variam bastante até 2 horas de processo. Entre 2 e 3 horas, o processo se mostra bastante lento. No entanto, os teores de água e sacarose, após 3 horas de processo, ainda estão distantes dos valores de equilíbrio, principalmente em relação à sacarose.

Tabela V.2: Teor de água (φ_A) e sacarose (φ_B), Variação de massa ($\Delta M/M^0$) e Perda de água em relação à massa inicial ($\Delta P_{\text{água}}/M^0$), e densidade experimental (r_{medido}) para os tempos de D.O. a 50%, 27°C.

	φ_A	φ_B	$\Delta M/M^0$	$\Delta P_{\text{água}}/M^0$	r_{medido}
50%	(bu)	(bu)			(g/ml)
0 h	0,853±0,003	0,002	0,000	0,000	0,891±0,006
½ h	0,799±0,020	0,019	-0,202±0,010	-0,216	0,925±0,008
1h	0,766±0,007	0,040	-0,253±0,028	-0,281	0,906±0,009
2h	0,703±0,014	0,063	-0,374±0,011	-0,420	0,923±0,018
3h	0,662±0,022	0,084	-0,430±0,016	-0,476	0,954±0,004
Equilíbrio	0,560±0,009	0,303	-0,426	-0,532	1,046±0,004

Tabela V.3: Teor de água ($\%_A$) e sacarose ($\%_B$), Variação de massa ($\Delta M/M^0$) e Perda de água em relação à massa inicial ($\Delta P_{\text{água}}/M^0$), e densidade experimental (r_{medido}) para os tempos de D.O. a 60%, 27°C.

	$\%_A$	$\%_B$	$\Delta M/M^0$	$\Delta P_{\text{água}}/M^0$	r_{medido}
60%	(bu)	(bu)			(g/ml)
0 h	0,855±0,003	0,014	0,000	0,000	0,891±0,006
½ h	0,772±0,007	0,053	-0,253±0,022	-0,278	0,925±0,008
1h	0,721±0,013	0,082	-0,339±0,012	-0,378	0,904±0,009
2h	0,659±0,023	0,109	-0,417±0,029	-0,477	0,923±0,018
3h	0,599±0,025	0,149	-0,479±0,022	-0,543	0,939±0,004
Equilíbrio	0,462 ±0,006	0,397	-0,504	-0,626	0,954±0,000

Para 50 e 60% as variações são importantes até as 3 horas de processo, e a diferença em relação ao equilíbrio é maior que a 40%.

V.5.2. Ensaio de Equilíbrio

Os teores de água, sacarose e açúcares redutores obtidos em amostras de maçãs desidratadas osmoticamente até atingirem o equilíbrio encontram-se na **Tabela V.4**, juntamente com as densidades.

Tabela V.4: Teor de água (ρ_A), densidade experimental (r_{medido}), teor de açúcares totais, redutores e de sacarose em maçãs equilibradas em soluções de sacarose.

Maçãs equilibradas em:	ρ_A (bu)	r_{medido} (g/ml)	Açúcares totais (g/100 g amostra)	Açúcares redutores (g/100 g amostra)	Sacarose (g/100 g amostra)
Solução 60%	0,462 ±0,006	0,954±0,000	46,82	7,12	39,70
Solução 50%	0,560 ±0,009	1,046±0,004	36,89	6,58	30,31
Solução 40%	0,670 ±0,002	1,099±0,010	29,20	10,85	18,35
Solução 30%	0,753 ±0,001	1,115±0,002	21,05	11,39	9,66
Solução 15%	0,860 ±0,004	1,056±0,005	9,45	8,04	1,41
<i>In natura</i>	0,844 ±0,002	0,918±0,019	11,43	11,43	-

A presença de açúcares redutores constatada nas amostras em todas as concentrações (**Tabela V.4**) pode ser um indicativo de que as estruturas celulares foram apenas parcialmente injuriadas. As membranas plasmáticas de algumas células ainda mantiveram a característica de semi-permeabilidade, retendo açúcares redutores e impedindo a passagem da sacarose. Caso as estruturas estivessem totalmente destruídas, no equilíbrio, não haveria a presença de açúcares redutores e a solução osmótica ocuparia todos os espaços do tecido. Isso faria com

que os teores de sacarose medidos nas amostras tivessem valores muito próximos aos das soluções osmóticas. Ao contrário, observou-se grande diferença entre tais teores (**Tabela V.4**). Não está descartada a hipótese de que alguma ação de enzima invertase tenha provocado quebra de sacarose durante o processo (GARCIA *et al.*, 2002).

V.5.3. Sobre as observações microscópicas e os ensaios de equilíbrio

A composição determinada em fatias de 2mm de maçã equilibradas em soluções a 15% (**Tabela V.4**) demonstrou que houve um ligeiro ganho de água, com pequena variação na composição, quando comparada à maçã *in natura*. Esse resultado está de acordo com a ausência de plasmólise observada nessa concentração (**Figuras IV.4 e IV.5**). Em soluções a 30% o teor de açúcares totais determinado no equilíbrio ainda era baixo (20%), o que resultou num ganho de soluto bem pequeno em relação à massa inicial (3,5%). Mais uma vez houve congruência entre os resultados, pois observaram-se pequenos espaços de plasmólise nessa concentração. A partir de 40 % a plasmólise passou a ser um pouco mais acentuada. Neste caso o teor de açúcares totais no equilíbrio foi igual a 30%. Foi detectada a presença de açúcares redutores em todas as amostras, o que pode ser um indício de que a estrutura celular permanece parcialmente íntegra mesmo após 48 horas de exposição, já que substâncias existentes no vacúolo ainda se encontram presentes no sistema. Quando as estruturas são injuriadas, o soluto presente na solução osmótica pode se espalhar por todo o conteúdo celular. Substâncias de baixo peso molecular, como ácidos, sais e açúcares redutores difundem para fora da célula através da parede celular.

Para a desidratação a 50% a plasmólise é mais acentuada e o conteúdo de açúcares totais no equilíbrio é 37%. O tecido conserva-se

parcialmente íntegro por longos tempos como demonstra a grande quantidade de vacúolos registrados nas observações microscópicas (**Figura IV.16 e IV.17**). A perda de açúcares redutores é maior que nas concentrações anteriores, e semelhante à concentração de 60%.

V.5.4. Determinação de Concentrações Volumétricas

Para utilizar concentrações volumétricas médias na determinação dos coeficientes de difusão, multiplicam-se as frações de massa pelas respectivas densidades, a cada tempo de processo. No entanto, constatou-se incompatibilidade entre os valores de densidade tomados durante o processo (**Tabelas V.1 a V.3**), todos ao redor de 0,90 g/cm³, e as densidades tomadas no equilíbrio, após 48 horas de exposição com agitação (**Tabela V.4**). Sendo assim, considerou-se a possibilidade de eliminar o ar no cálculo da densidade das fatias. Para tanto, utilizou-se o método da aditividade dos volumes, considerando-se o cálculo da celulose (NARA, 1979) e das proteínas (KUNTZ & KAUZMANN, 1974) a partir de uma composição básica para maçãs (USDA, 2003). E para as densidades de sacarose e glucose utilizou-se valores da literatura (PERRY & CHILTON, 1980).

Negligenciando-se o volume ocupado pelo ar, os volumes de cada componente são adicionados segundo:

$$\frac{V}{M^0} = \left[\left(\frac{\gamma_A}{(1-\gamma_A^0)\rho_{\text{água}}^*} \right) \left(1 + \frac{\Delta M}{M^0} \right) + \frac{w_{\text{celulose}}^0}{\rho_{\text{celulose}}^*} + \frac{w_{\text{proteína}}^0}{\rho_{\text{proteína}}^*} \right] \cdot (1-\gamma_A^0) + \left(1 + \frac{\Delta M}{M^0} \right) \left[\left(\frac{\gamma_B}{(1-\gamma_A^0)\rho_{\text{sacarose}}^*} \right) + \left(\frac{\gamma_{\text{redutores}}}{\rho_{\text{glucose}}^*} \right) \right] \quad (\text{V.31})$$

onde V representa o volume total, M a massa, γ a fração de massa em base úmida, w a fração de massa em base seca e ρ^* , a densidade dos elementos puros.

O inverso da densidade (r_{calc}), para cada tratamento, foi calculado segundo a equação:

$$\frac{V}{M} = \frac{1}{\rho_{calc}} = \frac{V}{M^0} \left(1 + \frac{\Delta M}{M^0} \right)^{-1} \quad (V.32)$$

Com o produto das frações de massa (**Tabelas V.1, V.2, e V.3**) e das densidades calculadas em cada tratamento pela Equação V.32, foram determinadas as concentrações volumétricas de água e de sacarose r_A e r_B (**Tabelas V.5, V.6 e V.7**), para desidratação osmótica a 40, 50, e 60%, para os diferentes tempos de processo e também para as condições de Equilíbrio.

Os adimensionais foram calculados segundo as Equações (V.18) para água e (V.19) para a sacarose.

Tabela V.5: Densidades experimentais, densidades calculadas sem ar (Eq. V.32) e adimensionais para água (A) e sacarose (B) em DO a 40%.

	r_{exp}	r_{calc}	r_A	r_B		
40%	(medido)	(sem ar)			Adim.	Adim.
	(g/ml)	(g/ml)	(g/ml)	(g/ml)	Água	Sacarose
0 h	0,891	1,050	0,899	0,002	1,000	1,000
½ h	0,927	1,066	0,868	0,021	0,783	0,912
1h	0,926	1,077	0,865	0,038	0,644	0,832
2h	0,911	1,091	0,833	0,067	0,410	0,692
3h	0,928	1,101	0,825	0,074	0,351	0,657
Equilíbrio	0,906	1,132	0,758	0,208	0,000	0,000

Tabela V.6: Densidades experimentais, densidades calculadas sem ar e adimensionais para água (A) e sacarose (B) em DO a 50%.

	r_{exp}	r_{calc}	r_A	r_B		
50%	(medido)	(sem ar)			Adim.	Adim.
	(g/ml)	(g/ml)	(g/ml)	(g/ml)	Água	Sacarose
0 h	0,891	1,069	0,912	0,002	1,000	1,000
1/2 h	0,925	1,097	0,877	0,021	0,832	0,949
1h	0,906	1,114	0,853	0,045	0,719	0,886
2h	0,923	1,151	0,809	0,073	0,514	0,813
3h	0,954	1,171	0,776	0,099	0,356	0,744
Equilíbrio	1,046	1,249	0,700	0,379	0,000	0,000

Tabela V.7: Densidades experimentais, densidades calculadas sem ar e adimensionais para água (A) e sacarose (B) em DO a 60%.

	r_{exp}	r_{calc}	r_A	r_B		
60%	(medido)	(sem ar)			Adim.	Adim.
	(g/ml)	(g/ml)	(g/ml)	(g/ml)	Água	Sacarose
0 h	0,891	1,057	0,890	0,015	1,000	1,000
½ h	0,925	1,094	0,826	0,058	0,803	0,915
1h	0,904	1,119	0,806	0,092	0,675	0,849
2h	0,923	1,153	0,759	0,126	0,518	0,779
3h	0,938	1,181	0,708	0,176	0,348	0,681
Equilíbrio	0,954	1,307	0,604	0,519	0,000	0,000

V.5.5. Encolhimento unidimensional durante a Desidratação Osmótica

O encolhimento representado nas Equações V.16 e V.17 requer uma expressão para representá-lo em função da concentração.

Como o desenvolvimento do perfil de água é maior que o da sacarose, essa equação deve ser escrita em termos da espécie água.

Para a resolução das Equações V.16 e V.17, o encolhimento foi introduzido segundo uma expressão dependente da concentração volumétrica calculada r_A (**Tabela V.5 a V.7**):

$$h/h_0 = a + b \exp(c \cdot r_A) \quad (\text{V.33})$$

onde h representa a espessura da fatia após um tempo t de processo e h_0 a espessura inicial da mesma.

As constantes calculadas através dos ajustes da Equação V.33 estão representadas na **Tabela V.8**.

Tabela V.8: Encolhimento durante a DO em soluções a 40, 50 e 60%, 27°C, descrito segundo a Equação (V.33).

Constantes	DO 40%	DO 50%	DO 60%
a	$46,012 \cdot 10^{-2}$	$54,954 \cdot 10^{-2}$	$54,894 \cdot 10^{-2}$
b	$2,429 \cdot 10^{-3}$	$2,520 \cdot 10^{-5}$	$2,278 \cdot 10^{-6}$
c	5,994	10,935	13,699

A Equação V.33 pode ser expressa numa forma de uso mais geral em função do teor de umidade (φ_A):

$$h/h_0 = a\varphi_A^3 + b\varphi_A^2 + c\varphi_A + d \quad (\text{V.34})$$

As constantes calculadas pela Equação V.34 estão mostradas na **Tabela V.9**.

Tabela V.9: Encolhimento durante a DO em soluções a 40, 50 e 60%, 27°C, descrito segundo a Equação (V.34).

Constantes	DO 40%	DO 50%	DO 60%
<i>a</i>	$32,531 \cdot 10^{-1}$	$1,251 \cdot 10^{-1}$	$7,414 \cdot 10^{-1}$
<i>b</i>	$7,751 \cdot 10^{-2}$	$0,225 \cdot 10^{-2}$	$1,557 \cdot 10^{-2}$
<i>c</i>	$6,163 \cdot 10^{-2}$	$0,143 \cdot 10^{-2}$	$1,094 \cdot 10^{-2}$
<i>d</i>	$1,627 \cdot 10^{-2}$	$0,026 \cdot 10^{-2}$	$0,251 \cdot 10^{-2}$

Os dados de encolhimento foram graficados em função da fração de massa de água, em base úmida, durante os tratamentos com soluções osmóticas de 40, 50 e 60% (**Figura V.1**).

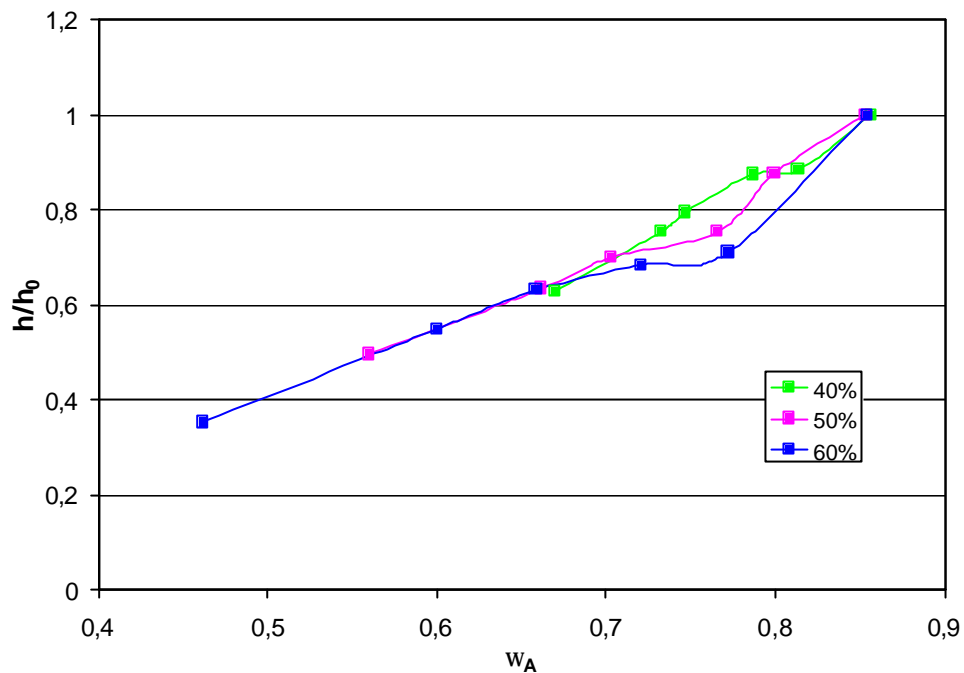


Figura V.1: Encolhimento em função da fração de massa de água durante o processo de osmótica para 40, 50 e 60%.

Pode-se notar que, pela **Figura V.1**, para a faixa de valores inferiores a 0,70 o encolhimento é praticamente similar para todos os tratamentos. Isso não acontece acima dessa umidade, onde aparecem patamares, mais evidentes para as concentrações de 50 e 60%, onde o volume da célula permanece praticamente constante. Isso está associado à fase em que a parede celular mantém seu volume constante, mas o protoplasto se reduz pois ocorre perda de água no decorrer do processo (MARCOTTE & LE MAGUER, 1991).

V.5.6. Cálculo das Concentrações Volumétricas por frações de massa

Foi necessário determinar expressões contínuas e deriváveis para representar a concentração volumétrica da água e da sacarose em função de suas respectivas frações de massa (**Tabela V.10**).

A concentração volumétrica de cada espécie k foi representada em função da fração de massa por uma equação linear:

$$r_k = a w_k + b \quad k = A, S \quad (V.35)$$

onde r_k é a densidade e w_k a fração de massa das espécies k , água e sacarose, em bu. As densidades foram calculadas pela Equação V.32 e os valores de fração de massa foram determinados experimentalmente.

Tabela V.10: Parâmetros da Equação linear (V.35) que relaciona concentração volumétrica (r_k) com fração de massa (w_k), para os diferentes tratamentos em soluções osmóticas (40, 50 e 60 %).

	40%		50%		60%	
	a	b	a	b	a	b
Água	0,755	0,253	0,758	0,251	0,793	0,213
Sacarose	1,137	-0,002	1,216	-0,004	1,278	-0,013

As funções representando r_A em função de w_A foram muito semelhantes entre si, principalmente entre os tratamentos de 40 e 50%. Para a sacarose, há uma variação maior entre os parâmetros de ajuste. Possivelmente isso está relacionado à influência da concentração externa sobre a difusão.

V.5.7. Determinação dos Coeficientes Efetivos Binários

A **Tabela V.11** apresenta os coeficientes efetivos binários determinados para a água e sacarose. Esses coeficientes foram determinados mediante resolução simultânea das equações para água e sacarose. Portanto, a difusão de uma espécie influenciou sobre a outra.

Na **Figura V.2** foram graficados os coeficientes efetivos binários determinados neste trabalho, juntamente com os coeficientes binários para soluções água-sacarose, em função da concentração volumétrica de água e de sacarose.

Constatou-se que os mesmos, descritos em função da concentração volumétrica de água (φ_A) e de sacarose (φ_B), foram diferentes para cada tratamento. Além disso, os coeficientes foram bem diferentes dos coeficientes encontrados na literatura para substâncias puras. A ordem de magnitude desses coeficientes é de 10^{-11} m²/s, valores baixos, comparando-se com coeficientes de difusão binários para soluções aquosas de sacarose (HENRION, 1964). Estes últimos são de 50 a 100 vezes maiores que os determinados para a maçã. Isso pode ser observado na **Fig. V.2**, onde os coeficientes estão descritos em função da concentração, de água ou de sacarose, para os tratamentos de 40, 50 e 60%.

Tabela V.11: Coeficientes $D_{A,m}$ e $D_{B,m}$ determinados em tratamentos osmóticos de fatias de maçã em soluções aquosas de água e sacarose (Equação V.26)

Solução Osmótica	Coeficiente	a	b
40%	$D_{A,m}$ ($\times 10^{11}$ m ² /s)	17,051	-17,249
	$D_{B,m}$ ($\times 10^{11}$ m ² /s)	6,279	-28,880
50%	$D_{A,m}$ ($\times 10^{11}$ m ² /s)	8,304	-8,939
	$D_{B,m}$ ($\times 10^{11}$ m ² /s)	0,888	-0,675
60%	$D_{A,m}$ ($\times 10^{11}$ m ² /s)	5,309	-5,593
	$D_{B,m}$ ($\times 10^{11}$ m ² /s)	0,021	-3,997

Os coeficientes de difusão de sacarose, determinados nos tratamentos a 40 e 50%, ainda que muito menores que os coeficientes binários de soluções puras, seguem a tendência dos mesmos, ou seja, decrescem com o aumento da concentração do soluto.

Já os coeficientes de difusão de água decrescem conforme a concentração de água aumenta e, apesar de apresentarem um comportamento inverso ao esperado para soluções puras, são semelhantes entre os diferentes tratamentos. No caso das desidratações osmóticas a 40 e 50%, esse comportamento indicaria que, na superfície, a difusão de água seria bem mais acentuada que a de sacarose e isso se inverteria no interior da fatia. A 60% isso ocorre de forma bem diversa, pois a difusão na superfície, é relativamente alta para a água e sacarose, e muito semelhante para as duas espécies.

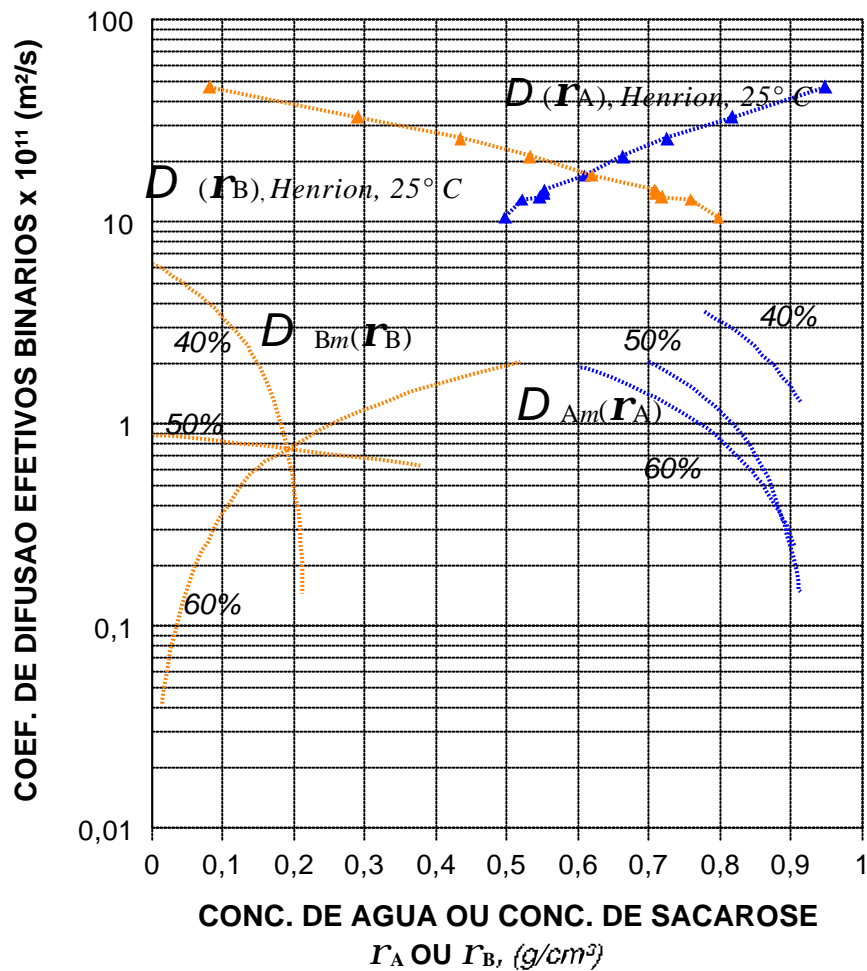


Figura V.2: Comparação entre coeficientes de difusão binários em soluções puras (HENRION, 1964) e binários efetivos para maçãs em solução a 40%, 50% e 60%, 27° C.

A eficiência dos ajustes dos dados experimentais ao modelo pode ser observada na **Figura V.3**, onde são comparados os adimensionais de

concentração de água e sacarose (Equações V.18 e V.19, aplicadas a concentrações médias), com os valores calculados.

O pior ajuste foi observado com os dados do tratamento a 40%. É possível que, nestas condições, a difusão se desvie mais do modelo de Fick do que nos demais tratamentos. Nesta concentração a integridade do tecido vegetal é mantida, como constatado no Capítulo IV. É possível que, neste tratamento, a influência da presença de muitos vacúolos intactos e volumosos tenha maior importância sobre a transferência das espécies do que nos tratamentos a 50 e 60%.

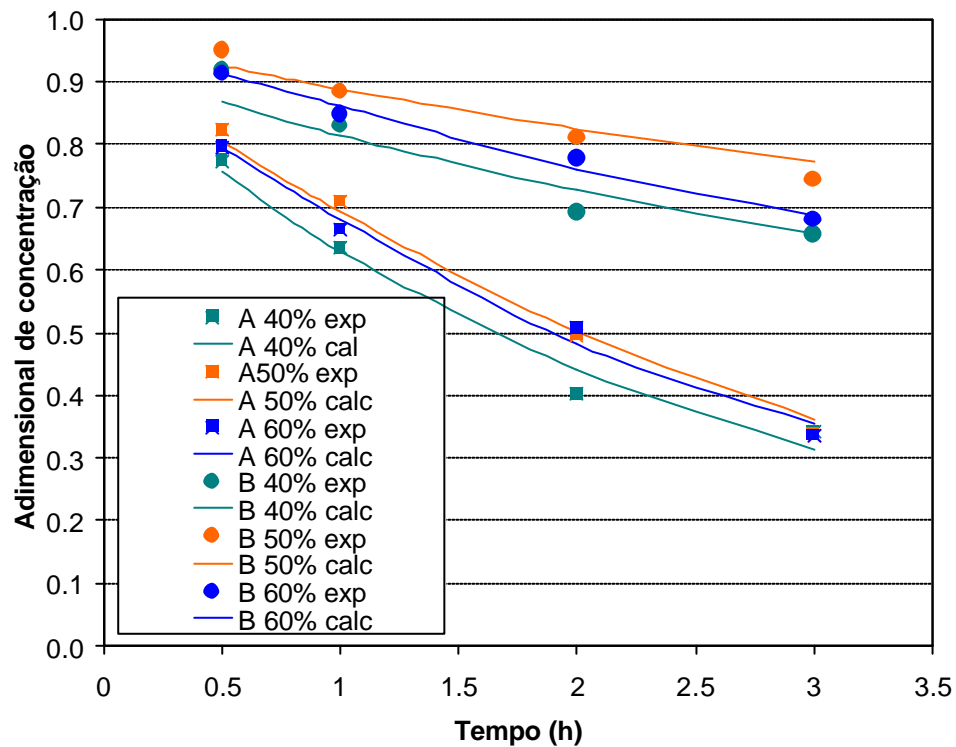


Figura V.3: Comparação entre os valores de concentração experimentais e calculados (adimensionais), de água (A) e de sacarose (B), durante os tratamentos em soluções osmóticas a 40, 50 e 60%.

Nas concentrações a 50 e 60% o modelo ajustou melhor os resultados experimentais. Nestes casos, os coeficientes seguem melhor a Lei de Fick, provavelmente devido à maior degradação das estruturas celulares, como observado microscopicamente pelo menor número de vacúolos.

Fica evidente a grande resistência que o tecido exerce sobre a difusão das espécies. Além disso, o comportamento do coeficiente de água demonstra que a difusão é facilitada na superfície, mas fortemente reduzida nas partes mais internas do tecido.

V.5.8. Perfis de concentração

V.5.8.1. Perfis de Água

As **Figuras V.4, V.5 e V.6** mostram a evolução dos perfis, obtidos pela resolução numérica do problema, das concentrações de água nas maçãs desidratadas osmoticamente em soluções osmóticas de 40, 50 e 60%, em função da distância.

O encolhimento foi computado em cada perfil, onde a superfície da fatia é localizada no início da curva e a diferença entre os dois extremos da curva representa a dimensão do material (metade da fatia), após o respectivo tempo de processo.

Comparando-se os perfis, o desenvolvimento ao longo da extensão da fatia é maior quanto mais diluída é a solução osmótica, mesmo levando-se em consideração o encolhimento. Portanto, a umidade se reduz em camadas mais profundas da fatia, para um mesmo tempo de tratamento, quando a concentração é 40%, devido aos maiores coeficientes de difusão. No entanto, a integração dos perfis a 40% leva a umidades bem menores do que a 50% e 60%, para um mesmo tempo de processo, por causa dos gradientes de concentração.

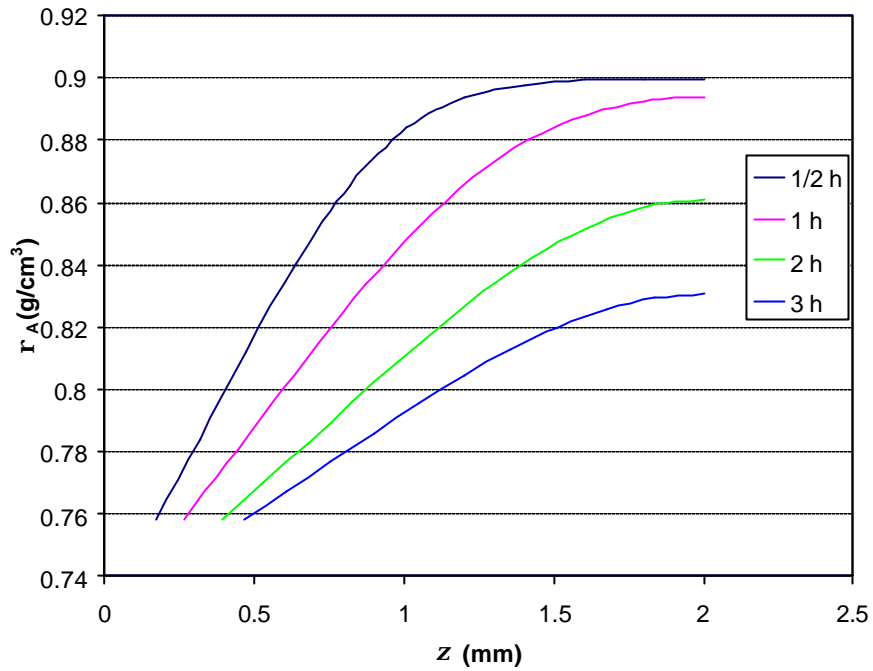


Figura V.4: Perfis de concentração de água para diferentes tempos de D.O. 40%.

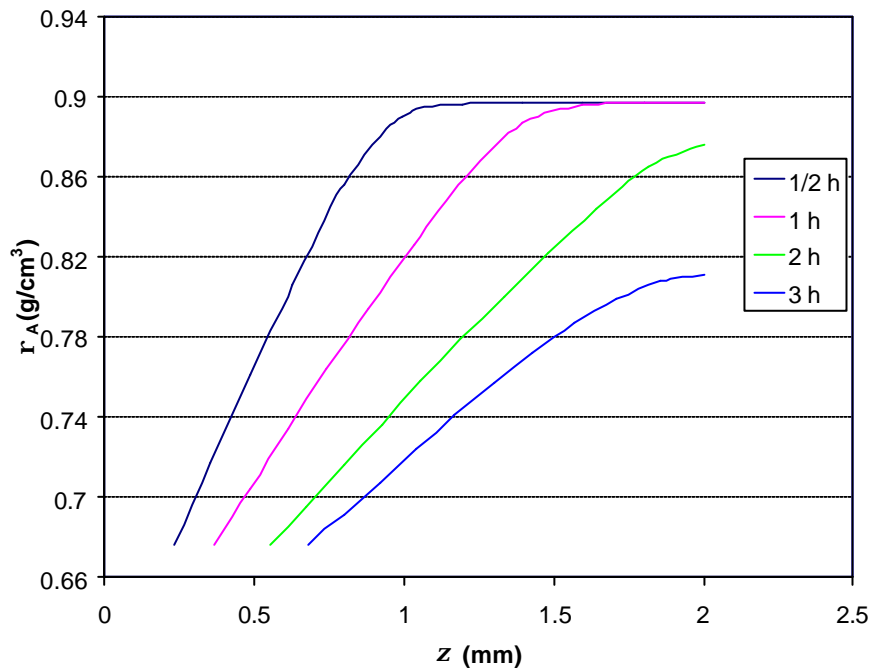


Figura V.5: Perfis de concentração de água para diferentes tempos de D.O. 50%.

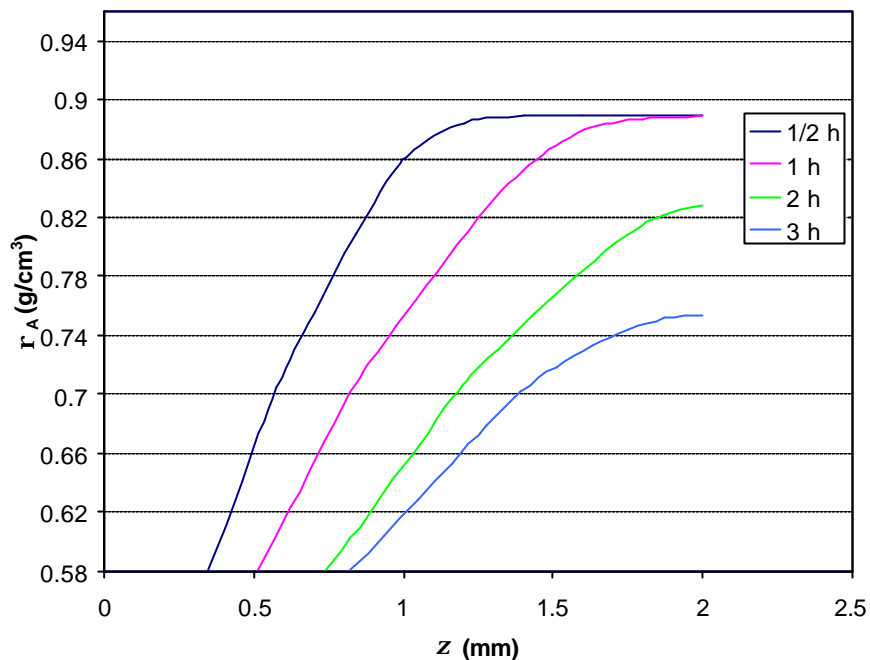


Figura V.6: Perfis de concentração de água para diferentes tempos de D.O. 60%.

V.5.8.2. Perfis de Sacarose

De maneira similar aos perfis de concentração de água, os de sacarose (**Figuras V.7 a V.9**) evoluíram mais quando a concentração externa foi de 40%, devido à maior difusão deste componente. Porém, a diferença entre o maior e o menor valor, para um mesmo tempo de processo, é bem menor que para os tratamentos a 50% e 60% pois, devido aos menores gradientes de concentração, os perfis, quando integrados, dão valores médios muito menores.

Se por um lado a presença de vacúolos íntegros restringe a difusão da sacarose nas concentrações mais baixas, por outro, um encolhimento mais acentuado do tecido, nos tratamentos em concentrações mais elevadas, pode reduzir o tamanho dos poros das paredes celulares, criando uma barreira a esse soluto.

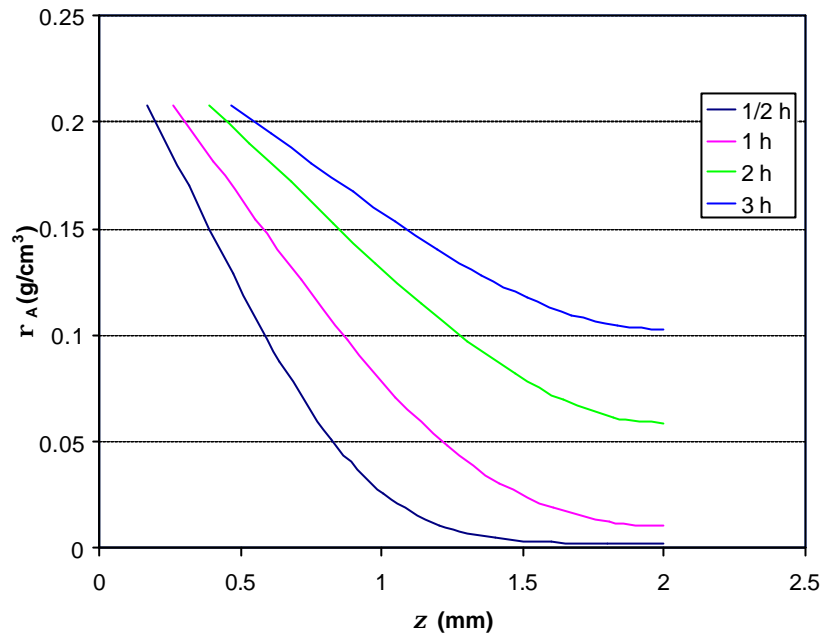


Figura V.7: Perfis de concentração de sacarose para os diferentes tempos de DO 40%.

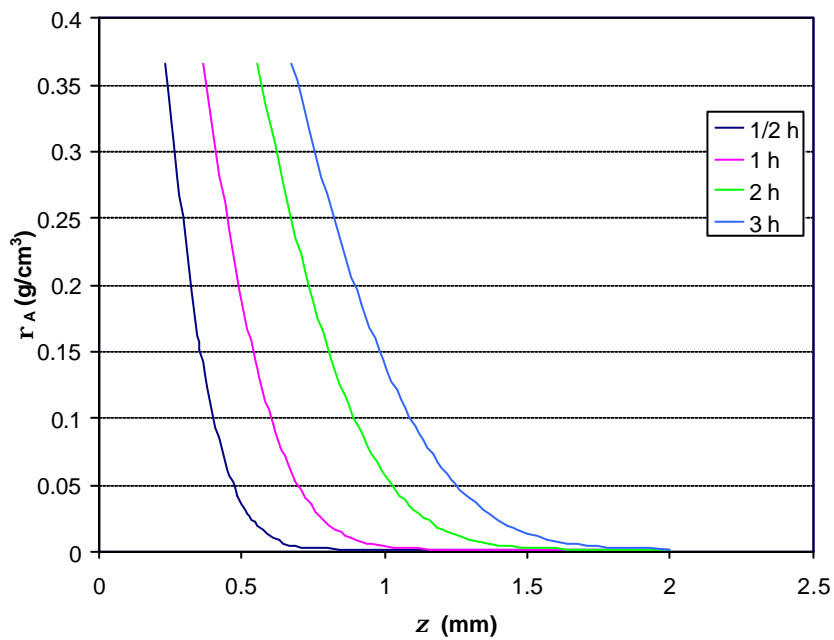


Figura V.8: Perfis de concentração de sacarose para os diferentes tempos de DO 50%.

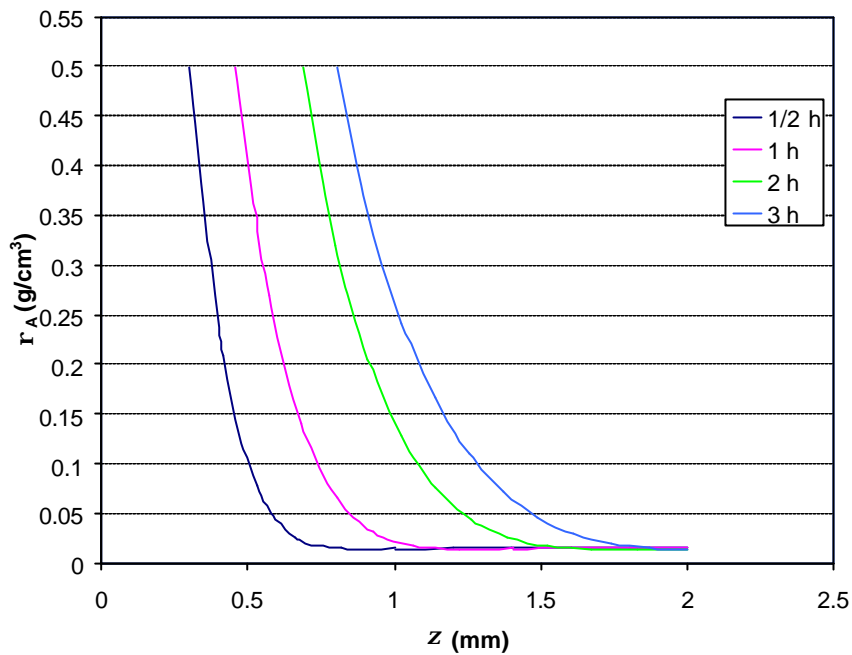


Figura V.9: Perfis de concentração de sacarose para os diferentes tempos de DO 60%.

V.6. Conclusão

Concluiu-se que o encolhimento restringiu a evolução dos perfis em soluções osmóticas mais concentradas (50 e 60%), o que não foi observado para o tratamento a 40%. É possível que a redução dos poros das paredes celulares provoque maior restrição à difusão da sacarose do que aquela devida à presença de vacúolos, porém, não se descarta a hipótese da existência de outras resistências que interfiram no processo.

VI. SECAGEM CONVECTIVA

VI.1. Resumo

Nesse capítulo estudou-se a difusão da água em fatias de maçã *in natura* e submetidas previamente à desidratação osmótica (2 h em soluções aquosas de sacarose em concentrações de 40, 50 e 60%) durante a secagem com ar aquecido à temperatura de 50, 60, 70 e 80°C (2,0 m/s) a partir das equações fundamentais de transferência de massa, considerando o encolhimento e a dependência dos coeficientes de difusão efetivos com a concentração.

VI.2. Introdução

Segundo Treybal (1980), o processo de secagem divide-se em períodos característicos. No início, o material a ser seco está mais frio, ocorrendo um período de adaptação. Quando a temperatura do sólido se eleva, ocorre também uma elevação na taxa de secagem. Esta taxa apresenta-se constante e o sólido permanece com a superfície coberta por uma camada de líquido, constituindo água não ligada, e com temperatura constante e igual à temperatura do bulbo úmido do ar. O líquido absorve calor e se evapora a uma taxa constante. Nesse período, a migração de umidade do interior para a superfície compensa a perda por evaporação. Com o prosseguimento da secagem, a migração da água para a superfície diminui, não mais compensando a evaporação da água superficial. A superfície, portanto, deixa de ficar saturada, causando redução da pressão de vapor superficial e da taxa de secagem. Esse período, de taxa decrescente, termina quando o sólido atinge a umidade de equilíbrio.

Modelos teóricos, semi-teóricos e empíricos são usados para descrever o processo de secagem no período de taxa decrescente, onde, em geral, negligenciam a transferência de calor, considerando apenas a transferência de massa. A teoria de difusão da umidade é a mais utilizada para interpretar a secagem de alimentos e de produtos agrícolas e pode ser representada pela segunda lei de Fick. Crank (1975) calculou várias soluções analíticas da equação de difusão, para diversas condições iniciais e de contorno, considerando a difusividade constante ou variando com a concentração de água. Trabalha-se com difusividade aparente, já que o fenômeno de migração é complexo, englobando os efeitos que podem intervir nesse fenômeno. O processo de secagem de um sólido que encolhe com a remoção de umidade, não pode ser representado pela solução analítica da segunda lei de Fick. É necessário que se integre numericamente, a equação diferencial, considerando-se a redução do volume do sólido (DO AMARAL SOBRAL, 1987).

VI.3. Modelo Matemático

Para descrever a secagem no período de taxa decrescente, considera-se o sistema binário constituído de espécies k (A e S). A espécie A é representada pela água e a espécie S, sólidos originais do tecido e sacarose incorporada durante a D.O.

Negligenciando-se a transferência de calor, escrevem-se as equações de continuidade das espécies A e S:

$$\frac{\partial r_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (r_k \vec{v}_k) = 0 \quad k = A, S \quad (\text{VI.1})$$

onde r_k representa a concentração volumétrica das espécies e \vec{v}_k a velocidade das espécies com respeito a um sistema fixo de referência (eixos estacionários).

O fluxo de massa da espécie A ou S com respeito à velocidade média global $\bar{\mathbf{v}}$ é descrito segundo:

$$\vec{j}_k = \mathbf{r}_k (\vec{\mathbf{v}}_k - \bar{\mathbf{v}}) \quad k = A, S \quad (\text{VI.2})$$

O fluxo de massa da espécie A, se representado pela Lei de Fick (BIRD *et al.*, 1975), é dado segundo:

$$\vec{j}_A = \mathbf{r} D_{AS} \vec{\nabla} w_A \quad (\text{VI.3})$$

onde D_{AS} é o coeficiente de difusão binário do sistema A-S e $\vec{\nabla} w_A$ representa o gradiente da fração mássica de água.

Como será utilizada uma coordenada móvel que se movimenta junto com a matriz (os sólidos S, ou seja, $\vec{\mathbf{v}}_S$), escrevem-se as equações relativamente a esta velocidade, isto é:

$$\vec{j}_A^S = \mathbf{r}_A (\vec{\mathbf{v}}_A - \vec{\mathbf{v}}_S) \quad (\text{VI.4})$$

onde \vec{j}_A^S é o fluxo relativo à velocidade dos sólidos.

Logo,

$$\frac{\mathcal{J} \mathbf{r}_A}{\mathcal{J} t} + \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{r}_A \vec{\mathbf{v}}_S) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_A^S \quad (\text{VI.5})$$

A equação de Fick tem como referencial a velocidade média global e portanto não se pode definir o fluxo de massa \vec{j}_A^S na equação acima que tem a velocidade $\vec{\mathbf{v}}_S$ como referência. Por essa razão, relacionam-se os fluxos \vec{j}_A e \vec{j}_A^S nas duas diferentes referências, o que resulta em:

$$\frac{\mathcal{J} \mathbf{r}_A}{\mathcal{J} t} + \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{r}_A \vec{\mathbf{v}}_S) = -\vec{\nabla} \cdot \left[-\frac{\mathbf{r} D_{AS} \vec{\nabla} w_A}{(1 - w_A)} \right] \quad (\text{VI.6})$$

Como a medida realizada na maioria dos ensaios de secagem é o conteúdo de água em termos de *fração de massa* e não de concentração volumétrica, é interessante expressar a equação em fração mássica. O conteúdo de água em base seca pode ser dado segundo:

$$X^* = \frac{r_A}{r_S} \quad (VI.7)$$

Substitui-se a equação (VI.7) em (VI.6) e escreve-se $\vec{\nabla} w_a$ em função de X^* , isto é,

$$\vec{\nabla} w_a = \frac{r_s^2 \cdot \vec{\nabla} X^*}{r^2} \quad (VI.8)$$

obtendo-se a equação que se segue:

$$r_s \frac{\nabla X^*}{\nabla t} + X^* \frac{\nabla r_s}{\nabla t} + \vec{v}_s \cdot \vec{\nabla} X^* + X^* \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_s = \vec{\nabla} \cdot (r_s D_{As} \vec{\nabla} X^*) \quad (VI.9)$$

Substituindo-se a equação de continuidade (Equação VI.1) para os sólidos (S), obtém-se:

$$r_s \left[\frac{\nabla X^*}{\nabla t} + \vec{v}_s \cdot \vec{\nabla} X^* \right] = \vec{\nabla} \cdot (r_s D_{As} \vec{\nabla} X^*) \quad (VI.10)$$

A partir daqui será considerado apenas o caso unidimensional, tanto no transporte quanto no encolhimento.

Durante a secagem a massa de sólidos S permanece constante e o volume se reduz. A deformação do material pode ser expressa por um coeficiente de encolhimento local:

$$s^* = \frac{r_s^0}{r_s} = \frac{V}{V^0} \quad (VI.11)$$

com φ_s^0 representando a concentração volumétrica de sólidos (S) no sistema, em um volume representativo do sistema (V^0), na condição inicial; r_s a concentração volumétrica desses mesmos sólidos, para um volume representativo V que contém a mesma massa de sólidos S existentes na condição inicial

O segundo termo da equação (VI.6) representa um termo de transporte convectivo de encolhimento, onde assume-se que (\bar{v}_s) é a velocidade média de encolhimento do sistema. Da mesma forma que na Desidratação Osmótica, utilizam-se coordenadas lagrangianas acompanhando o movimento da matriz sólida, posicionando cada ponto nodal num referencial independente do tempo (DO AMARAL SOBRAL & ROQUES, 1992). Isso faz com que a velocidade de encolhimento seja nula, isto é, $\bar{v}_s = 0$. Para o caso unidimensional, a mudança de coordenada (z) para uma nova coordenada material (z) (BILLOVITS & DURNING, 1989), é dada, na forma adimensional, segundo:

$$dz = \frac{d(z)}{s^* L_0} \quad (\text{VI.12})$$

onde L_0 representa a dimensão característica inicial do material.

Para escrever a equação (VI.10) em coordenadas materiais substitui-se a equação (VI.12), sendo que a velocidade da espécie S passa a ser nula ($\bar{v}_{S_z} = 0$). O resultado será:

$$r_s \frac{\partial X^*}{\partial t} = \frac{1}{s^* L_0} \frac{\partial}{\partial x} \left(r_s D_{AS} \frac{1}{s^* L^0} \frac{\partial X^*}{\partial x} \right) \quad (\text{VI.13})$$

É conveniente trabalhar com um adimensional de concentração:

$$C = \frac{X^*}{X_0^*} \quad (\text{VI.14})$$

onde X^* é dado pela equação (VI.7) e X_0^* representa o conteúdo de água em base seca nas condições iniciais.

Substituindo-se as equações (VI.11) e (VI.14) em (VI.13) obtém-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{(\rho_A^0)(L^0)^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(D_{AS} \frac{(\rho_A^0)}{(s^*)^2} \frac{\partial C}{\partial \xi} + D_{AS} \frac{\rho_s^0}{(s^*)^2} C \frac{\partial X_0^*}{\partial \xi} \right) \quad (\text{VI.15})$$

Quando a concentração inicial é uniforme, no caso da secagem da maçã *in natura*, r_A^0 , r_S^0 e X_0^* são constantes com a distância x . Dessa forma, a equação (VI.15) passa a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{(L^0)^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(D_{AS} \frac{1}{(s^*)^2} \frac{\partial C}{\partial \xi} \right) \quad (\text{VI.16})$$

Assume-se, como condição inicial, concentração de água homogênea para a maçã *in natura* e, para maçã tratada osmoticamente, concentração de água representada por uma função da posição, contínua e derivável. Ambos os casos têm o adimensional de concentração (Equação VI.14) representado pela unidade.

Assume-se, para a condição de superfície, que a resistência externa é negligenciável devido à alta velocidade do ar de secagem (2,0 m/s). Portanto, a concentração de água, na interface, é constante e igual à concentração de equilíbrio na superfície, para todo $t \geq 0$. No plano de simetria da fatia os gradientes de concentração são nulos, para $t > 0$.

Condição inicial:

$$C = C_0 = 1 \quad 0 < \xi \leq 1 \quad \text{em } t = 0 \quad (\text{VI.17})$$

Condição de contorno na superfície:

$$C = C_{eq} \quad \xi = 0 \quad \text{para } t \geq 0 \quad (\text{VI.18})$$

Condição de simetria:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = 0 \quad \text{para } t \geq 0 \quad (\text{VI.19})$$

onde C_{eq} representa o adimensional da concentração de superfície, que é a unidade do tecido em equilíbrio com o ar de secagem.

As grandezas r_A^0 , r_S^0 e X_0^* , para os casos das fatias previamente submetidas à desidratação osmótica, serão representadas através de funções da posição, contínuas e deriváveis.

VI. 4. Materiais e Métodos

Maçãs Fuji, armazenadas sob refrigeração, foram fatiadas com 4mm de espessura para os ensaios *in natura* e dispostas nas telas, pesadas e conduzidas ao secador sob temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C. As fatias tratadas osmoticamente em soluções de sacarose (40, 50 ou 60%, p/p) por 2 horas, limpas com material umedecido e absorvente, foram colocadas em telas no secador (com aproximadamente 100g), para as mesmas temperaturas. Determinaram-se sólidos totais e densidade nas condições iniciais de secagem. Ao fim do experimento os sólidos totais foram determinados nas fatias, de modo a confirmar a umidade final obtida pelas pesagens, pois o registro inicial algumas vezes era comprometido pelo tempo de manipulação na colocação das bandejas. A densidade das fatias secadas também foi determinada.

Para a secagem foi utilizado um secador construído no departamento, **Fig. VI.1**, que dispõe de um ventilador centrífugo modelo Ibram CV3600, como potência de 2 HP, acoplado a um sistema tubular para a recirculação do ar. A área transversal de passagem do ar é de 961cm² (31x 31cm). Três bandejas construídas em tela ficam dispostas paralelamente ao fluxo de ar, onde são colocadas as fatias de maçãs a serem secadas. Essas fatias eram acomodadas entre duas telas de metal para impedir deformação exagerada durante a secagem.



Figura VI.1. Esquema do secador convectivo com recirculação de ar.

A velocidade do ar no interior do secador é controlada por um painel acoplado ao ventilador. Nos ensaios utilizou-se velocidade do ar na secagem de 2,0m/s. O ar atravessa uma barreira de sílica colocada em uma grade que proporciona o perfeito acondicionamento desta, o que homogeneiza o fluxo e mantém a umidade do ar relativamente estável entre os diferentes experimentos. As umidades relativas medidas no ar de secagem em recirculação, durante a realização dos ensaios, foram aproximadamente 6% a 80°C, 9% a 70°C, 15% a 60°C e 22% a 50°C. O ar de secagem era aquecido por duas resistências elétricas de 1000W, acopladas ao painel de controle, sendo uma regulável para a temperatura.

Uma balança analítica com precisão de 0,01 g e capacidade para 4 Kg, acoplada a um suporte para as bandejas de tela, foi utilizada para o registro contínuo de peso. Essa balança dispunha de interface RS 232, o que possibilitou ligá-la a um microcomputador para a aquisição dos dados. Um programa fornecido pelo fabricante da balança foi utilizado, registrando os pesos a cada segundo no *software* compatível com planilhas eletrônicas do Excel da Microsoft.

VI.5. Resultados e Discussão

VI.5.1. Avaliação do efeito da temperatura

Para avaliar a influência do tratamento prévio sobre a secagem com ar aquecido conduziram-se ensaios à 50, 60, 70 e 80° C, de fatias de maçã previamente desidratadas em soluções osmóticas de 40, 50 e 60%. O tempo de tratamento foi fixado em 2 horas, de forma que as variáveis foram temperatura (4 níveis) e concentração da solução (4 níveis, considerando-se as fatias *in natura*). As curvas de secagem para a maçã *in natura* e para os tratamentos citados acima, nas diferentes temperaturas, estão graficadas nas **Figuras VI.2 a VI.5**.

Na **Figura VI.2**, *in natura*, pode ser observado que a taxa de secagem difere bastante nas duas primeiras horas entre as temperaturas de 50 e 60°C, mas que quase chegam a se igualar na umidade de equilíbrio. Existe também, uma diferença de 50 e 60°C, comparando-se com a temperatura de 70°C, inclusive na umidade final das fatias de maçã. Por tanto, a temperatura influencia na taxa de secagem até 70°C. Para 80°C, já não se notam diferenças importantes, tanto na taxa quanto na umidade de equilíbrio com o ar de secagem.

As taxas de secagem nas diferentes temperaturas para as fatias de maçãs *in natura* são apresentadas no Apêndice I.

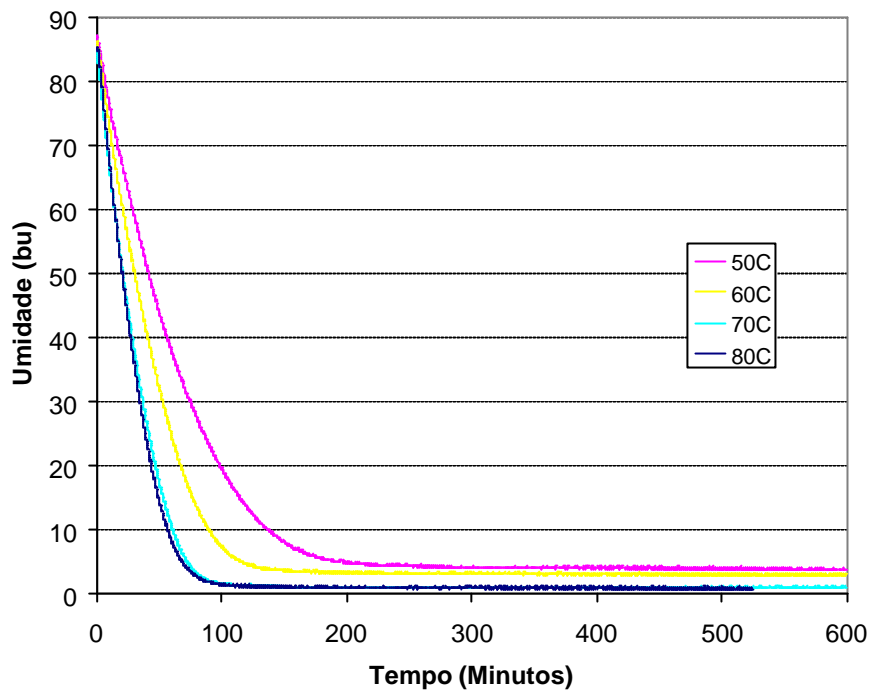


Figura VI.2. Curvas de secagem de fatias de maçã *in natura* para diferentes temperaturas; $e_0 = 4\text{mm}$.

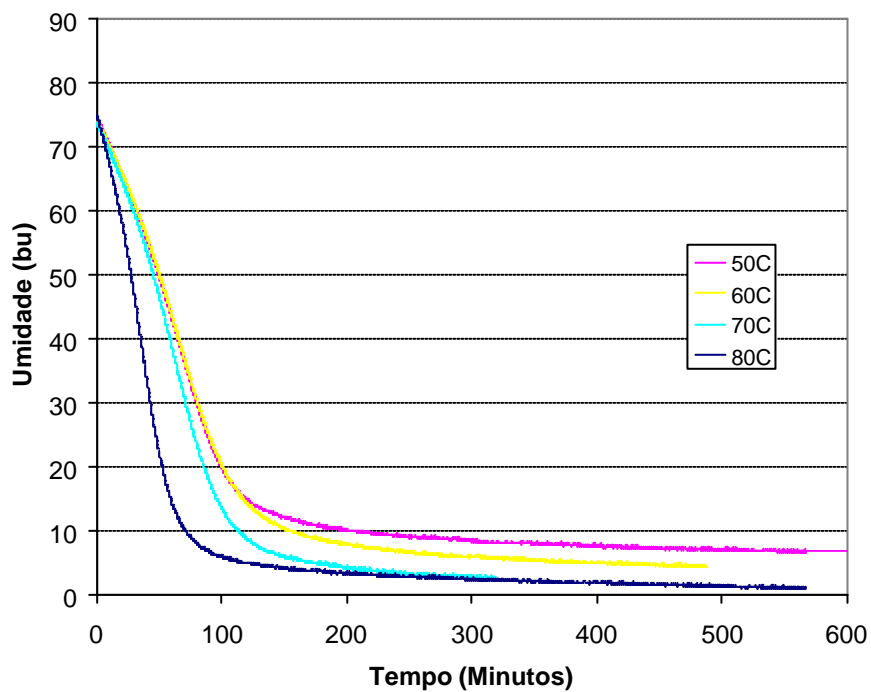


Figura VI.3. Curvas de secagem de fatias de maçã tratadas a 40% em diferentes temperaturas; $e_0 = 3,2\text{mm}$.

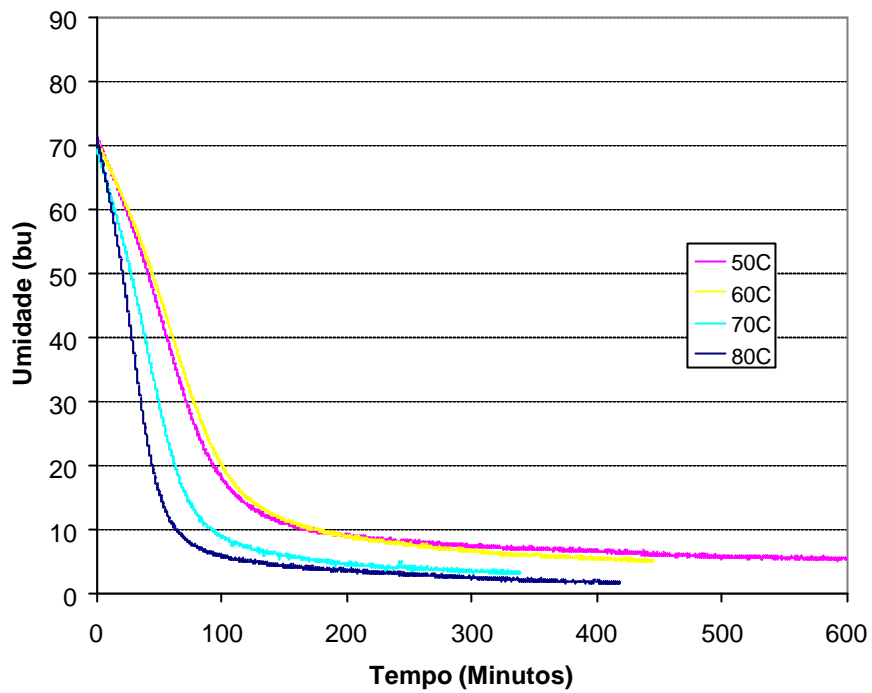


Figura VI.4. Curvas de secagem de fatias de maçã tratadas a 50% em diferentes temperaturas de secagem; $e_0 = 2,9\text{mm}$.

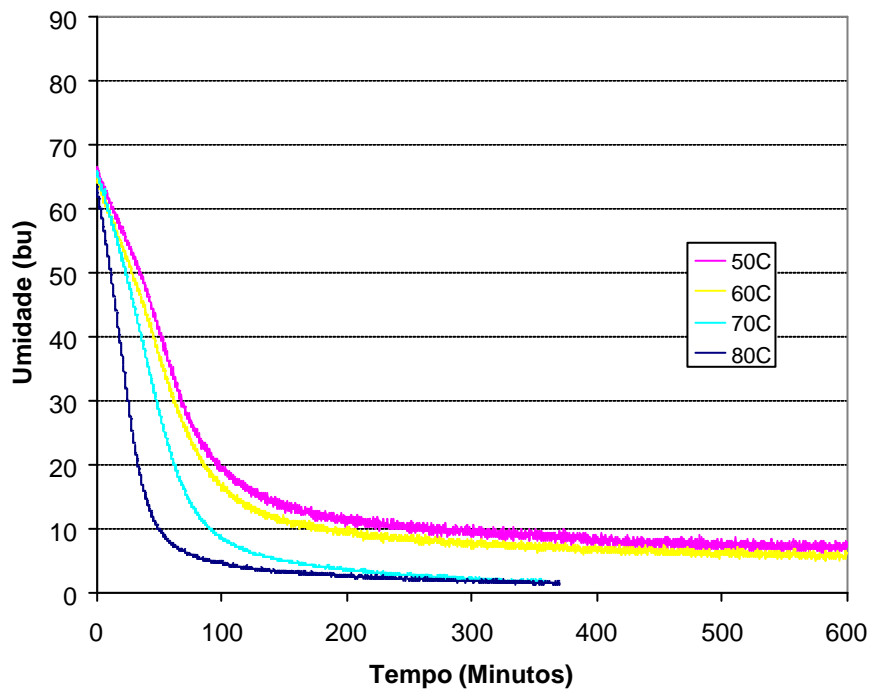


Figura VI.5. Curvas de secagem de fatias de maçã tratadas a 60% para diferentes temperaturas; $e_0 = 2,6\text{mm}$.

É interessante notar que as curvas, para os diferentes tratamentos, nas **Figuras VI.3 a VI.5**, apresentam uma similaridade quanto à distinção da proximidade das curvas de 50 e 60°C em relação às de 70 e 80°C, é bastante visível como elas se distinguem. Já nas curvas citadas a diferença é muito sutil.

Quando as fatias de maçã são pré-tratadas em solução osmótica, a dependência das taxas de secagem com a temperatura é diferente daquela com maçã *in natura*.

As taxas são muito semelhantes para 50 e 60°C, em todas as concentrações. As umidades de equilíbrio também tendem a valores semelhantes em solução osmótica de 50 a 60% de concentração.

A temperatura de 70°C aumenta a taxa de secagem, que cresce ainda mais a 80°C. As umidades de Equilíbrio são equivalentes, não só entre as maçãs tratadas como também para a maçã *in natura*.

Evidentemente as condições das fatias difere muito entre os tratamentos, pois as espessuras iniciais diminuem com o aumento da concentração da solução osmótica.

Para maior compreensão da eficiência da secagem é necessário avaliar a difusão durante o processo, considerando as dimensões iniciais e o encolhimento, o que será feito mais adiante.

VI.5.2. Avaliação do efeito do tratamento osmótico

Para a avaliação do efeito do tratamento sobre as taxas de secagem e a umidades de equilíbrio, as curvas para cada condição (*in natura*, 40, 50 e 60%) foram graficadas em relação às temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C, como é mostrado nas **Figuras VI.6 a VI.9**.

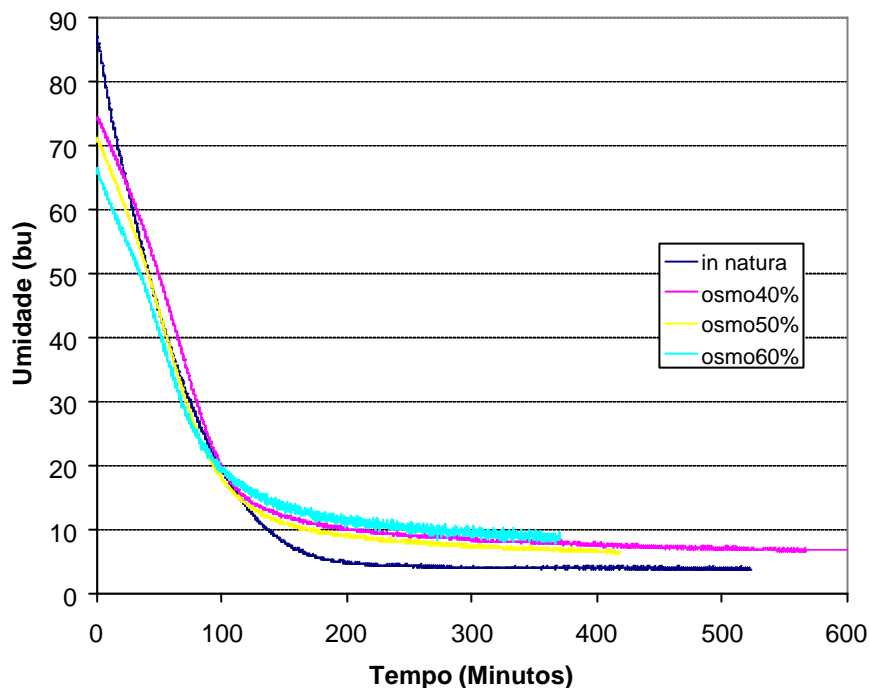


Figura VI.6. Curvas de secagem de maçã *in natura* e tratadas a 40, 50 e 60% para 50°C.

Na **Figura VI.6** é fácil constatar que as taxas são decrescentes conforme a concentração da solução osmótica aumenta. Como a umidade inicial das fatias diminui com o aumento da concentração da solução osmótica, e todas as curvas se cruzam aproximadamente na mesma umidade (20%, bu) após 100 minutos de processo, até esse tempo de secagem as taxas foram decrescentes. Após 100 minutos, a ordem das curvas também sugere que as taxas menores são as correspondentes às fatias mais impregnadas.

As umidades de equilíbrio das fatias tratadas tendem a valores semelhantes e muito superiores à umidade de equilíbrio da maçã *in natura*.

Fica evidenciada, portanto, a resistência à difusão da água que, a sacarose impregnada no tecido provoca durante a secagem.

Essa resistência, no entanto, é reduzida significativamente com a elevação das temperaturas de secagem. As umidade de equilíbrio das fatias tratadas e não tratadas tendem a valores semelhantes a 70 e 80°C.

Também é interessante observar que todas as curvas de maçãs pré-tratadas apresentam um formato sigmoidal, com menores taxas logo no início da secagem, que logo crescem, para então entrar no período de taxa decrescente, e se estabilizar na umidade de equilíbrio.

Esse efeito é mais pronunciado nas menores temperaturas, possivelmente porque, enquanto as umidades são altas, a solução osmótica preenche os poros do tecido de maçã. Conforme a umidade decresce os poros ficam mais livres e a taxa de secagem aumenta.

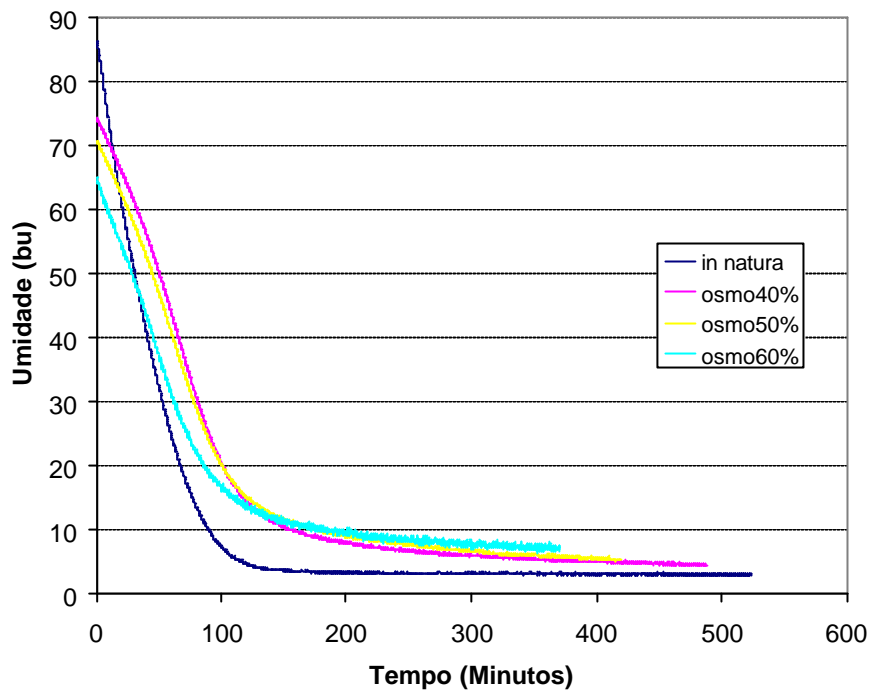


Figura VI.7. Curvas de secagem de maçã *in natura* e tratadas a 40, 50 e 60% para 60°C.

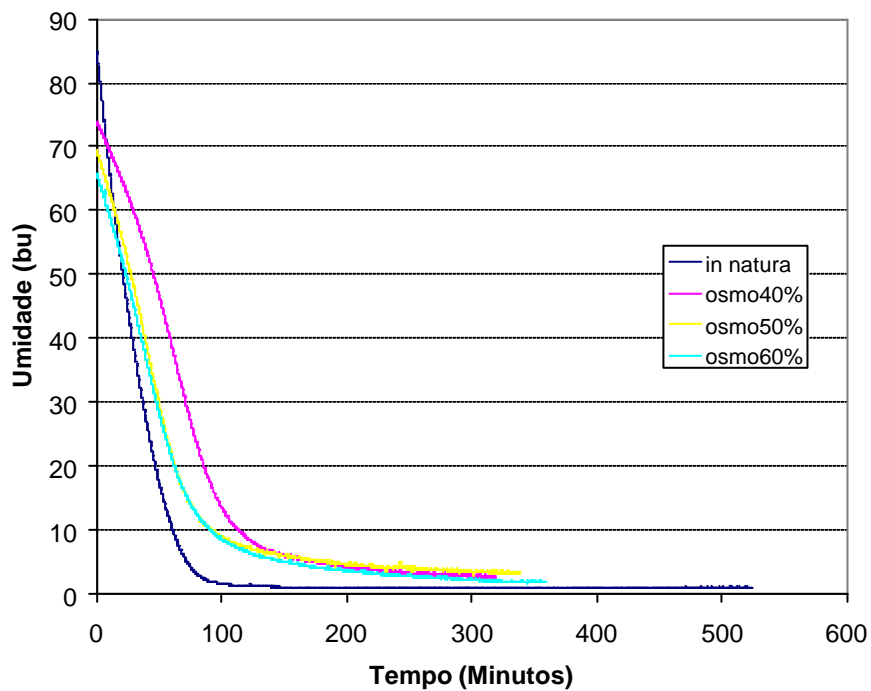


Figura VI.8: Curvas de secagem de maçã *in natura* e tratadas a 40, 50 e 60% para 70°C.

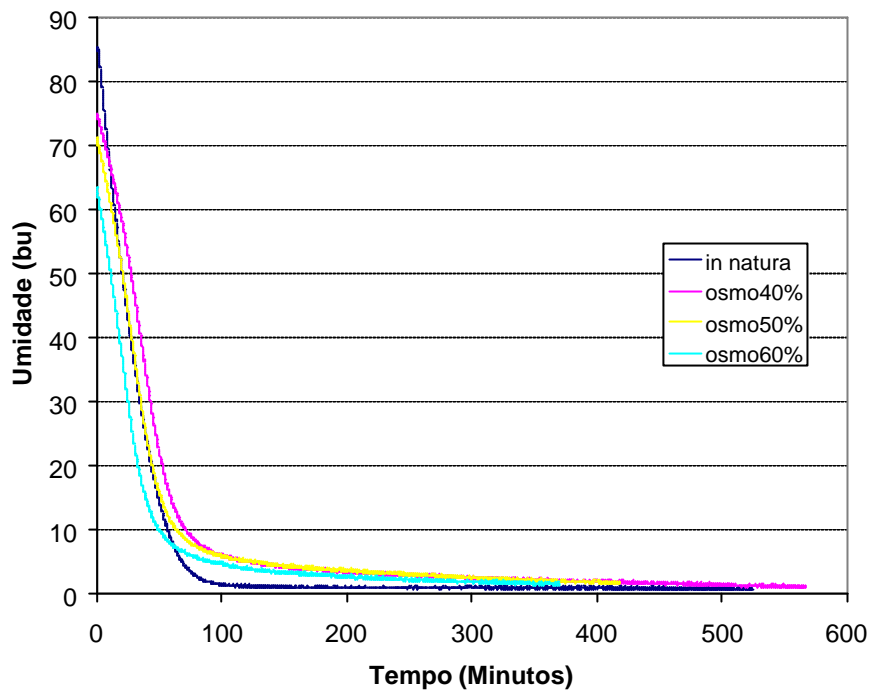


Figura VI.9. Curvas de secagem de maçã *in natura* e tratadas a 40, 50 e 60% para 80°C.

Para a **Figura VI.9**, as curvas de secagem estão muito parecidas entre si, até mesmo na umidade de equilíbrio, o que mostra ser a temperatura de 80°C alta o suficiente para possibilitar a difusão de água mesmo com uma alta concentração, como no caso de 60%.

VI.5.3. Encolhimento

Um dos atributos de qualidade das maçãs desidratadas é a baixa umidade associada à porosidade, de forma a propiciar a crocância da mesma. Então, o encolhimento tem um papel muito importante nesse contexto.

Com a variação das massas e respectivas densidades calcula-se a variação de volume em relação a um volume inicial segundo:

$$\frac{V - V^0}{V^0} = \frac{\frac{m}{r} - \frac{m_0}{r_0}}{\frac{m_0}{r_0}} \quad (\text{VI.20})$$

onde V representa o volume, m a massa, r a densidade para um determinado tempo de processo; o sub ou super índice 0 representa o instante inicial.

Os resultados de umidades, densidades e encolhimento para as fatias *in natura* e após o tratamento osmótico nas concentrações de 40, 50 e 60% de sacarose, são apresentados nas **Tabelas VI.1 a VI.4**.

Na **Tabela VI.1** podemos notar que a umidade e a densidade das fatias secadas decresce com o aumento da temperatura de secagem, porém o encolhimento final das amostras permanece praticamente invariável.

Comparando-se as densidades das maçãs pré-tratadas e secadas (**Tabelas VI.2 a VI.4**) para 50, 60, 70 e 80° C, observa-se que o menor valor foi obtido para o tratamento a 60%, na maior temperatura. Portanto, tais amostras apresentaram o menor encolhimento, o que pode ser constatado na última coluna da tabela, onde são somados o encolhimento durante a desidratação osmótica mais o encolhimento durante a secagem.

Tabela VI.1: Umidade inicial e final, densidades osmóticas e secadas, e Encolhimentos na DO, na Secagem e Total para maçã *in natura* secadas em 40, 50, 60 e 80°C.

<i>In natura</i>	Umidade Inicial (bu)	Umidade Final (bu)	Densidade Inicial (g/cm ³)	Densidade Secadas (g/cm ³)	Encolhim na DO	Encolhimento Total $(V^S - V^0)/V^0$
50°C	0.8720	0.03696	0.8912	0.7635	0	-0.80746
60°C	0.8633	0.02890	0.8912	0.7555	0	-0.80466
70°C	0.8498	0.00800	0.8912	0.7287	0	-0.80654
80°C	0.8535	0.00703	0.8912	0.7131	0	-0.80818

Tabela VI.2: Umidade inicial e final, densidades osmóticas e secadas, e Encolhimentos na DO, na Secagem e Total para tratamento de 2horas a 40% e secagem em 50, 60, 70 e 80°C.

D.O.	Umidade Inicial (bu)	Umidade Final (bu)	Densidade Osmótica (g/cm ³)	Densidade Secadas (g/cm ³)	Encolhim Na DO	Encolhimento Secagem $(V^S - V^{DO})/V^0$	Encolhimento Total $(V^S - V^0)/V^0$
40%							
50°C	0.7569	0.0605	0.9326	0.7092	-0.3164	-0.3890	-0.7054
60°C	0.7397	0.0437	0.9326	0.7392	-0.3164	-0.4064	-0.7228
70°C	0.7388	0.0254	0.9326	0.7645	-0.3164	-0.4362	-0.7525
80°C	0.7537	0.0102	0.9326	0.6981	-0.3164	-0.4457	-0.7621

Tabela VI.3: Umidade inicial e final, densidades osmóticas e secadas, e Encolhimentos na DO, na Secagem e Total para tratamento de 2 horas a 50% e secagem em 50, 60, 70 e 80°C.

D.O.	Umidade Inicial (bu)	Umidade Final (bu)	Densidade Osmótica (g/cm ³)	Densidade Secadas (g/cm ³)	Encolhim na DO	Encolhimento Secagem $(V^S - V^{DO})/V^0$	Encolhimento Total $(V^S - V^0)/V^0$
50%							
50°C	0.7061	0.0496	0.9266	0.6759	-0.3977	-0.2942	-0.6919
60°C	0.7065	0.0479	0.9266	0.7756	-0.3977	-0.3361	-0.7338
70°C	0.6933	0.0320	0.9266	0.7691	-0.3977	-0.3427	-0.7404
80°C	0.7089	0.0161	0.9266	0.6714	-0.3977	-0.3389	-0.7367

Tabela VI.4: Umidade inicial e final, densidades osmóticas e secadas, e Encolhimentos na DO, na Secagem e Total para tratamento de 2 horas a 60% e secagem em 50, 60, 70 e 80°C.

D.O. 60%	Umidade Inicial (bu)	Umidade Final (bu)	Densidade Osmótica (g/cm ³)	Densidade Secada (g/cm ³)	Encolhim na DO	Encolhimento Secagem (V ^S - V ^{DO})/V ⁰	Encolhimento Total (V ^S - V ⁰)/V ⁰
50°C	0.6612	0.0525	0.9157	0.6990	-0.4331	-0.2483	-0.6814
60°C	0.6513	0.0399	0.9157	0.7512	-0.4331	-0.2786	-0.7117
70°C	0.6540	0.0173	0.9157	0.6851	-0.4331	-0.2823	-0.7154
80°C	0.6362	0.0140	0.9157	0.6364	-0.4331	-0.2506	-0.6837

Aqui talvez possam ser considerados fatores antagônicos: por um lado uma concentração elevada de sacarose destrói as células e provoca algum colapso nas camadas mais superficiais das fatias, o que poderia prejudicar a manutenção da estrutura. Por outro lado um alto grau de destruição pode encharcar de solução a fatia, e a associação do açúcar com o material celular conduziria a um efeito de firmeza da estrutura. Del Valle *et al.* (1998), estudando a influência da temperatura de transição vítrea (T_g) sobre o encolhimento de amostras de maçã pré-tratadas osmoticamente (sacarose, maltose e lactose) durante a secagem, concluíram que a natureza química do soluto é mais importante que a temperatura de transição vítrea na prevenção do colapso estrutural durante a mesma. Isso porque, mesmo sendo a T_g da sacarose anidra (62 °C) menor que a T_g da maltose anidra (86 °C) e da lactose anidra (101 °C), a sacarose teve o melhor desempenho na redução do encolhimento do produto. O esperado seria observar maior deformação nas amostras que ficam por mais tempo no estado “rubber” durante o processo de secagem. Na temperatura de secagem utilizada pelos autores (50 ou 80 °C) seria improvável observar estado vítreo durante as secagens pois, mesmo considerando a maltose e a lactose, os menores traços de umidade já abaixam significativamente a T_g.

Por outro lado, é importante destacar que todas as amostras de maçã, tratadas e não tratadas, eram retiradas do secador com baixíssima umidade, num estado "borrachento" e imediatamente se tornavam rígidas, algumas vezes dificultando sua passagem através da boca do vidro onde eram lacradas. Isso não estaria de acordo com a temperatura de transição vítrea encontrada por diversos autores para o tecido de maçã anidro, que fica em torno de 12 °C (DEL VALLE, 1998). Essa temperatura é influenciada, principalmente, pela T_g da frutose anidra (7°C) e da glucose anidra (31° C) e pela presença dos sólidos insolúveis que não mostram medida de T_g .

Também sabe-se que a temperatura de cristalização instantânea (T_{cr}) da sacarose anidra é 103 °C, sendo que entre T_g e T_{cr} pode ocorrer cristalização (ROSS, 1992), o que talvez explique o menor encolhimento, durante a secagem, das amostras impregnadas.

A manutenção da estrutura devido a tratamentos prévios não tem sido consenso entre autores. Lewick & Lukaszuk (2000) desidrataram cubos de maçã de 10 mm em solução aquosa de sacarose a 61,5% por 3 horas. Os cubos pré-tratados foram secados com ar aquecido a 70° C e isso provocou encolhimento maior do que em cubos de maçã *in natura* secados pelo mesmo processo.

Com relação à aparência dos produtos obtidos no presente trabalho, as maçãs *in natura* apresentaram uma cor mais escura ao se comparar com as maçãs pré-tratadas, devido à proteção que a solução osmótica exerce sobre a superfície da fruta, impedindo a ação da enzima polifenoloxidase, responsável pelo escurecimento na presença de oxigênio.

A partir dos dados experimentais foram determinadas expressões para representar o encolhimento durante a secagem, baseadas nos resultados obtidos por Lozano *et al.* (1980), que representou o

encolhimento do tecido de maçã *in natura* em função do teor de água (base seca), através de uma expressão linear. Foram utilizados, os valores de massa, densidade e umidade iniciais e finais para traçar uma reta. Os coeficientes angulares (*a*) e lineares (*b*) são apresentados na **Tabela VI.5**.

Os resultados obtidos para maçã *in natura* resultaram semelhantes aos de Lozano (1980), como apresentados na **Equação VI.21**.

$$s_b = 0,11X + 0,17 \quad (\text{VI.21})$$

com s_b representando o coeficiente de encolhimento volumétrico e X a umidade da maçã em base seca.

Para o caso da maçã tratada, não há, na literatura, antecedentes de funções representando encolhimento em função de umidade. Aparentemente o ajuste a uma reta parece razoável, mas a linearidade teria de ser confirmada em futuros trabalhos com a determinação de uma série de valores experimentais. Os coeficientes de encolhimento volumétrico obtidos experimentalmente foram ajustados a equações lineares em função da umidade (base seca). Os parâmetros de ajuste são apresentados na **Tabela VI.5**.

Tabela VI.5: Parâmetros de ajuste das equações lineares obtidas para os coeficientes de encolhimento volumétrico, durante a secagem (50, 60, 70 e 80 °C) em função da umidade (b_s), para maçã *in natura* e tratadas em soluções osmóticas a 40, 50 e 60%.

Secagem T (°C)	<i>In natura</i>		40%		50%		60%	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
50	0,1192	0,1880	0,1866	0,4189	0,2078	0,5007	0,2311	0,5491
60	0,1280	0,1915	0,2126	0,3958	0,2368	0,4301	0,2691	0,4973
70	0,1428	0,1923	0,2277	0,3560	0,2402	0,4571	0,2227	0,5789
80	0,1388	0,1908	0,1932	0,4087	0,2037	0,5039	0,2405	0,5794

Na determinação do encolhimento das amostras *in natura* foram utilizadas maçãs com diferentes umidades iniciais (**Tabela VI.1**). Isso causou alguma variação nos coeficiente angulares (a) das retas (**Tabela VI.5**). No entanto, as constantes (b) são semelhantes, mostrando que a temperatura aparentemente não influencia no volume final do produto secado.

Como as maçãs desidratadas osmoticamente iniciam a secagem com teores de umidade inicial diferente para cada tratamento, e estes teores são tanto menores quanto maior a impregnação, é esperado que fatias tratadas em solução a 60% encolham menos devido à menor variação de umidade durante a secagem. Isso é constatado pelos maiores valores das constantes (b) da reta (**Tabela VI.5**).

No entanto quando se analisa o encolhimento total, considerando como volume inicial a amostra *in natura* (**Tabelas VI.2 a VI.4**), as fatias mais impregnadas apresentam os maiores volumes ao final da secagem.

VI.5.4. Determinação dos Coeficientes de Difusão Efetivos Binários de água durante secagem com ar aquecido

Para a estimativa do coeficiente de difusão efetivo das Equações VI.15 e VI.16, utilizou-se o método implícito de diferenças finitas de Crank-Nicolson, apropriado para equações diferenciais parabólicas (AMES, 1977). Considerou-se o transporte de massa somente na direção axial, num comprimento característico de L_0 .

Para integrar a Equação VI.15 é necessário que as condições iniciais sejam conhecidas. Considerou-se, em cada secagem, a respectiva espessura inicial, resultado da integração do perfil gerado (encolhimento em função da concentração). Também foram consideradas as densidades iniciais da água e dos sólidos no problema (r_A^0, r_B^0, X_0^*) , sendo que essas grandezas foram descritas em função da distância, como funções contínuas e deriváveis, e introduzidas na Equação VI.15. O problema também exige que seja introduzida uma expressão que represente o encolhimento em função da concentração (**Tabela VI.5**).

A fatia foi dividida em 20 pedaços (10 nós em cada meia espessura), e o passo no tempo foi de 10^{-3} h, de forma que a relação entre o incremento no espaço e o incremento no tempo, exigido pelo método de Crank-Nicolson (AMES, 1977), garantiu a estabilidade da solução. Foram utilizados, das curvas de secagem, cinco valores experimentais de concentração média de água, assim como o valor inicial e a umidade de equilíbrio. Iterando no tempo, compararam-se as concentrações estimadas e integradas com aquelas determinadas experimentalmente, minimizando-se o quadrado dessas diferenças.

Para representar a dependência dos coeficientes de difusão com a concentração, utilizou-se uma expressão linear e testaram-se, para alguns casos, uma expressão exponencial, que não melhorou os resultados.

Partia-se de um valor inicial para uma das constantes da equação para o coeficiente de difusão de água, que sofria incrementos (positivos ou negativos) enquanto a outra constante permanecia fixa, até que o quadrado da diferença entre a concentração média calculada (integração do perfis gerados pelo programa) e a concentração média experimental atingia um valor mínimo. Fixava-se, então, a primeira constante e repetia-se o procedimento com a segunda. O processo se repetia até o resultado não melhorar mais. Os incrementos nunca foram maiores que 1% do parâmetro. Em alguns problemas reduziu-se o passo de tempo pela metade e não houve alteração importante como resultado, o que significa que o método de aproximação foi bom.

Diante da velocidade alta do ar de secagem (2 m/s), não foi considerada a resistência externa no problema. Sendo assim, utilizou-se a condição de contorno expressa pela Equação VI.18.

A dependência dos coeficientes de secagem com a concentração, expressa como função linear da umidade, em base seca, foi representada pela equação:

$$D_{AS} = a + bX^* \quad (VI.22)$$

As constantes dos coeficientes de difusão de água (Equação VI.22) determinadas pelo ajuste dos valores experimentais ao modelo são apresentadas na **Tabela VI.6**.

Tabela VI.6: Constantes da Equação (VI.22) representando o coeficiente de difusão de água em fatias de maçã *in natura* e tratadas osmoticamente em soluções aquosas de sacarose a 40, 50 e 60% (p/p), em secagem com ar aquecido a 50, 60, 70 e 80° C (2 m/s).

D.O	<i>In natura</i>		40%		50%		60%	
	$a(x10^{10})$ (m ² /s)	$b(x10^{10})$ (m ² /s)	$a(x10^{10})$ (m ² /s)	$b(x10^{10})$ (m ² /s)	$a(x10^{10})$ (m ² /s)	$b(x10^{10})$ (m ² /s)	$a(x10^{10})$ (m ² /s)	$b(x10^{10})$ (m ² /s)
50	1,201	2,343	3,281	-1,036	2,825	-1,237	2,209	-1,166
60	2,016	2,755	2,906	-1,016	2,494	-1,091	2,256	-1,191
70	3,129	3,368	3,126	-1,103	3,977	-1,861	3,025	-1,648
80	3,562	3,313	5,292	-1,664	6,153	-2,718	5,894	-3,529

Os coeficientes em função de X^* (ou r_A/r_B) são representados nas Figuras VI.10 , VI.11 , VI.12 e VI.13.

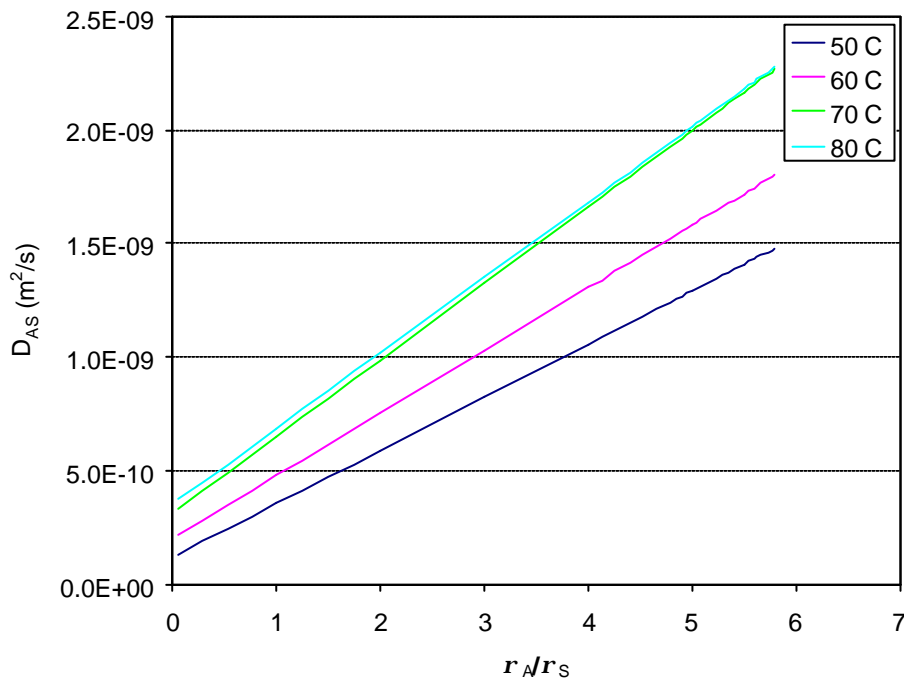


Figura VI.10. Coeficientes de difusão de água em fatias de maçã *in natura* secadas com ar aquecido (2 m/s), em diferentes temperaturas.

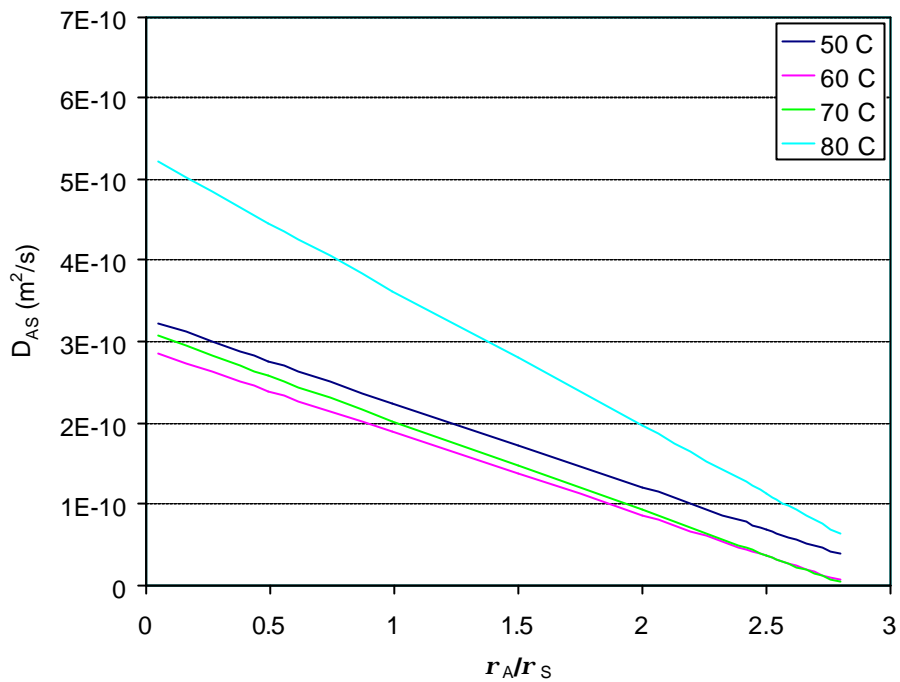


Figura VI.11. Coeficientes de difusão de água em fatias de maçã (DO 40%) secadas com ar aquecido, 2 m/s, em diferentes temperaturas.

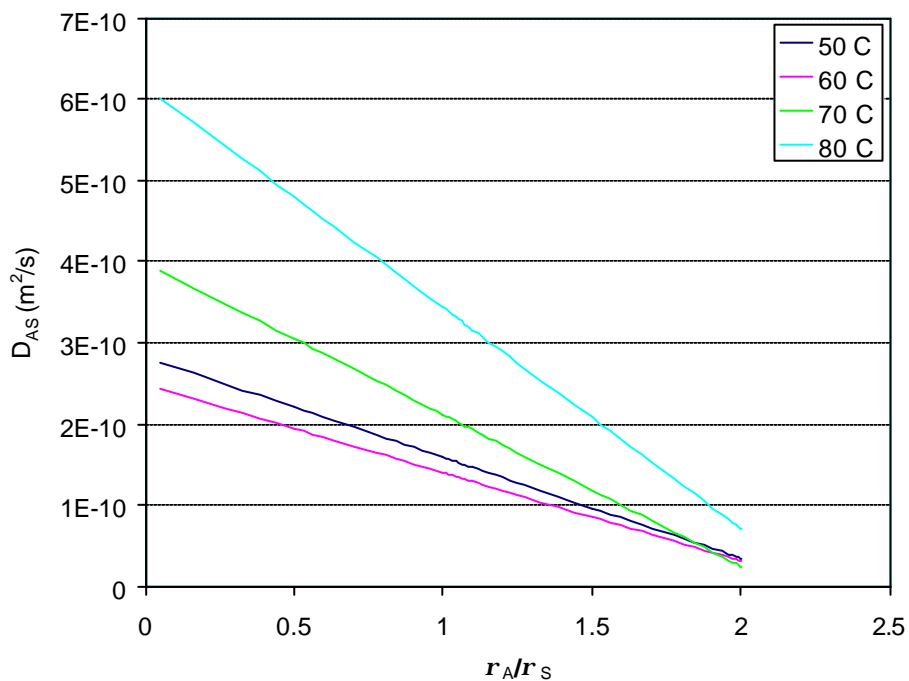


Figura VI.12. Coeficientes de difusão de água em fatias de maçã (DO 50%) secadas com ar aquecido, 2 m/s, em diferentes temperaturas.

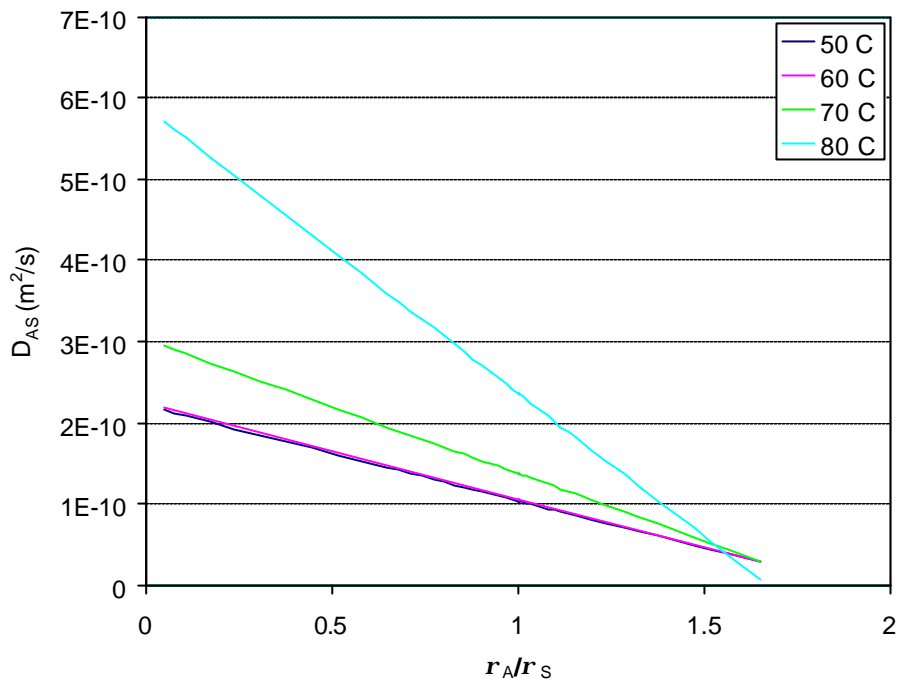


Figura VI.13. Coeficientes de difusão de água em fatias de maçã (DO 60%) secadas com ar aquecido, 2 m/s, em diferentes temperaturas.

A funcionalidade dos coeficientes obtidos com a secagem do material *in natura* seria a esperada para processos de difusão líquida, pois esta aumenta conforme a umidade aumenta. Por outro lado, a funcionalidade se inverte quando as fatias são pré-tratadas, além da notável redução dos valores em comparação com a maçã *in natura*.

Essa inversão pode ser vista no trabalho de Karathanos *et al.* (1995), ainda que a metodologia de determinação e as considerações não tenham sido esclarecidas no trabalho. Os autores constataram aumento da difusividade em função da redução da umidade. Isso poderia ser explicado devido ao material ficar mais poroso e os mecanismos se modificarem ao longo da secagem. No entanto, esse comportamento foi observado para material tratado e não tratado, o que não coincide com o

presente trabalho, já que, para maçãs *in natura*, os coeficientes aumentaram com a umidade.

Secagem a 80° C de fatias pré-tratadas a 50% e 60% resultaram em coeficientes de difusão equivalentes. Nesta temperatura os coeficientes da maçã pré-tratada em solução a 40% diminuem um pouco. No entanto, a diferença não foi tão grande e pode ser sido devido a variações da matéria prima ou da eficiência do próprio ajuste. Nas outras temperaturas também houve muita semelhança entre os diferentes tratamentos.

Os coeficientes para maçã *in natura* variam em uma ordem de magnitude com a concentração, e seus valores médios são comparáveis com valores de coeficientes constantes encontrados na literatura. Simal *et al.* (1997), secando cubos de maçã a 60°C e utilizando a solução analítica da equação de Fick, determinou o valor de $12,67 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. No entanto o autor negligenciou o encolhimento em sua determinação, o que conduz a valores mais elevados para os coeficientes. Karathanos *et al.* (1995), num trabalho similar, não esclarecem a metodologia utilizada para determinar os coeficientes de difusão. Os valores para difusividade de água em maçã secada a 55 °C variaram entre $4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (altas umidades) e $21 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (baixas umidades). Provavelmente o encolhimento foi negligenciado. Ao determinar coeficientes de difusão efetivos, utilizando resolução numérica e considerando o encolhimento no modelo, Queiroz (1994) obteve coeficiente igual a $5,90 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para bananas secadas com ar 68,4 °C, com 7,3% UR. A autora também computou a interferência da resistência externa por ter utilizado baixas velocidades de ar. Quando o encolhimento foi negligenciado no cálculo, o coeficiente resultou 5 vezes maior, o que mostra a importância do mesmo quando os materiais são fortemente deformáveis.

Será interessante testar outras funções para os coeficientes de difusão. Raghavan *et al.* (1995) propõem um método simplificado para estimar coeficientes de difusão em função da concentração. Para tanto, utilizam a solução analítica da equação de Fick, e solucionam a equação para pequenos intervalos de tempo de secagem, até completar toda curva de secagem. Os coeficientes obtidos para uvas apresentaram uma variação levemente parabólica, o que sugere a utilização desta função.

Apesar do método numérico ter desempenho bom na resolução do problema, a eficiência do ajuste foi baixa quando as fatias eram tratadas, principalmente em relação aos teores de umidade próximos do equilíbrio. Foi utilizado os quadrados dos resíduos para medida dos desvios entre valores experimentais e calculados. Se fossem utilizados resíduos relativos, os dados de umidade muito baixos teriam peso elevado no ajuste, em detrimento dos valores iniciais da secagem. Uma alternativa poderia ser a divisão da secagem em períodos, onde os problemas seria resolvidos separadamente para tempos de secagem pré-estabelecidos. Outra alternativa seria a introdução de funções com maior número de constantes para descrever o coeficiente de difusão em função da concentração.

A média dos resíduos de concentração (adimensional) resultante da determinação dos coeficientes de difusão efetivos na secagem de maçã *in natura* foram da ordem de 10^{-3} , enquanto que, para as maçãs tratadas, a ordem, no pior ajuste, chegou a 10^{-2} . Os valores experimentais e calculados são apresentados no Apêndice II.

VI.5.5. Perfis de Água na Secagem

As **Figuras VI.14 a VI.17** apresentam perfis de fração de massa de água (bu) em função da posição, em diferentes tempos de secagem, para maçã não tratada. As **Figuras VI.18 a VI.21** apresentam a secagem das fatias previamente tratadas em soluções de sacarose a 40%, por 2 horas. As **Figuras VI.22 a VI.25** apresentam a secagem das fatias tratadas em soluções de sacarose a 50% (2h), enquanto que as **Figuras VI.26 a VI.29** apresentam a secagem das fatias tratadas em soluções de sacarose a 60% (2h). Os perfis iniciais ($t=0$), correspondentes a 2 hs de tratamento osmótico, também estão representados nas **Figuras VI.18 a VI.29**.

Uma análise dos perfis gerados na resolução dos problemas com fatias de maçã *in natura* mostra que 15 minutos de secagem já alteram a umidade no plano de simetria das amostras, que é representado sempre na posição de 2 mm. A umidade inicial das amostras foi em torno de 85% ($\omega_1=0,85$, bu). A superfície das fatias é localizada no início da curva de cada perfil, sendo que a diferença entre os dois extremos das curvas dá a dimensão do material (metade da fatia) após o referido tempo de secagem.

Isso não acontece com as fatias tratadas, que, no início da secagem (30-60 min) sempre apresentam umidade alta no plano de simetria, próxima da umidade inicial (**Figuras VI.18 a VI.29**). Isso mostra a dificuldade de redução da umidade no interior das mesmas nesta fase, possivelmente pela presença da solução impregnada no tecido.

A forma dos perfis das fatias tratadas resultou menos arredondada, quando comparada à dos perfis das fatias *in natura*, o que deve-se, em parte, à existência de um perfil inicial de água gerado pela difusão durante a desidratação osmótica. Esse efeito é menos pronunciado nas fatias tratadas

com concentração a 40%. Também, com tempos maiores de secagem, os perfis de fatias tratadas e não tratadas torna-se bastante semelhante.

Pode-se relacionar os coeficientes de difusão efetivos determinados no item **VI.5.4** com a evolução dos perfis. Para maçã *in natura*, temperaturas de 70 e 80 °C alteram pouco a evolução da secagem. Quando as fatias são tratadas, ocorre o inverso: há muita semelhança entre os perfis de secagem a 50, 60 e 70 °C e uma significativa diferença quando a temperatura é 80 °C.

O simples exame das curvas de secagem (**Figuras VI.5.1 e VI.5.2**) não é suficiente para esclarecer o processo, tendo em vista que as dimensões e condições das amostras iniciais são diferentes entre si. Os coeficientes de difusão efetivos, dependentes da concentração, também não proporcionam uma imagem clara do processo, a menos que sejam analisados em função da posição e ao longo do tempo de secagem. Já o acompanhamento da evolução dos perfis ao longo do tempo esclarece melhor o papel que a impregnação de solução exerce no início da secagem e que, no entanto, deixa de ser importante quando níveis menores de umidade são atingidos.

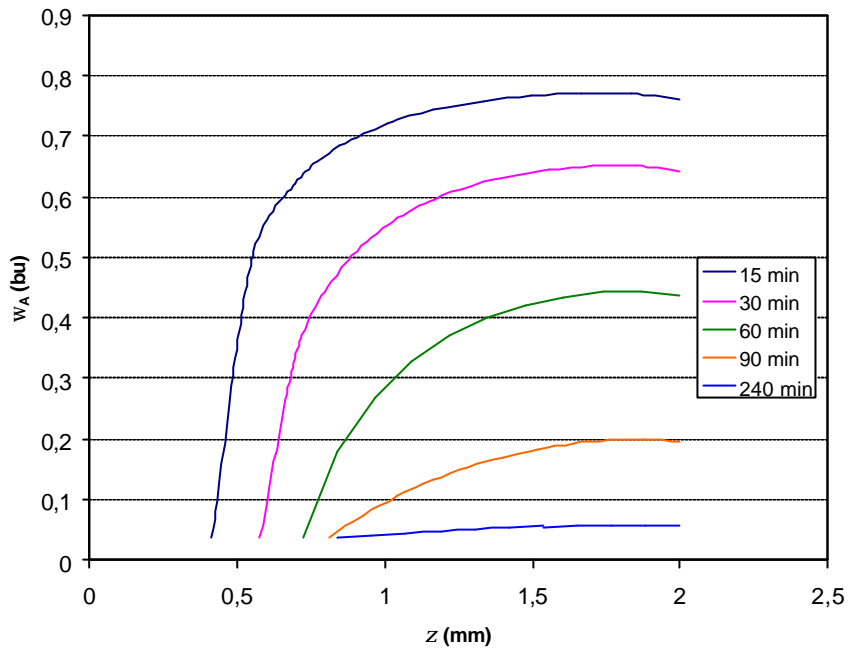


Figura VI.14. Perfil de secagem *in natura* para a temperatura de 50°C.

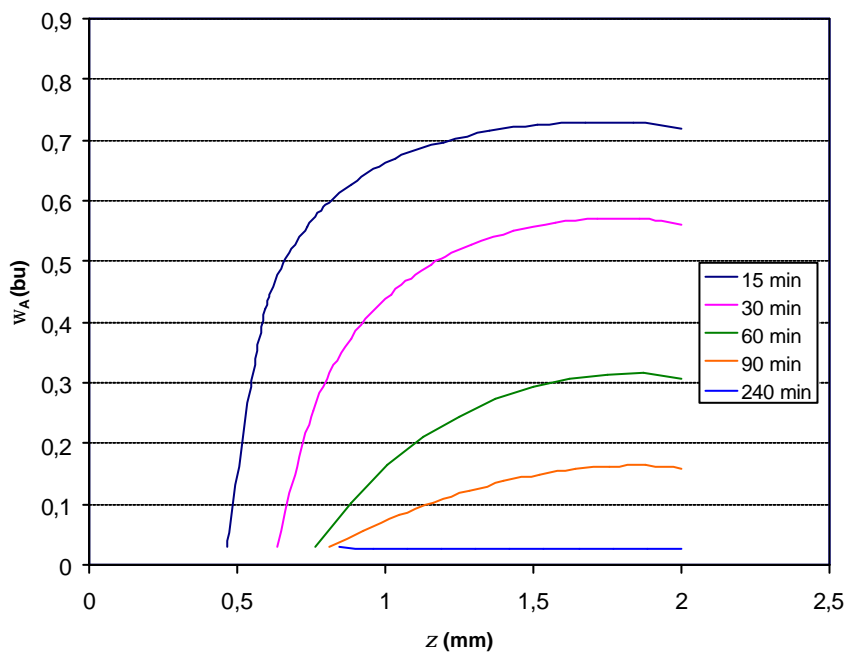


Figura VI.15. Perfil de secagem *in natura* para a temperatura de 60°C.

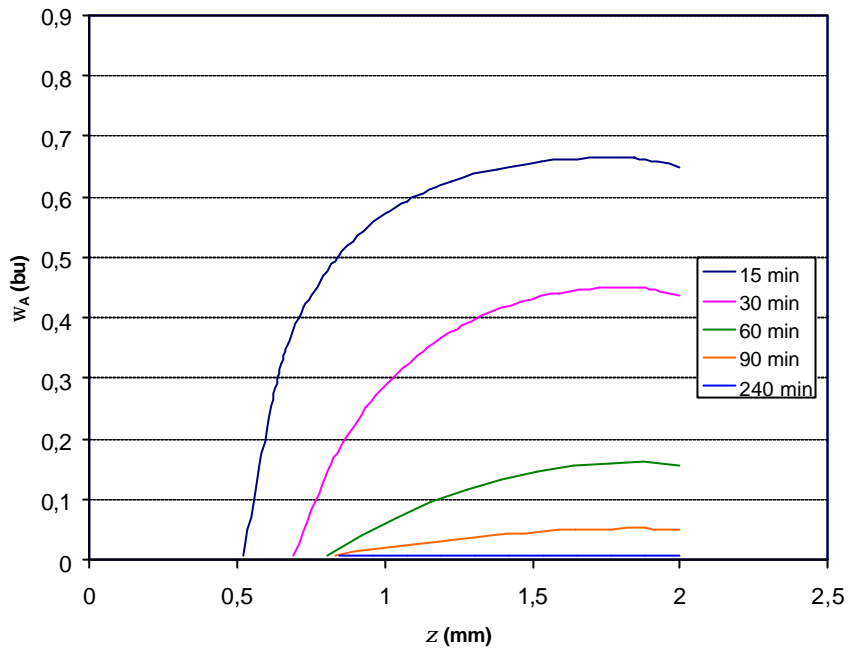


Figura VI.16. Perfil de secagem *in natura* para a temperatura de 70°C.

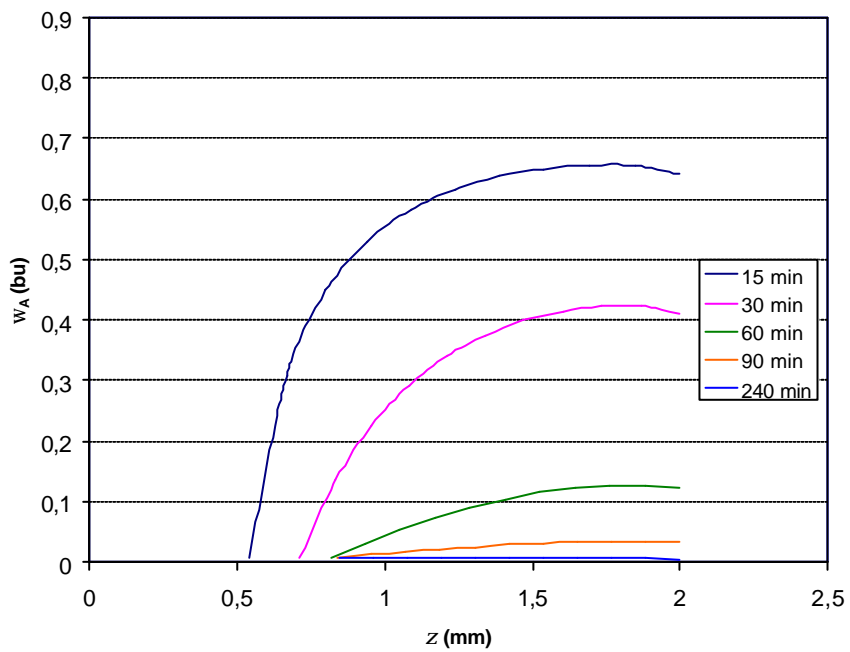


Figura VI.17. Perfil de secagem *in natura* para a temperatura de 80°C.

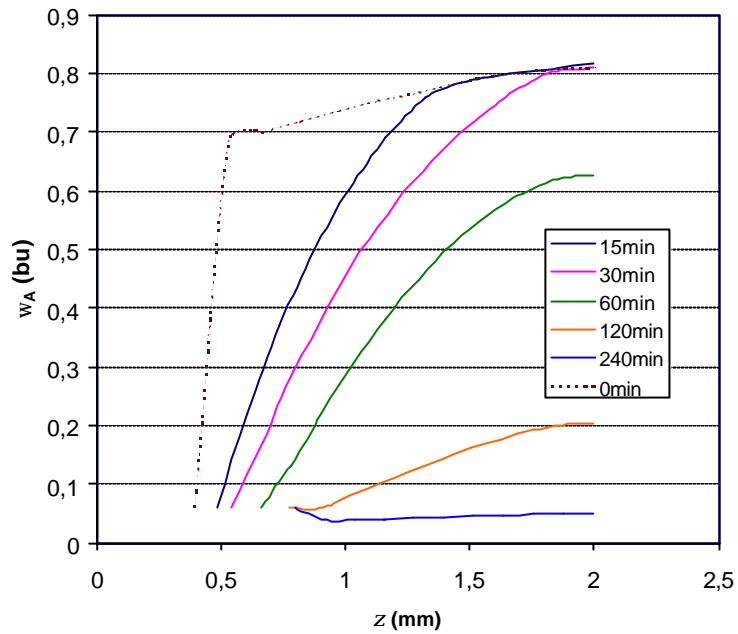


Figura V.18. Perfil de secagem para D.O. 40% para a temperatura de 50°C.

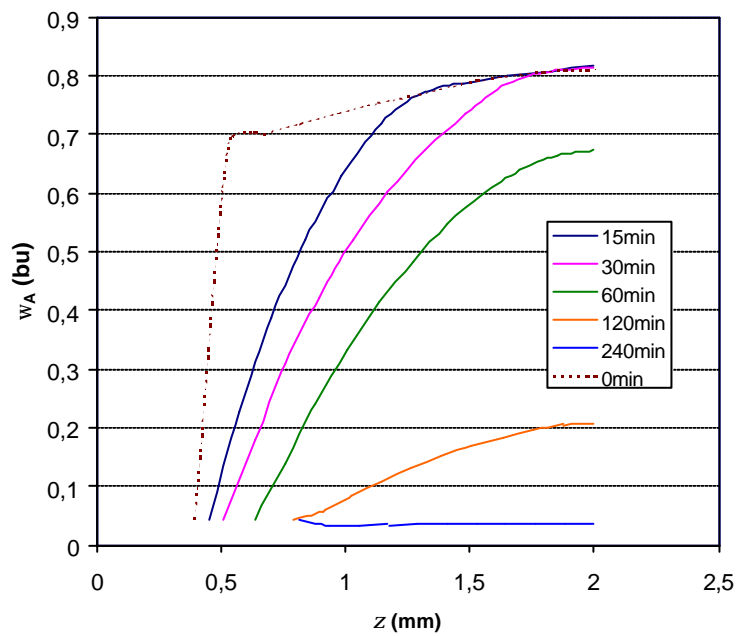


Figura V.19. Perfil de secagem para D.O. 40% para a temperatura de 60°C.

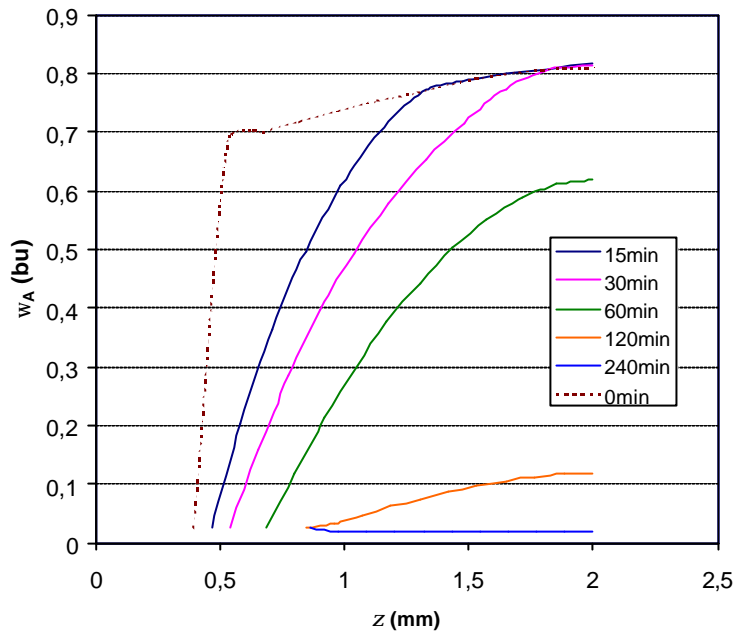


Figura V.20. Perfil de secagem para D.O. 40% para a temperatura de 70°C.

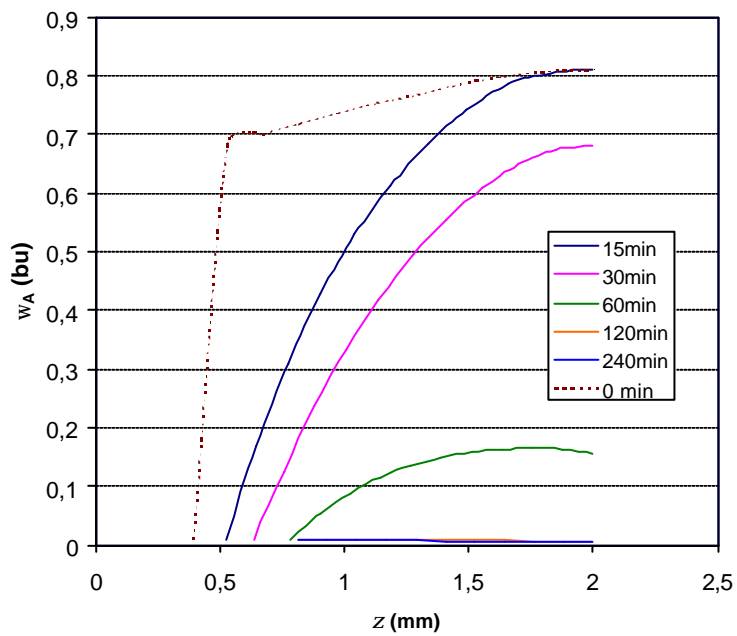


Figura V.21. Perfil de secagem para D.O. 40% para a temperatura de 80°C.

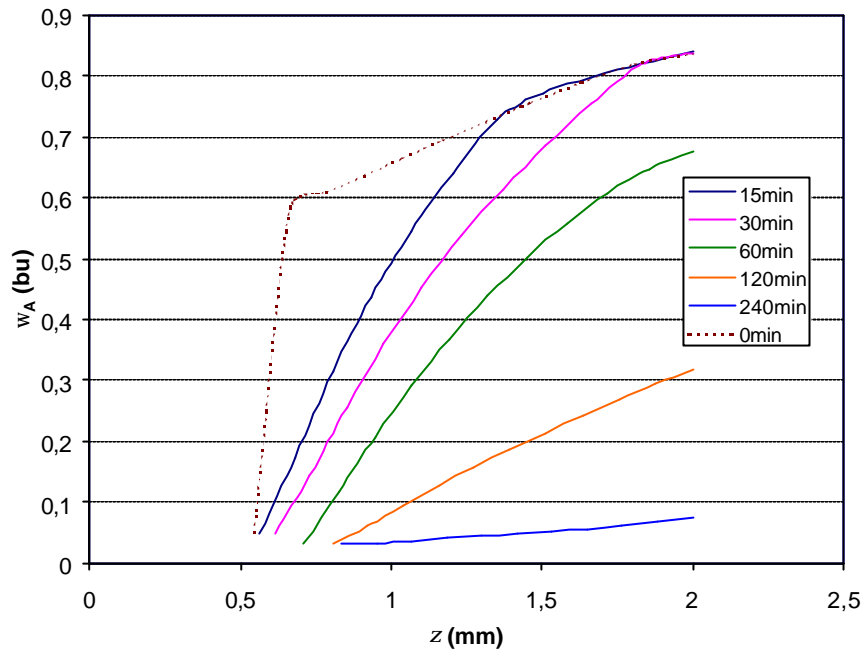


Figura V.22. Perfil de secagem para D.O. 50% para a temperatura de 50°C.

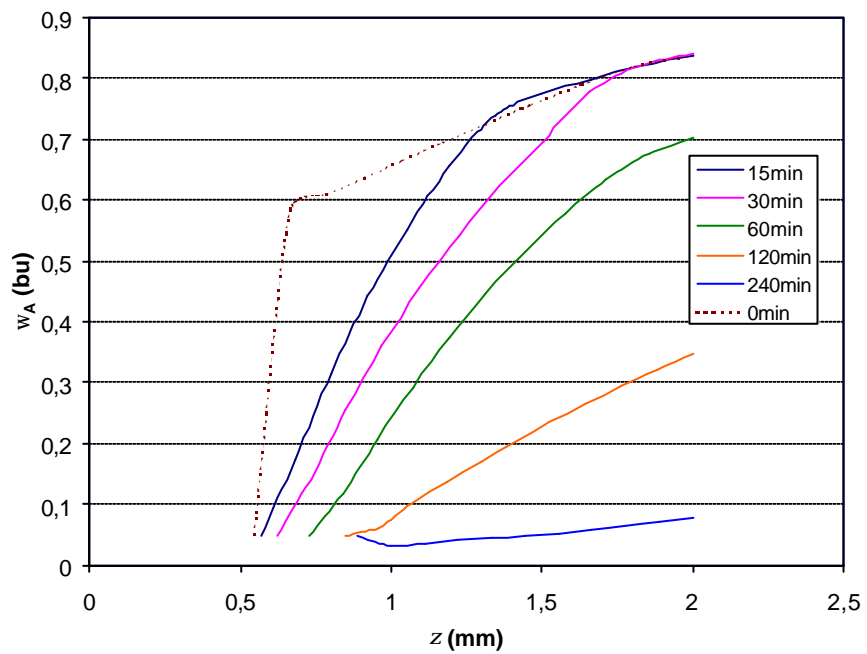


Figura V.23. Perfil de secagem para D.O. 50% para a temperatura de 60°C.

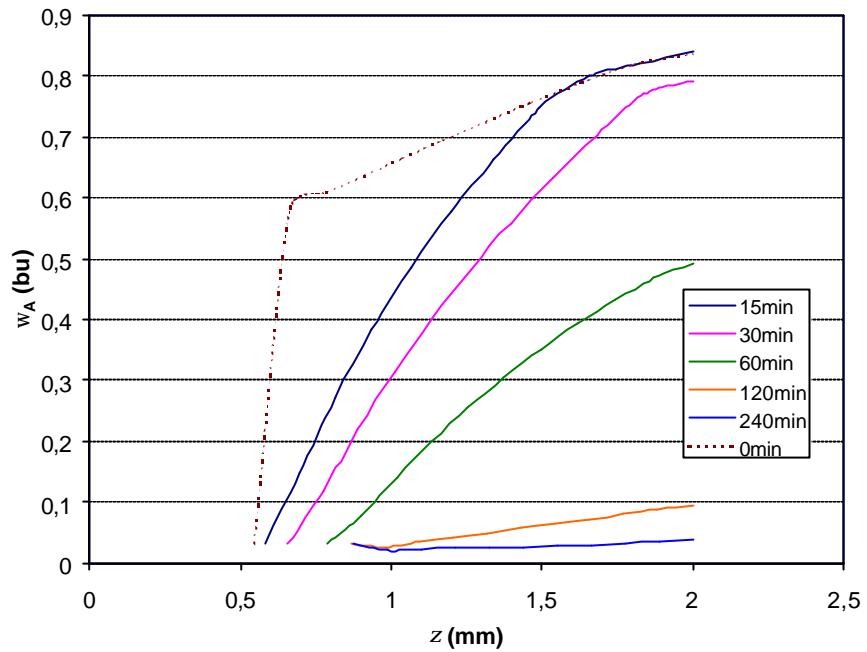


Figura V.24. Perfil de secagem para D.O. 50% para a temperatura de 70°C.

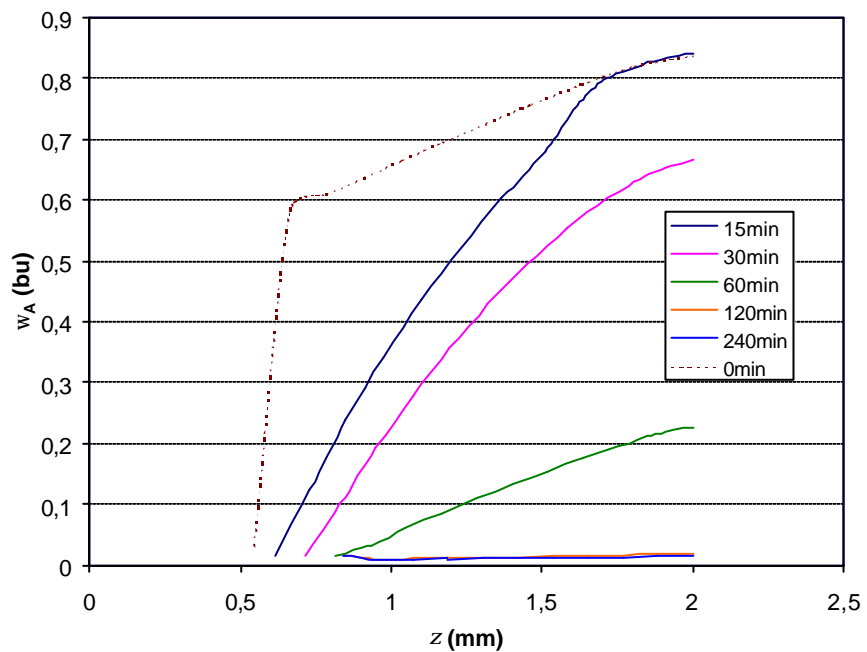


Figura V.25. Perfil de secagem para D.O. 50% para a temperatura de 80°C.

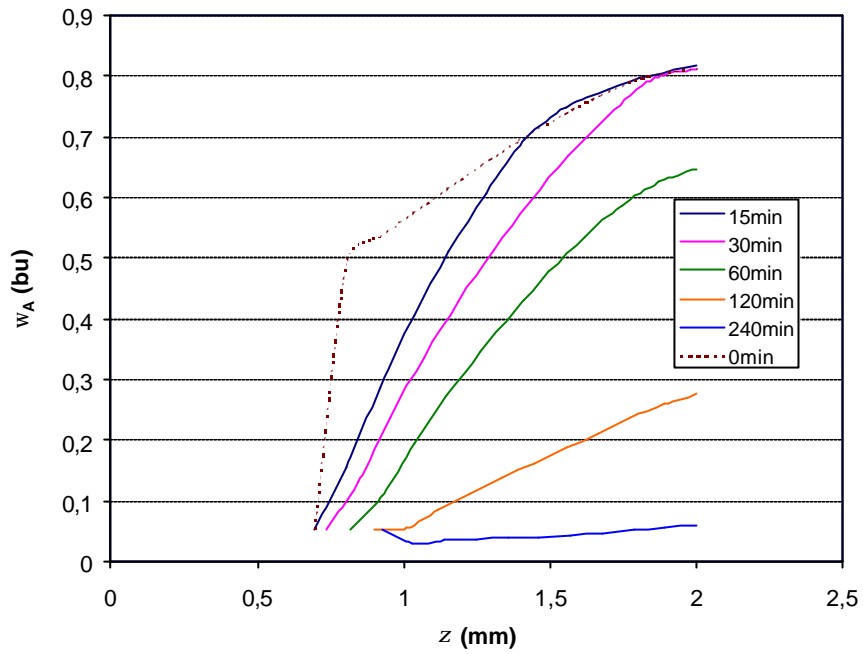


Figura V.26. Perfil de secagem para D.O. 60% para a temperatura de 50°C.

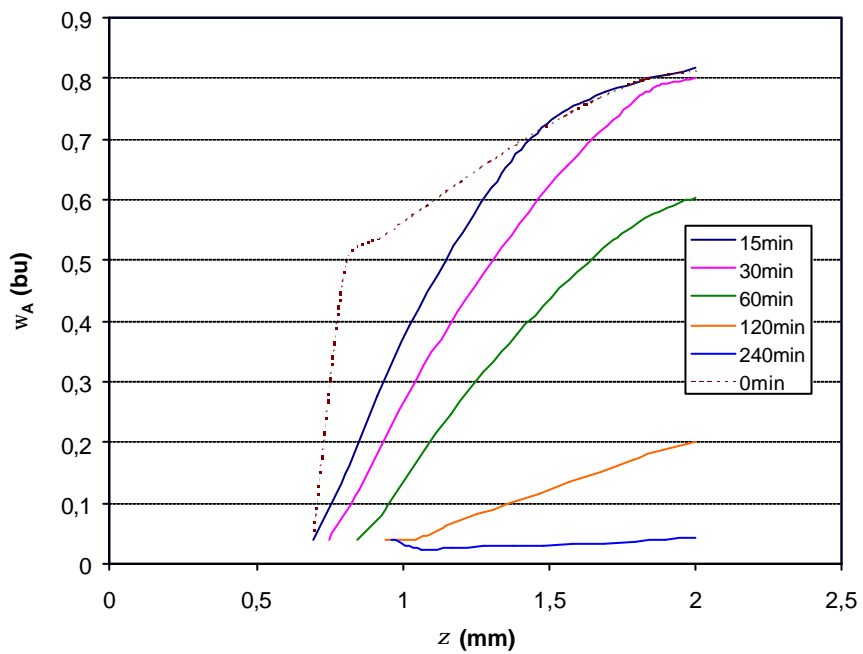


Figura V.27. Perfil de secagem para D.O. 60% para a temperatura de 60°C.

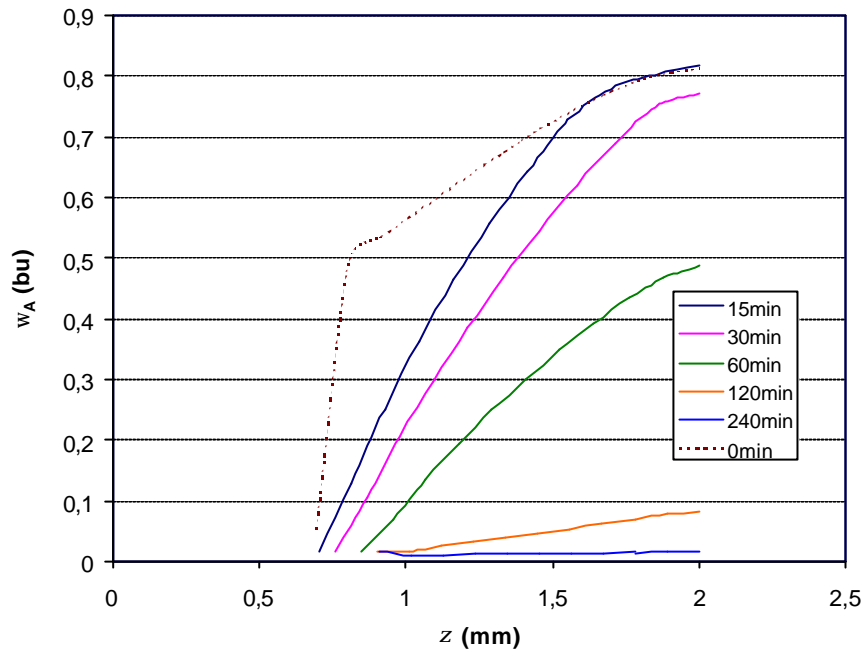


Figura V.28. Perfil de secagem para D.O. 60% para a temperatura de 70°C.

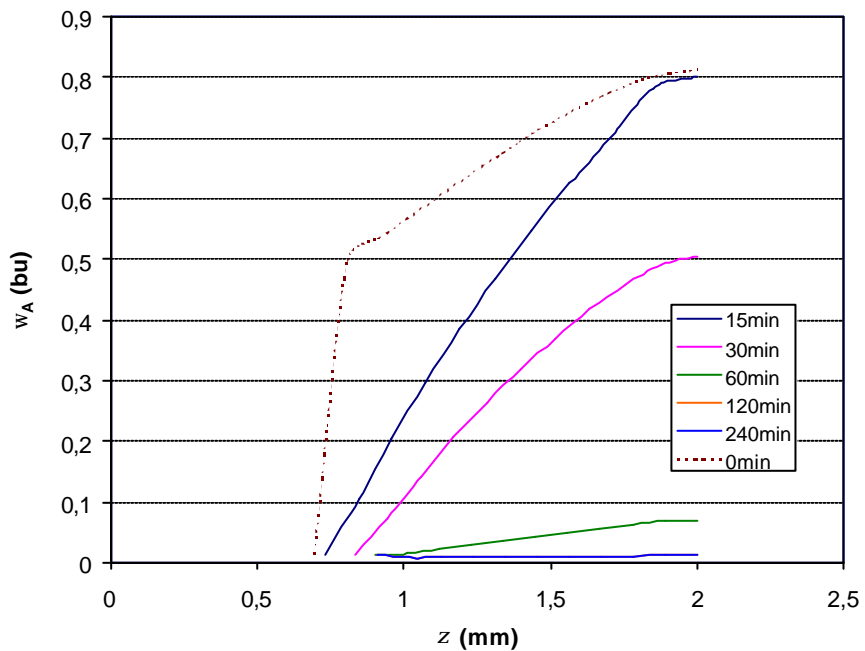


Figura V.29. Perfil de secagem para D.O. 60% para a temperatura de 80°C.

Por outro lado será necessário refinar mais os programas numéricos, tendo em vista que as aproximações mascaram sutilezas que se desejaria detectar nos gráficos. O encolhimento, por exemplo, medido experimentalmente e inserido nos programas, fica distorcido no fim da secagem, sendo que não retrata o menor encolhimento das fatias tratadas e secadas com ar aquecido 80 °C. Os resultados lidos nas figuras devem ser elevados ao cubo para serem comparáveis aos resultados experimentais, apresentados como encolhimento volumétrico nas **Tabelas V.2, V.3 e V.4**, ou seja, as simulações sugerem que o material entrou em equilíbrio, pois os perfis estabilizam, porém, esses perfis, a baixíssimas umidades, não são bem ajustados. Isso é compatível com os desvios (ou resíduos) dos ajustes, que são relativamente maiores para as baixas umidades (Apêndice II).

VI.6. Conclusão

Quanto maior a impregnação do tecido, menor a difusividade da água nos períodos iniciais de secagem (até 2 horas), esse efeito torna-se menos importante para temperaturas mais altas (70 e 80°C).

VII. CONCLUSÕES

VII.1. Considerações Gerais

Neste estudo propôs-se um método para avaliar alterações em tecido de maçã durante a desidratação osmótica, sem afetar a fisiologia das células. A plasmólise pouco acentuada comprova que o tecido de maçã ganha pouco soluto enquanto a estrutura celular permanece em grande parte íntegra. Provavelmente a pequena plasmólise contribui para a conservação dos tecidos expostos por longos períodos de tempo em soluções de concentrações moderadas, devido ao reduzido encolhimento do protoplasto. A existência de compostos ácidos naturais do fruto também deve contribuir para a conservação do mesmo.

Para os ensaios de equilíbrio, os teores de sacarose das maçãs, no equilíbrio, apresentaram-se mais baixos que os das soluções osmóticas e, ainda, a constatação da presença de açúcares redutores nas mesmas após 48 horas de imersão, principalmente em soluções de 30 e 40% (p/p) de sacarose, sugere que parte das estruturas do vegetal permanece íntegra durante o período de exposição.

Neste trabalho propuseram-se também modelos matemáticos para estudar a desidratação osmótica e a posterior secagem, considerando-se a dependência dos coeficientes de difusão com a concentração e o fluxo global.

A aplicação do modelo possibilita uma análise detalhada da evolução de perfis de concentração e respectivos coeficientes de difusão.

Como em soluções binárias de água-sacarose, a difusão dessas espécies, na maçã, é maior para as menores concentrações de solução osmótica. Porém, constatou-se influência da solução osmótica sobre a

dependência dos coeficientes com a concentração, sugerindo que fatores estruturais influenciam o processo além da simples difusão. Nas partes mais internas da fatia a difusão da água é semelhante e muito baixa (inferior à da sacarose) quando as mesmas são expostas a soluções de 50 e 60% de concentração.

Para a secagem, as fatias de maçã pré-tratadas osmoticamente em solução de sacarose resultaram em produtos de boa aparência e baixa densidade, apresentando menor encolhimento que a maçã *in natura*.

É possível que a destruição do tecido submetido às maiores concentrações (50 e 60%) influencie na secagem, mas pelos resultados isso não é detectado. Se por um lado, há o colapso da estrutura nas camadas mais superficiais, por outro, a manutenção da estrutura durante a secagem acaba favorecendo as taxas desta última. Os fatores se sobrepõem. A presença de altos teores de sacarose contribui para reduzir o encolhimento do tecido. Nas menores temperaturas, pré-tratamentos a 60% causam uma ligeira redução dos coeficientes de difusão da secagem em relação aos outros tratamentos (40 e 50%). Porém, as diferenças são muito pequenas.

Por outro lado, o tecido tratado tem sua difusividade muito reduzida em relação ao tecido *in natura*. Porém, como as fatias tratadas têm umidade inicial mais baixa, o tempo de secagem para as amostras atingirem o equilíbrio, numa mesma temperatura, é semelhante entre as mesmas. Deve-se atentar ao fato de que as concentrações de equilíbrio são bastante diferentes entre si. No entanto, o produto tratado em soluções com 60% de sacarose resulta menos denso mesmo restando mais sólidos e mais umidade. Ou seja, a impregnação de sacarose tem papel fundamental na manutenção da porosidade durante o processo de secagem.

Portanto, enquanto a manutenção das estruturas celulares é importante para restringir a entrada exagerada de soluto durante a DO, este mesmo soluto contribui para reduzir a compactação do produto durante a secagem.

VII.2. Sugestões

Para futuros trabalhos uma alternativa interessante seria acompanhar a aceitação do produto, obtido pela combinação dos métodos de Desidratação Osmótica e Secagem Convectiva, através de uma análise sensorial dos produtos.

O modelo matemático ajustou as funções para uma equação linear. Sugere-se o teste de outras funções para representar a difusão durante a secagem, o que poderia levar a ajustes mais eficientes.

Outra proposta é estudar a secagem dividindo o processo em dois ou mais períodos, para tentar melhorar a resolução do programa, podendo até utilizar diferentes funções para representar a difusividade da água.

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILERA, J. M. & LILLFORD P. J.(2000). Microstructural and imaging analyses as related to food engineering, in *Food Engineering 2000*. Edited by P. Fito, E. Ortega-Rodríguez, G. V. Barbosa-Cánovas, 416 p.
- AGUILERA, J. M. & STANLEY, D. W. (1990). *Microstructural Principles of Food Processing & Engineering*. London: Elsevier Applied Science. 343 p.
- ALZAMORA, S. M., GERSCHENSON, L. N., VIDALES S. L. & NIETO A. (2000). Structural changes in the minimal processing of fruits: some effects of blanching and sugar impregnation. *Food Engineering 2000*. Edited by P. Fito, E. Ortega-Rodríguez, G. V. Barbosa-Cánovas, 416 p.
- AMES, W. F. (1977). *Numerical Methods for Partial Differential Equations*. New York, New York: Academic Press Inc. 365 p.
- BARAT, J. M., FITO, P. & CHIRALT, A. (2001). Modeling of simultaneous mass transfer and structural changes in fruit tissues. *Journal o Food Engineering*. 49:77-85.
- BARONI, A. F. & HUBINGER, M. D. (1997). *Cinética da desidratação de cebola*. Anais do XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (XXIV ENEMP). Vol. I: 375-380. 21 a 24 de outubro de 1966, Uberlândia, MG, Brasil.
- BERISTAIN, C. I., AZUARA, E., CORTÉS, R. & GARCIA, H.S. (1990). Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple rings. *International Journal of Food Science and Technology*, 25, 576-582.

- BIDWELL, R. G. S. (1979) *Plant Physiology*. Second Edition. New York: Macmillan Publishing Co., Inc. 726p.
- BILLOVITS, G. F. & DURNING, C. J. (1989). Polymer material coordinates for mutual diffusion in polymer-penetrant systems. *Chem. Eng. Com.* 82:21-44.
- BIRD, B. R., WARREN, E. S. & LIGHTFOOT, E.N. (1975). Fenómenos de Transporte. Versión española por Fidel Mato Vázquez. Barcelona: Editorial Reverté, S.A.
- BISWAL, R. N. & BOZORGMEHR, K. (1992). Mass transfer in mixed solute osmotic dehydration of apple rings. *Transactions of the ASAE*, 35(1): 257-262.
- CARPITA, N., SABULARSE, D., MONTEZIMOS, D., AND DELMER, D. P. (1979). Determination of the pore size of cell walls of living plant cells. *Science*, 205, 1144-1147.
- COLLIGAN, A., RAOULT-WACK, A. L. & THEMELIN, A. (1992). Energy study of food processing by osmotic dehydration and air drying. *Agricultural Engineering Journal*. 1(3): 125-135.
- CONWAY, J., CASTAIGNE, F., PICARD, G. & VOVAN, X. (1983). Mass transfer considerations in the osmotic dehydration of apples. *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*. 16(1): 25-29.
- CRANK, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*. Claredon Press, Oxford, UK, 414p.

- CRAPISTE, G. H., WHITAKER, S. & ROTSTEIN, E. (1988a). Drying of cellular material- I. A mass transfer theory. *Chemical Engineering Science*, 43(11), 2919-2928.
- CRAPISTE, G. H., WHITAKER, S. & ROTSTEIN, E. (1988b). Drying of cellular material- II. Experimental and numerical results. *Chemical Engineering Science*, 43(11), 2929-2936.
- CUSSLER, E. L. (1984). *Diffusion - Mass transfer in fluid systems*. pp. 211. Cambridge: Cambridge University Press. 525 p.
- DEL VALLE, J. M., CUADROS, T. R. M. & AGUILERA, J. M. (1998). Glass transition and shrinkage during drying and storage of osmosed apple pieces. *Food Research International*, 31 (3), 191-204.
- DIXON, G. M., JEN, J. J. & PAYNTER, V. P. (1976) - Tastes apple slices result from combined Osmotic-dehydration and Vacuum-drying process, *Food Product Develop*, 10(7): 60.
- DO AMARAL SOBRAL, P. J. (1987). Secagem de sangue bovino incorporado a proteína texturizada de soja em leite fluidizado e em leite fixo - Tese de Mestrado - UNICAMP, Campinas (SP).
- DO AMARAL SOBRAL, P. J., & ROQUES, M. A. (1992). Elementos de teoria de difusão de solvente em polímeros. *Ciência e Engenharia*. 1(2):147-180.
- FARKAS, D. F. & LAZAR, M. E. (1969). Osmotic dehydration of apple pieces: Effect of temperature and syrup concentration on rates. *Food Technology*. 23:90-92.

- FUNEBO, T, AHRNÉ, L, KIDMAN L. & SKJODEBRAND, C. (2000). Microwave heat treatment of apple before air dehydration – effects on physical properties and microstructure. *Journal of Food Engineering*, 46: 173-182.
- GARCIA, C. C., RODRIGUES, A. E. & MAURO, M. A. (2002). "Estudo do comportamento de tecido de maçã em equilíbrio com soluções osmóticas de sacarose". Anais do XVIII SCBTA, In: CD. p.1853-1856. ISBN 85-89123-01-4
- GARROTE, R. L., SILVA, E. R. & BERTONE, R. A. (1992). Osmotic concentration at 5°C and 25°C of pear and apple cubes and strawberry halves. *Lebensmittel-Wissenschaft und - Technologie*. 25: 133-138.
- HAWKES, J. & FLINK, J. M. (1978). Osmotic concentration of fruit slices prior to freeze dehydration. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2:265-284.
- HENRION, P. N. (1964). Diffusion in the sucrose + water system. *Transaction Faraday Society*. 60:72-74.
- HOUGH, G., CHIRIFE, J & MARINI, C. (1993). A simple model for osmotic dehydration of apples. *Lebensmittel-Wissenschaft und - Technologie*, 26:151-156.
- JAYARAMAN, K. S. & DAS GUPTA, D. K. (1992) - Dehydration of Fruits and Vegetables - Recent Developments in Principles and Techniques, *Drying Technology*, 10 (1), 1-50.
- KARATHANOS, V. T. & KOSTAROPOULOS, A. E. (1995). Air-drying of osmotically dehydrated fruits. *Drying Technology*, 13 (5-7), 1503-1521.

- KAYMAK-ERTEKIN, F. & SULTANOGLU, M. (2000). Modelling of mass transfer during osmotic dehydration of apples. *Journal of Food Engineering*, 46: 243-250.
- KOTYK, A., JANÁČEK, K. & KORYTA, J. (1988). *Biophysical Chemistry of membrane functions*. Chichester, England: J. Wiley. 377 p.
- KOWALSKA, H. & LENART A. (2000). The influence of plant tissue structure on osmotic dehydration. Proceedings of the 12th International Drying Symposium IDS 2000. In: Cd, August 28-31, Netherlands, paper n° 242.
- KROKIDA, M. K. & MAVROUDIS, Z. B. (1997) - Effect of Drying Method on Shrinkage and Porosity, *Drying Technology*, 15 (10), 2441-2458.
- KUNTZ I. D. JR. & KAUZMANN, C. (1974). Hydration of proteins and polypeptides. *Avances Protein Chem.* 28, 239-.
- LENART, A. & LEWICKI, P. P. (1988). Energy consumption during osmotic and convective drying of plant tissue. *Acta Alimentaria Polônica*, 14 (1): 65-72.
- LENART, A. (1996). Osmo-convective drying of fruits and vegetables: technology and application. *Drying Technology*, 14(2):391-413
- LEWICKI, P. P. & LUKASZUK, A. (2000). Effect of osmotic dewatering on rheological properties of apple subjected to convective drying. *Journal of Food Engineering* 45: 119-126.
- LOZANO. J. E., ROTSTEIN, E. & URBICAIN, M. J. (1980). Total porosity and open-pore porosity in the drying of fruits. *Journal of Food Science* 45, 1403-1407.

- MAGGE, T. R., HASSABALLAH, A. A. & MURPHY, W. R. (1983). Internal mass transfer during osmotic dehydration of apple slices in sugar solutions. *Irish Journal of Food Science and Technology*, 7: 147-155.
- MARCOTTE, M. & LE MAGUER, M. (1991). Repartition of water in plant tissues subjected to osmotic processes. *Journal of Food Process Engineering*. 13:297-320.
- MARCOTTE, M. TOUPIN, C.J. & LE MAGUER, M. (1991). Mass Transfer in cellular tissues. Part I: The mathematical model. *Journal of Food Engineering* 13: 199-220.
- MAURO, M. A. (1998). *Difusão multicomponente em sistemas biológicos - Modelagem e simulação numérica* Tese de Doutorado. Dep. Eng. Alimentos, Fac. Eng. Alimentos – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Brasil. 266p.
- MAURO, M.A., TAVARES, D.Q. & MENEGALLI, F.C. (2003). Behavior of plant tissue in osmotic solutions. *Journal of Food Engineering*. 56: 1-15.
- MAURO, M.A & MENEGALLI, F.C. (2003). Evaluation of water and sucrose diffusion coefficients in potato tissue during osmotic concentration. *Journal of Food Engineering*. 57: 367-374.
- MAURO, M. A. & MENEGALLI, F. C. (1995). Evaluation of diffusion coefficients in osmotic concentration of bananas (*Musa Cavendish* Lambert). *International of Food Science and Technology*, 30: 199-213.
- MOREIRA, R & SERENO, A. M. (2003) Evaluation of mass transfer coefficients and volumetric shrinkage during osmotic dehydration of apple

- using sucrose solutions in static and non-static conditions. *Journal of Food Engineering*. 57 (1): 25-31.
- MURARI, R. C. B. D. L.. (2000) Cinética da desidratação osmo-convectiva de tomates. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual Paulista. São José do Rio Preto - SP. 109 p.
- NARA, S. (1979). On the relationship between specific volume and crystallinity of Starch. *Starch, Stärke*. 31. 73-75.
- NOBEL, P.S. (1991). Physicochemical and Environmental Plant Physiology. San Diego: Academic Press, Inc. 635 p.
- NSONZI, F. & RAMASWAMY, S. (1998). Osmotic dehydration kinetics of blueberries. *Drying Technology*, 16(3-5): 725-741.
- PERRY R. H. & CHILTON C. H. (1980). Manual de Engenharia Química. Rio de Janeiro. Guanabara Dois. Volume 1. Várias paginações.
- PONTING, J. D. (1976). Osmotic dehydration of fruits - recent modifications and applications. *Process Biochemistry*, 8: 18-20.
- QI, H., SHARMA, S.K. & LEMAGUER, M. (1999). Modelling multicomponent mass transfer in plant material in contact with aqueous solutions of sucrose and sodium chloride during osmotic dehydration. *International Journal of Food Properties* 2(1), 39-54.
- QUEIROZ, M. R. (1994). Estudo Teórico-Experimental da Cinética de Secagem de Bananas, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica - Unicamp. 1994. Campinas - SP. 130 p.

- QUINTERO-RAMOS, A., DE LA VEJA, C., HERNANDEZ, E. & ANZADUA-MORALES, A. (1993). Effect of conditions of osmotic treatment on the quality of dried apple dices. *Aiche Symp, Series*, 89: 108-103.
- RAGHAVAN, G;S.V., TULASIDAS, T.N., SABLANI, S.S. AND RAMASWAMY, H.S. (1995). A method of determination of concentration dependent effective moisture diffusivity. *Drying Technology*, 13 (5-7), 1477-1488.
- RAHMAN, S. & LAMB, J. (1991). Air drying behavior of fresh and osmotically dehydrated pineapple. *Journal of Food Process Engineering*, 14, 163-171.
- RIBEIRO DE MELLO, L. M. (2002). Embrapa. Produção e Mercado Brasileiro de Maçã. Home Page: <http://www.cnpuv.embrapa.br/artigos.html>
- ROSS, Y. H. (1992). Phase Transition and Transformations in Food Systems in *Food process engineering*. Edited by Dennis R. Heldman and R. Paul Singh. - 2. ed. - New York: Marcel Dekker, Inc.
- ROTSTEIN, E. & CORNISH, A. R. H. (1978). Influence of cellular membrane permeability on drying behavior. *Journal of Food Science*, 43, 926-934.
- SALVATORI, D., ANDRÉS, A., ALBORS, A., CHIRALT, A. & FITO, P. (1998). Structural and Compositional Profiles in Osmotically Dehydrated Apple. *Journal of Food Science*, 63 (4), 606-610.
- SALVATORI, D., ANDRÉS, A., CHIRALT, A. & FITO, P. (1999a). Osmotic dehydration progression in apple tissue. I: Spatial distribution of solutes and moisture content. *Journal of Food Engineering*, 42, 125-132.

- SALVATORI, D., ANDRÉS, A., CHIRALT, A. & FITO, P. (1999b). Osmotic dehydration progression in apple tissue. II: Generalized equations for concentration prediction. *Journal of Food Engineering*, 42, 133-138.
- SAUREL, R., RAOULT-WACK, A. L., RIOS, G. & GUILBERT, S. (1994) Mass transfer phenomena during osmotic dehydration of apple I. Fresh plant tissue. *International Journal of Food Science na Technology*, 29, 531-542.
- SIMAL, S., DEYÁ, E., FRAU, M. & ROSSELLÓ, C. (1997). Simple Modelling of Air Drying Curves of Fresh and Osmotically Pre-dehydrated Apple Cubes. *Journal of Food Engineering* 33: 139-150.
- SPIAZZI, E. & MASCHERONI, R. (1998). Mass transfer for osmotic dehydration of fruits and vegetables. I. Development of the simulation model. *Journal of Food Engineering*, 34, 387-410.
- TAYLOR, R. & KRISHNA, R. (1993). *Multicomponent Mass Transfer*. New York: pp. 52-54. John Wiley & Sons, Inc. 579 p.
- THEBUD, R. & SANTARIUS, K. A. (1982). Effects of high-temperature stress on various biomembranes of leaf cells *in situ* and *in vitro*. *Plant Physiology*, 70, 200-205.
- TOUPIN, C. J., MARCOTTE, M. & LE MAGUER, M. (1989). Osmotically-induced mass transfer in plant storage tissues: A mathematical model. Part I. *Journal of Food Engineering*, 10, 13-38.
- TREYBAL, R. E. (1980). *Mass-Transfer Operations*. Third edition. p. 66. New York: McGraw-Hill, Inc. 784 p.
- U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE, AGRICULTURAL RESEARCH SERVICE. 2003. USDA National Nutrient - Database for Standard

Reference, Release 16. Nutrient Data Laboratory Home Page,
<http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp>.

WILLIAMS, H. (1970). *Official Methods of Analysis*, 11th edition. Washington D.C.: Association of Official Analytical Chemists, Inc. p 532-533

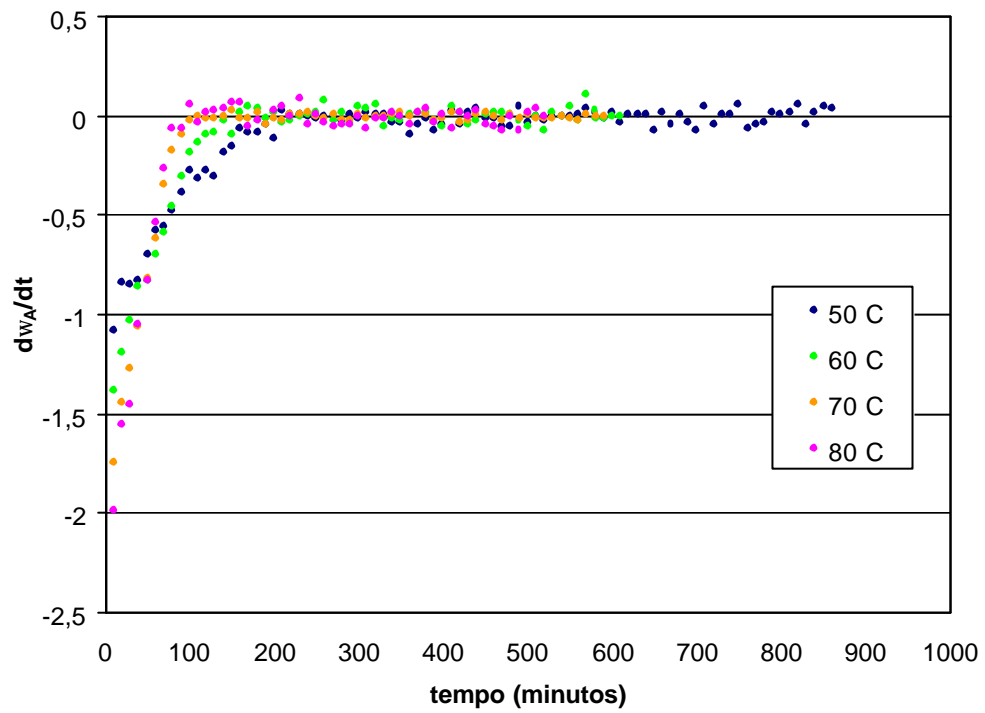
YAO, Z. & LE MAGUER, M. (1996). Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration processes. Part I: Conceptual and mathematical model. *Journal of Food Engineering*, 29, 349-360.

YAO, Z. & LE MAGUER, M. (1997a). Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration processes. Part II: Simulation and model verification. *Journal of Food Engineering*, 32, 21-32.

YAO, Z. & LE MAGUER, M. (1997b). Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration processes. Part III: Parametric study. *Food Engineering*, 32, 33-46.

APÊNDICE I

Varição das taxas de secagem com o tempo, de fatias de maçã *in natura* (4 mm), a 50, 60 70 e 80 °C.



APÊNDICE II

Comparação entre concentração de água (adimensional) experimental e calculada pela equação VI.15 ou VI.16, para amostras *in natura* e tratadas em soluções de sacarose (40, 50 e 60%) por duas horas, durante a secagem.

<i>In natura</i>	50 °C		60 °C		70 °C		80 °C	
Tempo	Experi- mental	Calculado	Experi- mental	Calculado	Experi- mental	Calculado	Experi- mental	Calculado
15 min	3,76E-01	3,81E-01	3,23E-01	3,25E-01	2,59E-01	2,61E-01	2,41E-01	2,43E-01
30 min	2,13E-01	2,08E-01	1,61E-01	1,57E-01	1,11E-01	1,05E-01	9,47E-02	9,04E-02
60 min	8,94E-02	8,70E-02	5,13E-02	5,26E-02	2,09E-02	2,40E-02	1,51E-02	1,76E-02
90 min	2,31E-02	2,71E-02	1,67E-02	2,26E-02	3,49E-03	7,06E-03	2,88E-03	4,57E-03
240 min	6,49E-03	7,91E-03	4,69E-03	4,27E-03	1,63E-03	1,31E-03	1,46E-03	1,10E-03

40%	50 °C		60 °C		70 °C		80 °C	
Tempo	Experi- mental	Calculado	Experi- mental	Calculado	Experi- mental	Calculado	Experi- mental	Calculado
15 min	6,91E-01	6,79E-01	7,55E-01	7,14E-01	6,55E-01	6,22E-01	5,70E-01	5,61E-01
30 min	5,04E-01	5,10E-01	5,59E-01	5,59E-01	4,10E-01	4,08E-01	2,94E-01	3,03E-01
60 min	2,45E-01	2,49E-01	2,75E-01	2,95E-01	1,23E-01	1,51E-01	5,57E-02	4,85E-02
120 min	5,58E-02	4,80E-02	5,90E-02	5,02E-02	3,51E-02	2,22E-02	1,70E-02	2,72E-03
240 min	3,28E-02	1,50E-02	2,59E-02	1,19E-02	1,88E-02	1,15E-02	9,25E-02	2,32E-02

50%	50 °C		60 °C		70 °C		80 °C	
Tempo	Experi- mental	Calculado	Experi- mental	Calculado	Experi- mental	Calculado	Experi- mental	Calculado
15 min	7,53E-01	6,95E-01	7,59E-01	7,14E-01	6,55E-01	6,22E-01	5,48E-01	5,33E-01
30 min	5,43E-01	5,29E-01	5,70E-01	5,57E-01	4,10E-01	4,08E-01	2,49E-01	2,74E-01
60 min	2,49E-01	2,86E-01	2,87E-01	3,09E-01	1,23E-01	1,51E-01	5,08E-02	5,16E-02
120 min	6,76E-02	7,98E-02	7,35E-02	8,89E-02	3,51E-02	2,22E-02	2,14E-02	5,68E-03
240 min	3,61E-02	2,01E-02	3,50E-02	2,01E-02	1,88E-02	1,15E-02	1,30E-02	4,99E-03

60%	50 °C		60 °C		70 °C		80 °C	
Tempo	Experi- mental	Calculado	Experi- mental	Calculado	Experi- mental	Calculado	Experi- mental	Calculado
15 min	7,23E-01	7,06E-01	7,00E-01	6,90E-01	6,79E-01	6,36E-01	4,74E-01	4,67E-01
30 min	5,58E-01	5,47E-01	5,18E-01	5,15E-01	4,34E-01	4,34E-01	1,78E-01	1,91E-01
60 min	2,75E-01	3,04E-01	2,40E-01	2,61E-01	1,44E-01	1,75E-01	4,80E-02	1,89E-02
120 min	1,01E-01	8,17E-02	8,40E-02	5,58E-02	3,68E-02	2,10E-02	2,34E-02	5,21E-03
240 min	5,84E-02	2,15E-02	4,79E-03	1,60E-03	1,59E-02	6,41E-03	1,21E-03	5,17E-03