

OTIMIZAÇÃO DA RETENÇÃO DE NUTRIENTES E DE
TEXTURA, NO PROCESSO DE ESTERILIZAÇÃO DO FEIJÃO

TERRA

10/91

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

OTIMIZAÇÃO DA RETENÇÃO DE NUTRIENTES E DE TEXTURA,
NO PROCESSO DE ESTERILIZAÇÃO DO FEIJÃO.

Lisiane de Marsillac Terra

Engenheira Química

Orientador: Dra. Pilar Rodriguez de Massaguer

Abril, 1991

80/9104477

Tese apresentada à Faculdade
de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas
para obtenção do grau de mestre
em Engenharia de Alimentos

Pilar

Este exemplar corresponde a versão final da tese defendida por Lisiane de Marsillac Terra e aprovada pela comissão julgadora em 12.04.91.
Campinas, 12 de abril de 1991.

Pilar Rodriguez de Massaguer

BANCA EXAMINADORA

Pilar Rodriguez de Massagué
ORIENTADOR: PILAR RODRIGUEZ DE MASSAGUER

Jose Ferreira de Carvalho
JOSE FERREIRA DE CARVALHO
(membro)

Jaime Amaya-Farfán
JAI ME AMAYA-FARFAN
(membro)

Eny Martucci
ENY MARTUCCI
(suplente)

Campinas, *12* de *abril* de 1991

A DEUS,
E AOS MEUS AVOS,
PELA FORÇA NECESSARIA

"Cada momento de busca é um
momento de encontro..."

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais pelo carinho e confiança;

A minha orientadora, PILAR RODRIGUEZ de MASSAGUER, pela amizade, conhecimento e incentivo;

Ao apoio dado pela SEÇÃO DE OPERAÇÕES UNITARIAS, do ITAL, em especial ao Dr. ALFREDO VITALI, que permitiu a execução da parte experimental referente à cinética de degradação térmica, bem como ao pessoal da manutenção que me socorreram sempre que necessário;

Ao Dr. PAULO CARVALHO, e a técnica Marta, que cederam seu laboratório, no ITAL, para a realização das análises do teor de vitamina B ;

1

A Dra. SONIA, do setor de CONTROLE DE QUALIDADE, do ITAL, pelo uso da prensa de cisalhamento KRAMER;

Ao Dr. SGARBIERI, e a técnica Cristina, pelos aminogramas;

Ao Dr. JAIME AMAYA-FARFAN, pela inestimável ajuda referente à determinação da lisina disponível;

Ao Dr. JOSE CARVALHO, pela compreensão e disponibilidade com que auxiliou nas análises das superfícies de resposta;

A HECTOR AGUILERA GONTIER, DAVINA de CAMARGO MADEIRA SIMOES, NADINE HEISLER, ROSA e JAQUELINE, pela colaboração a longo da tese;

A todos os meus colegas da FEA, e a TELMA, pela amizade;

A Márcia, Marielis e Norberto pela paciência;

A ABIA, pelas cópias e encardenações dos exemplares da tese.

ÍNDICE GERAL

| | |
|---|------|
| ÍNDICE GERAL | i |
| ÍNDICE DE TABELAS | iv |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | vii |
| NOMENCLATURA | viii |
| RESUMO | xi |
| SUMMARY | xiii |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 2.1. Avaliação do processamento térmico | 5 |
| 2.1.1. Determinação dos parâmetros de este- rilização..... | 6 |
| 2.1.1.1. Índice de Redução Decimal(D)..... | 6 |
| 2.1.1.2. Índice de Temperatura Z(z) | 7 |
| 2.1.1.3. Determinação do valor F | 8 |
| 2.2. Determinação da cinética de Degradação Térmica..... | 9 |
| 2.3. Otimização | 20 |
| 2.3.1. Desenho Experimental | 35 |
| 2.4. Feijão: Levantamento bibliográfico do efeito do pré- processamento e do processamento no valor nutricional..... | 37 |
| 2.4.1. Composição Centesimal | 37 |
| 2.4.2. Operações pré-enlatamento | 38 |
| 2.4.2.1. Branqueamento | 39 |
| 2.4.2.2. Maceração | 41 |
| 2.4.3. Autoclavagem: Cocção/esterilização..... | 49 |
| 2.4.4. Efeito do Processamento Térmico | 52 |
| 2.4.4.1. Destruição Térmica da vitamina B1 em alimentos | 54 |
| 2.4.4.2. Efeito do calor sobre o valor nutritivo da lisina | 59 |
| 2.4.4.3. Efeito do calor sobre o amolecimento dos grãos | 63 |
| 2.5. Compilação de dados cinéticos de tiamina, lisina e textura | 67 |
| 3. MATERIAL E MÉTODOS | 71 |
| 3.1. Matéria-prima utilizada | 71 |
| 3.1.1. Caracterização da Matéria-prima | 71 |
| 3.1.2. Armazenamento | 71 |
| 3.1.3. Maceração | 72 |
| 3.2. Métodos Analíticos | 73 |
| 3.2.1. Determinação de tiamina (vitamina B1)..... | 73 |
| 3.2.2. Determinação da lisina disponível | 74 |
| 3.2.3. Determinação da textura | 76 |
| 3.2.4. Determinação da umidade | 76 |
| 3.2.5. Determinação de nitrogênio(proteína bruta)..... | 77 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 3.2.6. | Determinação da Resistência Térmica do microrganismo alvo da esterilização do feijão | |
| 3.2.6.1. | Seleção do microrganismo alvo..... | 77 |
| 3.2.6.2. | Determinação da resistência térmica do <u>B. stearothermophilus</u> em purê de feijão..... | 78 |
| 3.2.7. | Determinação da cinética de destruição Térmica da vitamina B1(tiamina) | 81 |
| 3.2.8. | Determinação da cinética de degradação térmica de lisina disponível..... | 84 |
| 3.2.9. | Determinação da cinética de amolecimento dos grãos de feijão (textura) | 85 |
| 3.3. | Planejamento Experimental dos Processamentos Térmicos | 87 |
| 3.4. | Metodologia utilizada nos estudos de penetração de calor | |
| 3.4.1. | Caracterização do envase | 89 |
| 3.4.2. | Caracterização das instalações usadas para realização dos testes de penetração de calor | 89 |
| 3.4.3. | Determinação do ponto frio das latas com salmoura 2% | 89 |
| 3.4.4. | Preparo das latas com amostras para o teste de penetração de calor propriamente dito | 90 |
| 3.4.4.1. | Colocação dos termopares | 90 |
| 3.4.4.2. | Preparo das amostras | 90 |
| 3.4.5. | Recravação | 91 |
| 3.4.6. | Processamento térmico do feijão | 91 |
| 3.5. | Determinação da tiamina remanescente após o processamento térmico | 93 |
| 3.6. | Determinação da lisina disponível remanescente após o processamento térmico | 93 |
| 3.7. | Determinação do grau de amolecimento de grãos de feijão resultante do processamento térmico | 93 |
| 3.8. | Otimização do processamento térmico | 94 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | |
| 4.1. | Caracterização da matéria-prima | 95 |
| 4.2. | Quantificação de microrganismos termofílicos produtores de acidez plana e determinação da presença de <u>B. stearothermophilus</u> na matéria-prima | 96 |
| 4.3. | Determinação dos "lags" térmicos encontrados nos tubos de vidro TDT | 97 |
| 4.4. | Determinação da resistência térmica do <u>B. stearothermophilus</u> no feijão | 98 |
| 4.5. | Análise da eficiência do controle de temperatura do banho termostático usado na determinação dos parâmetros cinéticos de degradação térmica | 104 |
| 4.6. | Determinação dos "lags" térmicos encontrados nos tubos de aço inox | 105 |
| 4.7. | Determinação da cinética de degradação térmica da tiamina em feijão em solução 2% | 106 |
| 4.8. | Comparação entre o conteúdo de lisina total e lisina disponível no feijão cru | 111 |
| 4.9. | Cinética de degradação térmica da lisina disponível em feijão em solução salina 2% | 111 |

| | |
|---|-----|
| 4.10. Cinética de amolecimento dos grãos de feijão pelo calor..... | 117 |
| 4.11. Determinação do ponto frio das latas | 122 |
| 4.12. Determinação experimental da porcentagem de tiamina remanescente após o processamento térmico em autoclave, segundo o plano experimental estabelecido | 123 |
| 4.13. Determinação experimental da porcentagem de lisina disponível em feijão em salmoura ,após o processamento térmico em autoclave..... | 124 |
| 4.14. Determinação da textura dos grãos de feijão após o processamento térmico | 124 |
| 4.15. Cálculo do Valor de Esterilização (F ₀) dos diferentes processamentos térmicos em autoclave | 126 |
| 4.16. Análise da eficiência do plano experimental utilizado..... | 127 |
| 4.17. Análise da aplicação do MSR na maximização da retenção de tiamina em feijão termicamente processado | 128 |
| 4.18. Análise da aplicação do MSR na maximização da retenção de lisina disponível em feijão termicamente processado..... | 139 |
| 4.19. Análise da aplicação do MSR na minimização da força requerida para cisalhar e comprimir os grãos de feijão termicamente processado | 142 |
| 5. CONCLUSOES | 150 |
| 6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS | 152 |
| 7. APÊNDICES..... | 176 |
| Apêndice 1- Superfícies de Resposta | 177 |
| Apêndice 2 - Aminograma do feijão, em duplicata, para verificação da eficiência do método analítico | 187 |
| Apêndice 3 - Análise da eficiência do plano experimental utilizado | 190 |
| Apêndice 4 - Alguns programas computacionais empregados para a determinação do Valor de Esterilização e para a tiamina | 196 |

INDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA 1 - ENERGIAS DE ATIVAÇÃO TÍPICAS | 13 |
| TABELA 2 - COMPILAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA TIAMINA, LISINA DISPONÍVEL E TEXTURA..... | 68 |
| TABELA 3 - TEMPERATURAS E TEMPOS RESPECTIVOS, USADOS PARA DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA TÉRMICA DO <u>B. stearothermophilus</u> NO FEIJÃO EM SOLUÇÃO SALINA 2%, RELAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:4 | 80 |
| TABELA 4 - TEMPERATURAS E TEMPOS RESPECTIVOS, USADOS PARA A DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA TIAMINA EM FEIJÃO EM SALMOURA 2%, COM RELAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:4..... | 83 |
| TABELA 5 - TEMPERATURAS E TEMPOS RESPECTIVOS, USADOS PARA DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA LISINA DISPONÍVEL EM FEIJÃO EM SALMOURA 2%, COM RELAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:4 | 85 |
| TABELA 6 - TEMPOS E TEMPERATURAS PRÉ-ESTABELECIDAS PARA A DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA CINÉTICA DE AMOLECIMENTO DOS GRÃOS DE FEIJÃO | 86 |
| TABELA 7 - VALORES DE TEMPERATURAS E TEMPOS DE PROCESSAMENTOS, OBTIDOS ATRAVÉS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL | 88 |
| TABELA 8 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO FEIJÃO CARIOQUINHA (<u>Phaseolus vulgaris L.</u>) | 95 |
| TABELA 9 - QUANTIFICAÇÃO DOS MICRORGANISMOS CAUSADORES DE ACIDEZ PLANA NA MATÉRIA-PRIMA (TEMPERATURA DE INCUBAÇÃO= 55 C/48 HORAS) | 97 |
| TABELA 10- RESULTADOS DO TESTE DE CRESCIMENTO A 65 C, EM AGAR NUTRIENTE, DAS CULTURAS PRODUTORAS DE ACIDEZ PLANA | 97 |
| TABELA 11- DETERMINAÇÃO DOS "LAGS" TÉRMICOS DOS TUBOS TDT DE VIDRO, USADOS NA DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA TÉRMICA DO <u>B. stearothermophilus</u> | 98 |
| TABELA 12 - RESISTÊNCIA TÉRMICA DO <u>B. stearothermophilus</u> FS 1518 NO FEIJÃO MACERADO EM SOLUÇÃO SALINA 2%, RELAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:4 | 99 |

| | |
|--|-----|
| TABELA 13 - VALORES DO TEMPO DE REDUÇÃO DECIMAL(D) PARA O <u>B. stearothermophilus</u> EM FEIJÃO | 101 |
| TABELA 14 - PARAMETROS CINÉTICOS DA RESISTÊNCIA TÉRMICA DO <u>B. stearothermophilus</u> FS 1518 EM FEIJÃO EM SALMOURA 2%, pH 5.0 | 101 |
| TABELA 15 - DADOS ENCONTRADOS NA LITERATURA RELATIVOS A RESISTÊNCIA TÉRMICA DO <u>B. stearothermophilus</u> | 103 |
| TABELA 16- ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO CONTROLE DE TEMPERATURA DO KIT CINÉTICO EMPREGADO | 104 |
| TABELA 17- DETERMINAÇÃO DOS "LAGS" TÉRMICOS DOS TUBOS DE AÇO INOX, USADOS NA AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE NUTRIENTES E FATOR DE QUALIDADE | 105 |
| TABELA 18 - CÁLCULO DA TIAMINA REMANESCENTE EM FEIJÃO TÉRMICAMENTE PROCESSADO EM TUBOS DE AÇO INOX | 107 |
| TABELA 19 - VALORES DO TEMPO DE REDUÇÃO DECIMAL(D) PARA A DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA TIAMINA EM FEIJÃO EM SALMOURA 2%..... | 109 |
| TABELA 20 - PARAMETROS CINÉTICOS DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE TIAMINA EM FEIJÃO PROCESSADO EM SALMOURA 2% | 110 |
| TABELA 21 - CÁLCULO DA LISINA DISPONÍVEL REMANESCENTE EM FEIJÃO TÉRMICAMENTE PROCESSADO EM TUBOS DE AÇO INOX | 112 |
| TABELA 22 - VALORES DO TEMPO DE REDUÇÃO DECIMAL(D) PARA A DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA LISINA DISPONÍVEL EM FEIJÃO EM SALMOURA 2% | 115 |
| TABELA 23- PARAMETROS CINÉTICOS DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE LISINA DISPONÍVEL EM FEIJÃO PROCESSADO EM SALMOURA 2% | 115 |
| TABELA 24 - AMOLECIMENTO DOS GRÃOS DE FEIJÃO (TEXTURA) AQUECIDOS EM REATORES TUBULARES DE AÇO INOX | 118 |
| TABELA 25 - VALORES DO TEMPO DE REDUÇÃO DECIMAL (D) PARA A CINÉTICA DE AMOLECIMENTO DOS GRÃOS DE FEIJÃO QUANDO AQUECIDOS EM SALMOURA 2%, EM REATORES DE AÇO INOX | 121 |

| | |
|---|-----|
| TABELA 26 - PARÂMETROS CINÉTICOS DO AMOLECIMENTO DOS GRÃOS DE FEIJÃO TÉRMICAMENTE PROCESSADOS EM SALMOURA 2% | 121 |
| TABELA 27 - CÁLCULO DO TEOR DE TIAMINA REMANESCENTE EM FEIJÃO APÓS O PROCESSAMENTO TÉRMICO EM AUTOCLAVE (CO = 0.11mg/100g amostra b.s.) | 123 |
| TABELA 28 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LISINA DISPONÍVEL EM FEIJÃO EM SALMOURA 2% APOS PROCESSAMENTO EM AUTOCLAVE VERTICAL | 124 |
| TABELA 29- DETERMINAÇÃO DA TEXTURA DOS GRAOS DE FEIJAO APOS PROCESSAMENTO EM SALMOURA 2%, EM AUTOCLAVE VERTICAL | 125 |
| TABELA 30 - VALORES DE ESTERILIZAÇÃO CALCULADOS A PARTIR DOS DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS APLICADOS AO FEIJÃO ENLATADO, UTILIZANDO-SE A REGRA DE SIMPSON | 126 |
| TABELA 31 - DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE TEMPO E TEMPERATURA NA RETENÇÃO DE TIAMINA NO FEIJÃO - ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA | 129 |
| TABELA 32 - DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE TEMPO E TEMPERATURA NA RETENÇÃO DE TIAMINA NO FEIJÃO - ANÁLISE CANÔNICA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (BASEADA NOS DADOS CODIFICADOS) | 133 |
| TABELA 33 - DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE TEMPO E TEMPERATURA NA RETENÇÃO DE TIAMINA - RIDGE ESTIMADO PARA VALORES MÁXIMOS DE TIAMINA | 135 |
| TABELA 34 - DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE TEMPO E TEMPERATURA NA RETENÇÃO DE LISINA DISPONÍVEL NO FEIJÃO - ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA | 140 |
| TABELA 35 - DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE TEMPO E TEMPERATURA NO AMOLECIMENTO DO FEIJÃO (TEXTURA) - ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA | 143 |
| TABELA 36 - DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE TEMPO E TEMPERATURA NO AMOLECIMENTO DO FEIJÃO (TEXTURA) - ANÁLISE CANÔNICA DA SUPERFÍCIE | 145 |
| TABELA 37 - ANÁLISE DO EFEITO DO TEMPO NA TEXTURA DO FEIJÃO | |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|--|------|
| FIGURAS 1, 2 e 3 - FOTOGRAFIAS DO BANHO DE OLEO UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE NUTRIENTES E DO AMOLECIMENTO DOS GRÃOS DE FEIJÃO..... | 171 |
| FIGURA 4 - ESQUEMA DE COLOCAÇÃO DOS TERMOPARES | 175 |
| GRAFICO 1 - RESISTENCIA TÉRMICA DO <u>B. stearothermophilus</u> FS 1518 NO FEIJÃO | 100 |
| GRAFICO 2 - CURVA "FANTASMA" TDT - <u>B. stearothermophilus</u> FS 1518 | 102 |
| GRAFICO 3 - CURVA DE DESTRUÇÃO TÉRMICA DE TIAMINA EM FEIJÃO | 108 |
| GRAFICO 4 - CURVA "FANTASMA" TDT PARA TIAMINA EM FEIJÃO..... | 109 |
| GRAFICO 5 - CINÉTICA DE DESTRUÇÃO TÉRMICA DE LISINA DISPONÍVEL | 113 |
| GRAFICO 6 - CURVA "FANTASMA" TDT - LISINA DISPONÍVEL | 114 |
| GRAFICO 7 - CINÉTICA DE AMOLECIMENTO DOS GRÃOS DE FEIJÃO (TEXTURA) | 119 |
| GRAFICO 8 - CURVA "FANTASMA" TDT - AMOLECIMENTO DOS GRÃOS DE FEIJÃO..... | 119a |
| GRAFICO 9 - EFEITO DA TEMPERATURA NO AMOLECIMENTO DO FEIJÃO .. | 120 |
| GRAFICO 10- TIAMINA: ANÁLISE DE RESÍDUOS | 131 |
| GRAFICO 11- TIAMINA: ANÁLISE DE RESÍDUOS | 132 |
| GRAFICO 12- DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE TEMPO E TEMPERATURA NA RETENÇÃO DE TIAMINA - CONTOURNO DE RIDGE PARA MÁXIMOS | 136 |
| GRAFICO 13- TIAMINA: SUPERFÍCIE DE RESPOSTA..... | 138 |
| GRAFICO 14- TIAMINA: SUPERFÍCIE DE RESPOSTA | 138a |
| GRAFICO 15- TEXTURA: ANÁLISE DO EFEITO DE TEMPO - ANÁLISE DE RESÍDUOS | 148 |
| GRAFICO 16- TEXTURA: ANÁLISE DO EFEITO DE TEMPO - ANÁLISE DE RESÍDUOS..... | 148 |
| GRAFICO 17- TEXTURA EM FUNÇÃO DO TEMPO | 149 |

NOMENCLATURA

D Tempo de redução Decimal. Tempo para reduzir em 90% a concentração inicial de microrganismos, nutrientes ou fatores de qualidade.

z Intervalo de temperatura necessário para que a Curva Fantasma TDT de microrganismos passe por um ciclo logarítmico.

Z Idem a z, só que para nutrientes e fatores de qualidade.

f Tempo requerido para que a porção linear da curva de aquecimento ou resfriamento passe por um ciclo logarítmico.

j Fator Lag, definido para o aquecimento como:
$$j_h = (T_1 - T_a) / (T_1 - T_0)$$

e para o resfriamento:
$$j_c = (T_c - T_{Ba}) / (T_c - T_B)$$

T_a e T_{Ba} Intersecção da reta extrapolada obtida no gráfico de $\log (T_{meio} - T)$ x tempo, com o eixo y.

F₀ Valor de Esterilização. Tempo em minutos necessário para inativar determinado número de microrganismos, a uma temperatura constante de 250F, quando z=18F. Serve de "standard" na determinação do efeito letal de qualquer combinação tempo x temperatura.

F_p Valor de Esterilização do processo. É o equivalente em tempo a uma temperatura de referência. Um processo F_p representa a duração de um processo hipotético aplicado ao alimento. No tempo igual a zero, a temperatura do alimento aumenta instantaneamente até a temperatura de referência e é mantida a esta Temperatura de Referência durante todo o processo. Uma vez terminado o processo a temperatura cai instantaneamente até um nível subletal, o que ocorre depois que transcorrem F_p unidades de tempo. Processos com o mesmo valor de F têm o mesmo efeito letal.

P

T Temperatura

t tempo

V Volume
 C concentração
 Ea Energia de Ativação
 a a dependência de k_i em relação à temperatura.
 k_i
 l comprimento
 Bi Número de Biot
 Fo Numero de Fourier
 α, D Difusividade térmica
 k condutibilidade térmica
 k constante de velocidade da reação
 k* Número de fatores de um desenho experimental
 R Constante dos Gases
 d diâmetro
 h Coef. de transferência de calor da fase contínua e da parede da lata
 Rs raio caracteístico da lata
 mo* microrganismo
 R Razão entre a concentração pseudo-inicial e a real
 λ Comprimento de onda
 σ Valor codificado dos pontos axiais em um desenho experimental fatorial composto
 ξ Grupamento amino dos aminoácidos
 ϵ^* Erro Experimental
 y* índice de qualidade
 t1/2 meia-vida
 β, N, y Adimensionais utilizados no método de THIJSEN et al. (1978)
 C Unidade de Cozimento
 B Coeficientes dos modelos obtidos com MSR

S Escore sensorial

ABS Absorbância

PM Peso Molecular

E Coeficiente de Extinção Molecular

e espessura da cubeta utilizada no espectrofotômetro

L letalidade

SUB-INDICES

i componente do alimento

1,h aquecimento

2,c resfriamento

0 condição inicial

r referência

l refere-se ao ponto de quebra da reta de penetração de calor

B Ball

RESUMO

O presente trabalho pode ser dividido em duas partes. Na primeira foi determinada a cinética da degradação de tiamina, lisina disponível e grau de amolecimento de feijão cozido (*Phaseolus vulgaris*, var. carioquinha).

Na segunda parte, o método de superfície de resposta (MSR) foi utilizado juntamente com o plano central fatorial composto. O objetivo era determinar o processo de máxima retenção de nutrientes com o mais alto grau de amolecimento dos grãos. (força de cisalhamento mínima para romper o grão). O plano experimental tinha dois fatores (tempo e temperatura) e dezesseis tratamentos.

Para determinação de tiamina, o método de STROHECKER & HENNING (1966) foi utilizado. O valor D_{121} para tiamina foi 329,77 min. e o valor Z foi 27,95 °C.

Para a determinação do teor de lisina disponível, foi utilizado o método de KAKADE & LIENER (1969), modificado por RUIZ (1985). O valor D_{121} foi 172,62 hr. e o valor Z foi 26 °C.

Para a cinética de amolecimento de feijão, uma prensa de cisalhamento Kramer foi utilizada. O valor D_{121} foi 181,87 min. e o valor Z foi 20,64 °C.

Os três fatores termodegradáveis apresentaram cinética de primeira ordem na faixa de trabalho entre 114 e 144 °C.

Todas as combinações de tempo e temperatura tiveram como restrição um valor F maior que, ou igual, a quatro reduções decimais de *Bacillus stearothermophilus*, usado como alvo.

Para as respostas de tiamina e textura foi ajustado um modelo quadrático mediante MSR, em função dos fatores estudados. Unicamente lisina não se ajustou ao modelo quadrático. Isto ocorreu pelo fato da lisina não ser muito afetada pelo calor.

O gráfico de contorno de superfície de resposta com a linha de relevo de máxima retenção de tiamina, foi superposto ao gráfico de contorno de superfície de resposta com a região de mais alto grau de amolecimento. Estes gráficos possuem um valor prático, já que podem ser utilizados como nomogramas para o estabelecimento do processamento térmico de feijão com uma ótima textura e a maior retenção de tiamina possível.

SUMMARY

The present work can be divided into two parts. In the first part, the kinetics of thermal degradation of thiamine, available lysine and degree of softening of the cooked bean (*Phaseolus vulgaris*, var. carioquinha) were determined.

In the second part, the Response Surface Methodology (RSM), together with a factorial central composite design plan, was employed with the objective to determine the process that would lead to both maximum nutrient retention and the highest degree of softening (minimum shear force required to break the bean). The experimental design had two factors, (time and temperature) and sixteen treatments.

For the determination of thiamine, the STROHECKER & HENNING (1966) method was used. D_{121} value for thiamine was 329.77 min and the Z value was 27.95 °C.

For available lysine, KAKADE & LIENER (1969) method was used as modified by RUIZ (1985). D_{121} value was 172.62 hr. and the Z value was 26 °C.

For the kinetics of bean softening a Kramer shear press was used. D_{121} value was 181.87 min and the Z value was 20.64 °C.

All three thermal degradative factors showed a first order kinetics within the temperature range of 114 - 144 °C.

All time and temperature combinations had a restrained F value greater than or equal to four decimal reductions of *Bacillus stearothermophilus* employed as target.

For each response, thiamine and texture, a quadratic model was adjusted through the Response Surface Methodology. Only lysine did not show a good fitting to a quadratic model. This was expected, considering its low thermolability.

The response surface contour graph with the ridge line of maximal retention of thiamine was superimposed to the response surface contour graph with the region of highest degree of softening . These graphs have great practical value, because they can be used as a nomogram in the establishment of the thermal process of beans with optimal texture and highest possible thiamine retention .

1. INTRODUÇÃO:

O processo de esterilização é um dos meios mais utilizados de preservação de alimentos tendo em vista sua confiabilidade e viabilidade econômica. Sua função básica é a de eliminar ou reduzir microrganismos que poderiam, durante o armazenamento, provocar a deterioração dos alimentos, ou colocar em risco a saúde do consumidor.

Devido à tendência da sociedade moderna em passar de totalmente dependente da agricultura para uma altamente urbana/industrializada, aliada a uma escassez de alimentos, aumenta a importância e a necessidade da otimização dos processamentos térmicos em função da perspectiva dos consumidores atuais e das recentes mudanças na tecnologia.

A otimização consiste na escolha da melhor alternativa dentre um grupo específico de alternativas, exigindo algum meio de descrever as alternativas potenciais, bem como de decidir qual delas é a melhor.

Embora não exista um método geral para descobrir qual é a melhor alternativa para todos os problemas de otimização que se apresentam na indústria de alimentos, há algumas aproximações adequadas para muitos destes problemas. Um dos que tem recebido alguma atenção, e que será objeto do presente trabalho, é o da maximização de nutrientes ao mesmo tempo em que se consegue a esterilização comercial do produto (LUND, 1977;

TEIXEIRA et al., 1975a), o que requer dados precisos para modelamento matemático dos processos físicos, químicos e biológicos envolvidos, como a descrição da dependência da concentração remanescente em relação à velocidade da reação, a velocidade da reação à temperatura de processamento, a variação da velocidade da reação com a temperatura, e a influência das variáveis do meio, tais como pH, força iônica, ou reações competitivas. Tal maximização só é possível devido ao fato de que nutrientes e fatores de qualidade como vitaminas, cor e textura são até 6 vezes mais resistentes à destruição térmica do que esporos e células vegetativas.

Como se sabe, o feijão constitui a base da alimentação tradicional de populações das regiões tropicais e subtropicais, provendo significativa quantidade das proteínas e calorias das populações rural e urbana.

O Brasil é o maior produtor, bem como o maior consumidor de Phaseolus vulgaris no mundo (ANTUNES & SGARBIERI, 1979). O feijão é colhido duas vezes no ano: dezembro-janeiro e maio-junho e, portanto, para manutenção de um suprimento uniforme para a população, ele tem de ser armazenado por pelo menos 6 meses.

Para a população brasileira, ele deve ser provavelmente a principal fonte de proteína vegetal, tendo também um conteúdo considerável de tiamina e outras vitaminas hidrossolúveis (Riboflavina, Niacina, Piridoxina e Folacina), além de minerais (Fe, Ca, P e Mg).

É importante se destacar o fato de que na década passada houve, no Brasil, uma diminuição na disponibilidade de feijão per capita devido principalmente a dois fatores: 1) falha nas condições de armazenamento para manutenção dos feijões colhidos com boas propriedades tecnológicas, organolépticas e comerciais; 2) substituição do plantio do feijão pela soja.

Segundo LABELLE & HACKLER (1973), embora seja difícil generalizar, é quase certo que o esforço manual global e o dispêndio de combustível são menores para preparar produto em grandes quantidades na planta de processamento do que em pequenas quantidades em casa. Além disso, o feijão não é um produto barato o ano inteiro, e seu valor biológico pode variar bastante. Neste ponto, a industrialização traria enormes vantagens para o consumidor: o de ser fator de estabilização de preços e, através de recursos tecnológicos, propiciar melhoria do valor biológico, estimulando a demanda e alargando o mercado.

Além disso, o feijão poderia também ser utilizado de forma institucional: pelas Forças Armadas, em programas nacionais de alimentação (campanhas de merenda escolar) e em pequenos restaurantes de escolas e indústrias, onde a dificuldade de preparo pelo método tradicional, aliada às grandes quantidades envolvidas, inviabiliza seu emprego na maioria dos programas. (JACKIX, 1978).

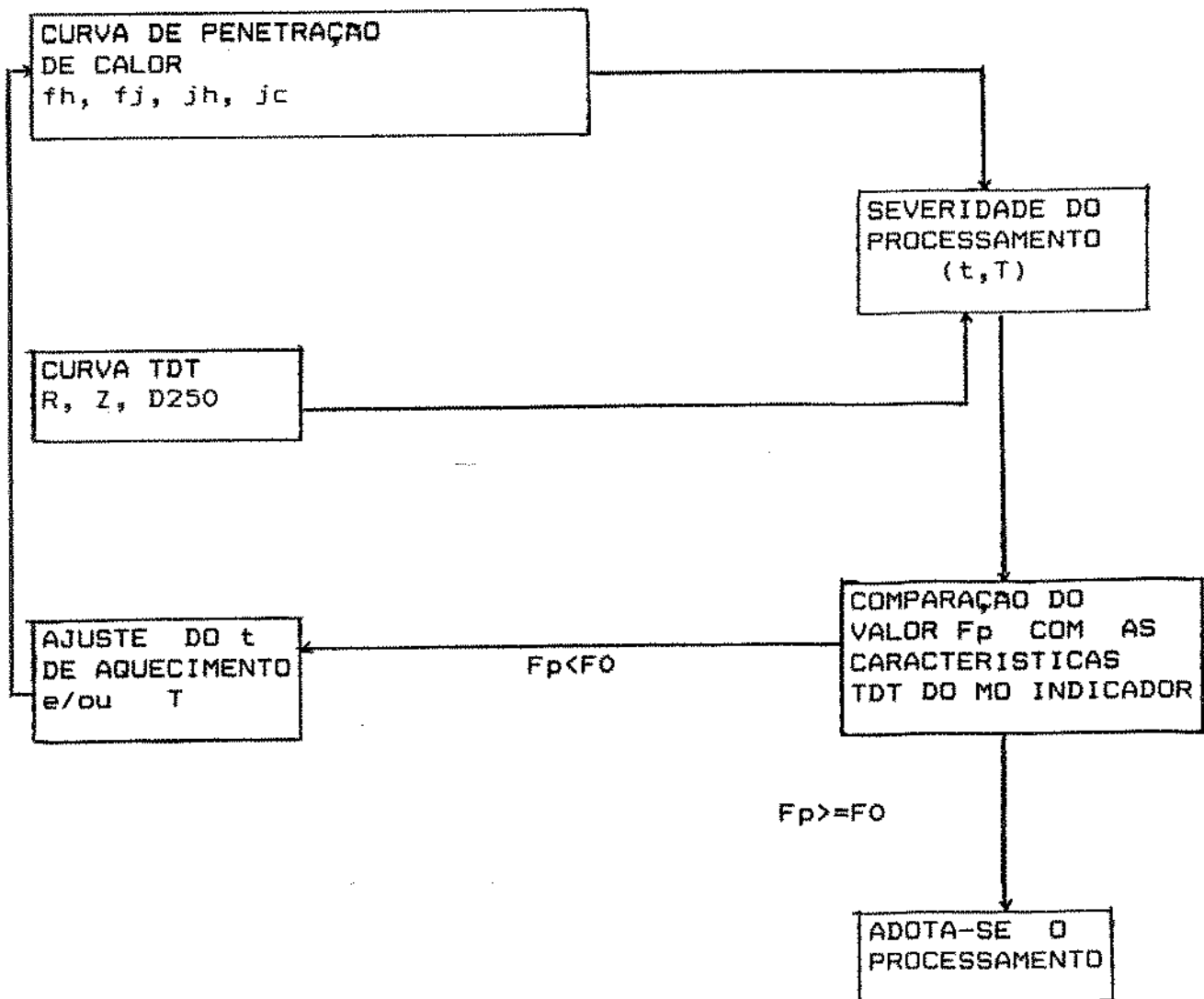
Neste trabalho, visando a elaboração de feijão enlatado, pretendeu-se:

- a) Determinar os parâmetros de esterilização (D, z, F) de modo a garantir a segurança do ponto de vista microbiológico;
- b) Otimizar o processamento térmico deste produto de modo a incrementar a retenção de tiamina (vitamina hidrossolúvel muito usada como indicadora da severidade do processamento térmico) e lisina disponível (aminoácido essencial sensível ao calor); e simultaneamente, otimizar o processamento térmico com relação à textura (fator de qualidade);
- c) Obter um produto final, feijão enlatado, que venha de encontro às necessidades atuais de economia de tempo de preparação em casa, com qualidade nutricional e organoléptica comprovada, e de baixo custo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO TÉRMICO:

A avaliação dos processamentos térmicos, normalmente é feita da seguinte forma (ver significado de cada parâmetro na nomenclatura):



2.1.1. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ESTERILIZAÇÃO:

2.1.1.1. INDICE DE REDUÇÃO DECIMAL(D):

O Índice de Redução Decimal (valor D) é obtido a partir da curva de sobreviventes do fator termodegradável. Curvas de sobreviventes são obtidas graficando o logaritmo da concentração de sobreviventes versus tempos de aquecimento isotérmicos. Estas curvas têm sido largamente usadas para representar a concentração de sobreviventes de microrganismos, nutrientes, fatores de qualidade e outros fatores termicamente vulneráveis durante tratamentos térmicos isotérmicos (STUMBO, 1973; LUND, 1973).

Os métodos mais comuns de medida da resistência térmica das bactérias são, segundo STUMBO (1973):

1. Tempo de Morte Térmica (TDT): Método do tubo (BIGELOW & ESTY, 1920);
2. Tempo de Morte Térmica (TDT): Método da lata (AMERICAN CAN COMPANY, 1943);
3. Método do Tanque (WILLIAMS et al., 1937);
4. Método do Frasco (LEVINE et al., 1927);
5. Método do Termoresistômetro (STUMBO, 1948);
6. Método do Tubo TDT não selado (SCHIMIDT, 1950);
7. Método do Tubo Capilar (STERN & PROCTOR, 1954);

Devido à existência, em alguns casos, de segmentos curvilíneos iniciais, o uso do valor D sozinho não representa de forma precisa toda a curva de sobreviventes. HAYAKAWA et al. (1969), introduziu a constante empírica R , a qual está relacionada com o intercepto de um segmento linear extrapolado.

2.1.1.2. INDICE DE TEMPERATURA Z(z):

Pode ser obtido a partir da curva TDT ou da curva "Fantasma" TDT. Esta última é a mais utilizada (PFLUG, 1982a) e apresenta nas ordenadas os logaritmos de D, e nas abscissas os valores das temperaturas de aquecimento.

Da Curva "Fantasma" TDT tiramos a seguinte relação:

$$D_1/D_2 = 10^{[(T_2-T_1)/z]} \quad (1)$$

2.1.1.3. DETERMINAÇÃO DO VALOR F:

O valor de esterilização de um processo térmico (F_p), é obtido pelo somatório dos efeitos letais ao longo de todo o processo, o que é representado matematicamente pela equação abaixo (STUMBO, 1973):

$$F_p = \int_{t_1}^{t_2} L dt \quad (2)$$

onde L é a letalidade do processo e é calculada por:

$$L = 10^{[(T - T_r)/z]} \quad (3)$$

Geralmente os métodos de cálculo do valor de esterilização são

divididos em dois grandes grupos:

- GRUPO I: O Valor de Esterilização do processo é calculado no ponto crítico, sendo este o ponto mais frio do recipiente.

1. Métodos Gerais: BIGELOW et al. (1920) apud (66), SHULTZ & OLSON (1940) apud (66), PATASHNIK (1953), HAYAKAWA (1968, 1973), SHAPTON & LOVELOCK (1971) apud (66);

2. Métodos de Fórmula: São assim denominados por utilizarem fórmulas matemáticas para definir a relação entre temperatura e tempo de aquecimento e/ou resfriamento. Este grupo se subdivide em métodos baseados em fórmulas empíricas e métodos baseados em fórmulas teóricas.

- Fórmulas empíricas: BALL (1923) apud (66,114,166,174) fez uso de equação hiperbólica para descrever a curva de aquecimento, com $j = 1.41$ e com a porção curvilínea da curva de resfriamento terminando quando $t = 0.141 \frac{f}{c}$; BALL & OLSON (1957) apud (66,188), STUMBO & LONGLEY (1966) utilizaram j variável e $f = \frac{h}{c}$; PFLUG (1968; HAYAKAWA (1970) empregou j e t variável, f diferente de f ; HAYAKAWA (1971) desenvolveu fórmulas para determinar f , f , j , j ; GRIFFIN, Jr. et al. (1971); STUMBO (1973) usou j variável e f igual a f e curvas de história da temperatura a partir de equações teóricas de condução do calor para alimentos aquecidos em recipientes cilíndricos.

-Fórmulas teóricas: Fazem parte deste grupo o método de GILLESPIE (1953) apud (66), que se aplica a temperatura da autoclave variável; HAYAKAWA & BALL (1971); FLAMBERT & DELTOUR (1972) apud (66) que desenvolveram um método para temperatura da autoclave e

da água de resfriamento constantes, e uma tabela de valores paramétricos para estimativa do processo; e o de VINTERS et al. (1975).

- GRUPO II: Calcula o Valor de Esterilização Médio da Massa. Permite o cálculo da retenção de nutrientes.

Dentre os vários métodos deste grupo temos: GILLESPIE (1951) apud (66), STUMBO (1953), BALL & OLSON (1957) apud (66), TEIXEIRA et al. (1969, 1975b), HAYAKAWA (1969), MANSON et al. (1970, 1974) apud (66), JEN et al. (1971), FLAMBERT & DELTOUR (1972) apud (66) e STEELE & BOARD (1979). Um dos métodos mais utilizados deste grupo é o de JEN et al. (1971), o qual se baseia na integração do efeito letal através de todo o volume do recipiente, levando em consideração os conceitos de regiões iso-j e iso-F. Este método traz tabelas para valores de Z= 44 e 46 F, que é a faixa na qual se encontra a maior parte dos nutrientes.

Dos métodos computacionais, o de HAYAKAWA (1977) é um dos mais versáteis, pois inclui procedimentos tanto do grupo I como do II, e é aplicável à curva de aquecimento com nenhum ou até dois pontos de quebra na sua porção linear.

2.2. DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA:

Para minimizar a perda ou destruição de um componente do alimento ou de fatores de qualidade tais como "flavor" ou cor, durante o processamento ou estocagem, modelos cinéticos que descrevem taxa de destruição e sua dependência de fatores, tais como temperatu-

ra, precisam ser determinados. O objetivo inicial dos estudos de cinética é desenvolver um modelo matemático para descrever a velocidade da reação de degradação em função de variáveis experimentais. Outras razões para determinação de tais modelos cinéticos, geralmente, caem em 3 categorias:

1. Melhoramento do produto - para minimizar a perda de um fator de qualidade em um processo, como foi feito por TEIXEIRA (1969) e LUND (1975);

2. Desenvolvimento de um novo produto - para identificar oportunidades para desenvolvimento de novos produtos via desenho de novos processamentos e/ou métodos de embalagem (ex: processamento asséptico, bolsas esterilizáveis);

3. Teste de vida de prateleira - para predizer a vida de prateleira durante o armazenamento. Com este objetivo existe uma série de trabalhos, como os citados por LENZ & LUND (1980): SINGH & HELDMAN, 1976; SINGH et al., 1975; QUAST et al., 1972; QUAST & KAREL, 1972, 1973; LEE et al., 1977; WANNINGER, 1972.

O maior problema relativo à determinação da cinética de destruição, é a necessidade de se realizar uma bateria de experimentos onde apenas uma variável é mudada com o tempo (por exemplo: Temperatura, pH, teor de umidade), usualmente abrangendo um grande intervalo (SAGUY et al., 1978; LENZ & LUND, 1980).

Para a determinação do modelo cinético, dois procedimentos podem ser usados - um em estado estacionário e outro em estado não-

estacionário:

a-PROCEDIMENTOS EM ESTADO ESTACIONARIO:

Normalmente são utilizadas latas TDT (006 x 208) ou tubos (7 mm de diâmetro x 18 cm de comprimento). Com estes recipientes, todo o produto é mantido a uma temperatura constante, ou seja, em estado estacionário, durante o processamento, o que simplifica a análise dos dados finais.

A cada combinação tempo x temperatura, um número suficiente de recipientes são processados para prover um tamanho de amostra adequado para análise. Depois do processamento, a amostra de cada combinação é analisada para determinar a concentração do fator desejado. Os dados da concentração deste fator, sem sofrer processamento, juntamente com sua concentração após o processamento, podem então ser analisados.

Geralmente os dados a cada temperatura são comparados com um modelo cinético de ordem zero, ou de primeira ou segunda ordem; quando os dados da reação de degradação se ajustam suficientemente ao modelo, uma constante de velocidade pode ser calculada para aquela temperatura de processamento.

Para muitos componentes alimentares, um modelo cinético de primeira ordem descreve adequadamente a destruição (STUMBO, 1973). FELICIOTTI & ESSELEN (1957) encontraram que a cinética de destruição térmica da tiamina era de primeira ordem, o que foi

confirmado por outros autores (MULLEY et al., 1975 a,b). Segundo QUAST & SILVA (1977b), RAO & LUND (1986), além de outros, a cinética do amolecimento dos grãos devido à aplicação do calor também é de primeira ordem.

É importante enfatizar-se o fato de que este procedimento fornece um modelo que descreve a cinética da reação e que não deve ser interpretado como o mecanismo real da reação (LENZ & LUND, 1980).

Quando as constantes de velocidade forem calculadas para cada temperatura, elas são geralmente utilizadas na equação de Arrhenius para calcular-se a Energia de Ativação (E_a) para a reação.

- MODELO DE ARRHENIUS:

A influência da temperatura na velocidade da reação tem sido derivada empiricamente, bem como através da termodinâmica, mecanismos estatísticos e outros meios. Basicamente, o logaritmo da constante da velocidade de degradação é proporcional ao inverso da temperatura absoluta:

$$k = k_0 \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad (4)$$

onde k = constante de velocidade da reação (1/min)

k_0 = Fator de Frequência

R = Constante dos Gases (1,987 cal/ K.mol)

E_a = Energia de Ativação (cal/mol)

T = Temperatura absoluta (K)

A equação de Arrhenius indica que se graficarmos $\log k \times (1/T)$ obter-se-á uma linha reta, cujo coeficiente angular é igual a

razão entre a Energia de Ativação e a Constante dos Gases Perfeitos. Portanto, pelo estudo da cinética da reação e medindo-se k a duas ou três temperaturas altas, pode-se extrapolar com uma linha reta a temperaturas menores e predizer a velocidade da reação em uma temperatura mais baixa desejada, o que economiza consideravelmente o tempo gasto com experimentos. Os erros resultantes deste tipo de extrapolação se devem basicamente à heterogeneidade da amostra e à existência de substâncias interferentes na análise. O erro na precisão analítica para medição de nutrientes ou na avaliação da qualidade sensorial é usualmente maior do que 5%. BENSON (1960) apud (88) mostra que é conveniente acompanhar a reação por um tempo extenso para se reduzir significativamente o erro máximo na constante da velocidade. Em muitos casos isto seria impossível tanto pela perda de qualidade do produto como pelo longo tempo exigido.

Na tabela 1, apresentamos energias de ativação típicas de alguns tipos de reações.

TABELA 1. — ENERGIAS DE ATIVAÇÃO TÍPICAS.

| TIPO DE REAÇÃO | ENERGIA DE ATIVAÇÃO (kcal/mol) |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| * controle da difusão | 0 - 8 |
| * reação enzimática | 10 - 30 |
| * hidrólise | 15 |
| * oxidação lipídica | 10 - 25 |
| ** cor, textura, "flavor" | 10 - 30 |
| ** vitaminas | 20 - 30 |
| * escurecimento não-enzimático | 25 - 50 |
| ** destruição de enzimas | 12 - 100 |
| * destruição de cel. vegetativas | 50 - 150 |
| ** esporos | 53 - 83 |
| * desnaturação proteica | 80 - 120 |

* De LABUZA (1972) apud (161)
 ** De LUND (1977)

E recomendado o uso da Equação de Arrhenius para Energia de Ativação menor que 30 kcal/mol ou Z maior que 22 C (OHLSSON, 1980a).

HILL & GRIEGER-BLOCK (1980) notaram um erro adicional no valor de k como resultado da escolha da ordem da reação. Contudo, para até 50% das perdas do componente termodegradável (LABUZA, 1979 apud (72)), o erro em k é menor que $\pm 5\%$, uma vez que a diferença estatística calculada entre a primeira e segunda ordem é pequena. Se ambos os erros forem considerados, o erro na Energia de Ativação calculada para reações de degradação de alimentos será maior do que $\pm 25\%$ usando os métodos de GRIEGER-BLOCK (1980).

- OUTROS MODELOS:

Outras funções além da relação de Arrhenius têm sido sugeridas ocasionalmente. KWOLEK e BOOKWALTER (1971) apud (161) consideraram reação de zero ordem geralmente para alimentos congelados:

$$y^* = y_0^* + f(T).t \quad (5)$$

onde: y^* = índice de qualidade (ex: conteúdo de nutrientes)

y_0^* = índice de qualidade num tempo zero

t = tempo

T = temperatura

Os últimos autores acima mencionados consideraram, dentre outras,

as seguintes formas de dependência da temperatura:

Linear: $f(T) = a + b.t$ (5)

Exponencial: $f(T) = a.T^b$ (6)

Hiperbolico: $f(T) = a / b-T$ (7) onde a, b são constantes

A constante de velocidade pode ser obtida a partir do coeficiente angular obtido por intermédio da transformação linear apropriada.

Além da determinação matemática das relações funcionais, podem-se usar técnicas de ajuste.

Há fundamentalmente dois tipos de modelagem: física e estatística. A modelagem física constrói representações do fenômeno através da construção de modelos simples, baseados em características físicas; em geral, usando equações diferenciais. Isso leva a expressões elaboradas, que, muitas vezes, são tomadas como verdadeiras. A modelagem estatística trabalha com modelos matemáticos simples (como polinômios de graus pequenos), que são ajustados a dados obtidos experimentalmente. Tais funções não podem, em geral, representar os fenômenos em sua extensão total; as representações são restritas a campos limitados. Por outro lado, são muito simples de se aplicar e têm-se revelado úteis em muitas situações práticas.

b-PROCEDIMENTOS EM ESTADO NAO-ESTACIONARIO:

Neste tipo de procedimento, qualquer recipiente pode ser usado para determinação dos parâmetros estatísticos, inclusive aqueles

normalmente utilizados no processamento. Como no procedimento em estado estacionário, os dados "crus" (sem tratamento matemático) consistem na concentração de um componente desejado versus a concentração deste componente após o processamento (combinação $t \times T$). Contudo o cálculo do modelo cinético (constante de velocidade $\times T$) é mais complexo do que nos procedimentos em estado estacionário. Com ajuda de um método de predição de retenção média como o Método da Letalidade - Número de Fourier, a cinética pode ser calculada por tentativa e erro (LENZ, 1977). HAYAKAWA et al. (1969) descreveram um método usando um aquecimento programado de amostras.

-ESCOLHA DO PROCEDIMENTO A SER USADO;

A escolha de qual procedimento usar (estado estacionário ou não-estacionário) depende em algum grau da disponibilidade de equipamento e de métodos viáveis de predição da retenção média.

Outro fator é a meia-vida do componente com relação aos atrasos ("lags") térmicos experimentados dentro do recipiente, entendendo-se por meia-vida o tempo para reduzir em 50% a concentração inicial do componente em questão. A meia-vida ($t_{1/2}$), supondo-se uma degradação exponencial, é calculada por:

$$t_{1/2} = 0.693/k \quad (8) \quad (\text{FELICIOTTI \& ESSELEN, 1956})$$

Se a meia-vida for relativamente pequena (20 minutos ou menos), então uma destruição significativa poderia ocorrer durante o

"lag", e o modelo cinético não refletiria precisamente a situação da concentração inicial real do componente. Nestas condições o procedimento em estado não-estacionário é recomendado. Por outro lado, se a meia-vida é longa (da ordem de 200min. ou mais), ocorre apenas uma pequena destruição térmica durante a fase de aquecimento e resfriamento nas latas ou tubos TDT. Com meia-vida muito grande (>1000min), a destruição durante o "lag" térmico em recipientes grandes (latas 202 x 314) é muito pequena. Neste caso, o método em estado estacionário deve ser usado devido à facilidade na análise de dados.

Deve observar-se que o método em estado não-estacionário é mais preciso se o Número de Fourier for 0,2 ou maior (LENZ, 1977a). Se a meia-vida do componente é pequena, é desejável usar um tempo de processamento que resulte em um Número de Fourier menor quando se utilizam recipientes padrões (latas 202 x 314 ou 303 x 406). Contudo o procedimento não-estacionário é aplicável a qualquer recipiente, mesmo latas TDT. Com latas TDT, meia-vida abaixo de 15 minutos podem ser medidas.

-ESCOLHA DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS:

1) TEMPERATURA: Para considerações estatísticas, o intervalo de temperatura de aquecimento deve ser tão largo quanto possível, segundo GUTTMAN et al. (1971) apud (94). LENZ & LUND (1980) relatam que 5 a 6 temperaturas de aquecimento são a melhor escolha dentro do intervalo desejado (espaçamento de temperatura de $z/2$ unidades);

2) TEMPOS: Uma vez que as temperaturas de aquecimento tenham sido escolhidas, os tempos de aquecimento a estas temperaturas precisam ser decididos. ROSEVEARE (1931) apud (94) sugere o uso de tempos de aquecimento de aproximadamente 1 a 3 meias-vidas. Ocasionalmente, o método de análise não é suficiente para medir concentrações tão baixas quanto o necessário; nestes casos, o maior tempo de aquecimento possível deve ser usado. Os tempos de aquecimento também devem ser espaçados de modo que o intervalo de confiança para certas determinações não seja ultrapassado. LENZ & LUND (1977b) descreveram que 95% do intervalo de confiança de $\pm 10-15\%$ para retenção média são comuns para constituintes de alimentos. Assim, o espaçamento dos tempos de aquecimento de uma meia-vida pode ser usado, embora um menor espaçamento também seja permitido.

3) NUMEROS DE TEMPOS DE AQUECIMENTO: Em cada temperatura, duplicatas ou triplicatas da constante de velocidade são desejáveis. Isto significa que apenas 2 ou 3 tempos de aquecimento por temperatura são necessários.

Alguns experimentos preliminares podem ser usados para estimativa destas meias-vidas, ou então, pode-se pesquisar na literatura existente.

- MANIPULAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS:

Usualmente, a determinação da expressão da velocidade da reação é feita em duas etapas. Na primeira, determina-se a dependência da velocidade, em função da concentração a uma temperatura fixa. A

segunda avalia a dependência da constante da velocidade da reação em relação à temperatura.

As várias técnicas usadas para determinar as funções da velocidade da reação podem ser divididas em duas classes (HILL & GRIEGER-BLOCK, 1980):

1. Métodos diferenciais: São baseados na diferencial dos dados experimentais de concentração versus tempo para obter a velocidade real da reação. Nestas aproximações usam-se os dados para se obter uma relação funcional direta entre a velocidade de reação e as concentrações das várias espécies na mistura reativa.

2. Métodos Integrais: Baseiam-se na integração da expressão da velocidade da reação. Nestas aproximações, usam-se os dados na forma generalizada de concentração versus tempo.

Também é possível desenvolver-se técnicas de análise de dados baseadas na simplificação da expressão da constante da velocidade. Nestas aproximações, usa-se um excesso de um ou mais reagentes ou razões estequiométricas de reagentes para permitir uma avaliação parcial da forma da expressão da velocidade, podendo ser usada em conjunto tanto com métodos diferenciais como com os integrais para análise dos dados experimentais.

2.3. OTIMIZAÇÃO:

Processos térmicos são calculados para reduzir a atividade de materiais biológicos indesejáveis (microrganismos e enzimas) contidos no alimento. Contudo, paralelamente, há uma destruição de nutrientes essenciais. Como o processo térmico aumenta o tempo de vida de prateleira do alimento, para garantir sua capacidade nutricional, se faz necessário uma maximização da retenção de nutrientes.

Embora não exista um método geral para descobrir qual é a melhor ~~alternativa para todos os problemas~~ de otimização da indústria de alimentos, há algumas aproximações. Os problemas de otimização são divididos em contínuos e discretos. Problemas discretos normalmente têm variáveis assumindo um número finito de valores, sendo que cada uma assume exatamente um valor na solução ótima. Em uma otimização contínua, os valores ótimos das variáveis são funções de alguns parâmetros, e a "solução" do problema requer a especificação desta função sobre o intervalo do parâmetro, que usualmente é um segmento linear ou outro contínuo. No processamento térmico que utiliza autoclave, o controle da temperatura da autoclave com o tempo (variável de controle) é um problema contínuo.

Os problemas de otimização contínua frequentemente envolvem métodos numéricos para solucioná-los. No caso citado anteriormente, não é conhecida uma equação formal para distribuição da temperatura, o que implica em uma avaliação

numérica. Isto é feito pela "discretização" do volume do recipiente e do intervalo de tempo, bem como transformando as equações diferenciais e integrais em equações de diferenças. Em determinadas situações, tal procedimento permite que se apliquem técnicas de otimização discreta à versão discretizada do problema.

Algumas aproximações diretas para encontrar a melhor função de controle, como no problema da autoclave, são possíveis. Quando o intervalo de tempo é dividido em sub-intervalos, cada sub-intervalo pode ser considerado um "estágio". Este método foi desenvolvido por BELLMAN (1957) e BELLMAN & DREYFUS (1962) apud (130) e chamado de Programação dinâmica. Uma aproximação direta que não requer necessariamente uma discretização do tempo de processo é conhecido como Simulação. Tanto a Simulação como a Programação Dinâmica têm limitantes. Para a programação dinâmica pode ser muito difícil desenvolver a relação de recorrência necessária, e para a simulação não há garantias de que a solução ótima já tenha sido encontrada quando a simulação for interrompida. Logo, ambas as aproximações podem ser usadas com vantagens sob condições propícias.

Uma aproximação menos direta, mas bastante promissora é o Método Generalizado do Multiplicador de Lagrange desenvolvido por EVERETTE (1963) apud (130). O principal resultado para problemas contínuos é conhecido como Princípio do Máximo de Pontryagin. Para ambas aproximações, uma nova função objetivo é formada da função objetivo original e das restrições pela adição de algumas

variáveis novas ao problema (No caso contínuo, novas funções são acrescentadas as originais). A vantagem reside no fato de que a função objetivo é otimizada sem restrições, entendendo-se por função objetivo a medida do desempenho da função que permite a comparação das alternativas viáveis entre si. Se o problema for discretizado, a aproximação do Multiplicador de Lagrange também pode ser usada como uma aproximação do problema original. Uma alternativa é formar uma nova função objetiva do problema contínuo original. Esta função é chamada de Hamiltoniana e tem muitas aplicações (NORBACK, 1980).

O maior problema de otimização de processos térmicos está nos alimentos que se aquecem por condução, devido ao fato de que cada ponto da seção transversal do recipiente ou do particulado, recebe um processo térmico diferente e estes históricos térmicos podem ou não ser equivalentes na destruição de microrganismos e nutrientes. O ponto de menor letalidade depende da geometria do recipiente e das condições de contorno.

TEIXEIRA et al. (1969), usando a técnica de simulação, desenvolveram um método computacional para determinação da letalidade bacteriológica e retenção de nutrientes em alimentos condutivos. Por meio desta técnica, uma combinação ótima da temperatura da retorta e tempo de processamento que produzisse a maior retenção de tiamina, mantendo-se a letalidade requerida para um dado produto, foi encontrada. A técnica computacional utilizada fez uso da forma de diferenças finitas da equação diferencial bidimensional, em estado não estacionário, da

condução de calor em cilindro finito.

Para obter a otimização, foram determinadas as combinações $t \times T$ que dessem o mesmo efeito letal. A retenção de tiamina, em purê de vagem, associada a cada um destes processos equivalentes, foi calculada. A curva resultante exibiu uma retenção ótima à temperatura de retorta de 248 F (120 C), com um tempo de processo de 90 minutos. Estudos adicionais indicaram que um aumento na taxa de degradação térmica do nutriente, Z , mudaram o processo ótimo para um com maior temperatura com tempo menor. Contudo, para um valor fixo de Z , um aumento do tempo de redução decimal do nutriente, D , aumentou o nível de retenção global sem afetar o processo que seria o ótimo. Uma significativa limitação do método é o fato deste programa só poder ser aplicado a alimentos de condutividade térmica conhecida.

Um segundo trabalho de TEIXEIRA et al. (1975a) usou o mesmo modelo anterior para estudar os efeitos das várias geometrias de recipientes, com igual volume, no nível de retenção da tiamina. Trabalharam tanto com temperaturas constantes da retorta, como com perfis de temperatura variáveis, mantendo-se a mesma letalidade para todos os processos.

Verificaram-se que os perfis que produziram um maior nível de retenção de tiamina pareciam favorecer uma configuração geral na qual a temperatura da superfície gradualmente aumentava de um valor mínimo para um limite máximo aproximadamente no meio do tempo de processo, seguido de um decaimento gradual até o ponto

onde o resfriamento deveria começar, como no caso das funções de rampa linear. Os resultados mostraram que a retenção máxima de tiamina observada foi apenas 2% maior do que com o procedimento padrão (tempo de processo necessário para uma redução de 5 ciclos-logaritmos nos esporos de B. stearothermophilus em lata número 2, a uma temperatura constante da superfície de 121 C). Isto não foi considerado significativo, uma vez que todos os desvios experimentais poderiam chegar até 5%. Em relação à geometria do recipiente, para volumes iguais, a retenção mais baixa, observada por TEIXEIRA et al. (1975a), foi a correspondente a razão altura/diâmetro da lata igual a 1.

MENDEZ et al. (1979) utilizaram o modelo matemático por eles desenvolvido (MENDEZ et al., 1977), para alimentos que se aquecem por condução, com o objetivo de elevar ao máximo a retenção de nutrientes, em processos com grau de esterilização equivalentes. Usaram, com este propósito, um purê de vagem em latas 307x409 com valores de esterilização equivalentes ao C. botulinum, determinando, mediante o uso deste modelo, a retenção de tiamina correspondente a cada processo (tempo x temperatura).

THIJSSSEN, KERKOF & LIEFKENS (1978) apresentaram um método rápido para cálculo das condições de esterilização que resultou numa retenção máxima de nutrientes. Este método foi implementado por THIJSSSEN E KOCHEN (1980), tendo sua aplicação ampliada para temperaturas variáveis do meio de aquecimento e resfriamento através da conversão da temperatura variável, em um grupo de

relações tempo x temperatura. Através de simulação, em computador, do processo de esterilização, a temperatura variável de aquecimento foi convertida em uma temperatura constante e em um aumento na temperatura inicial do produto, resultando em um mesmo efeito letal. Da mesma forma, a temperatura variável de resfriamento foi convertida em uma temperatura constante de resfriamento e em um tempo adicional de aquecimento à temperatura constante da autoclave com o mesmo efeito letal obtido no processo de resfriamento real. O método foi baseado nas equações analíticas do histórico de distribuição de temperatura no recipiente, na relação entre as reduções de concentração dos componentes termodegradáveis do alimento (microrganismos, nutrientes e fatores sensoriais), e nos parâmetros cinéticos das reações que causam tais reduções.

THIJSSSEN & KOCKEN (1980) assumiram que:

(I) a destruição térmica de microrganismos obedece a uma cinética de primeira ordem:

$$\frac{dC_i}{dt} = -k_i \times C_i \quad (10)$$

(II) a dependência de k_i em relação a temperatura (T) para inativação de enzimas e microrganismos segue a seguinte relação:

$$k_i = k_{i,T} \exp\left[\frac{a_i}{T - T_o}\right] \quad (11)$$

(III) Para reações químicas o efeito da temperatura é descrito

pela equação de Arrhenius.

Da equação de Arrhenius e da equação (11) a relação entre a energia de ativação E (coeficiente de temperatura na equação de Arrhenius) e a_i pôde ser determinada, sendo R a Constante dos Gases Perfeitos:

$$E = a_i T T_c R \quad (12)$$

Por definição:

$$D_i = \frac{2,303}{k_i} \quad (s) \quad (13)$$

e

$$z_i = \frac{2,303}{a_i} \quad (C) \quad (14)$$

Pela substituição de k na equação (10) pela equação (11) e integrando em todo o volume do recipiente e temperatura do processo T , a redução da concentração média dos componentes termolábeis, sobre o volume total V do recipiente teve condições de ser obtida:

$$\frac{C_{i,t}}{C_{i,0}} = \frac{1}{V} \int_0^V \exp[-k_i T_c \int_0^t \exp[a_i(T-T_c)] dt] dv \quad (15)$$

Na equação (15) $C_{i,t}$ é a concentração média do microrganismo ou nutriente, depois do tempo t . Se a relação tempo - temperatura for conhecida com uma função da localização no recipiente, a

equação (15) pode ser resolvida numericamente.

Para uma temperatura inicial homogênea do produto T_0 , uma temperatura constante do meio de aquecimento T_1 e uma temperatura constante do meio de resfriamento T_c , a relação tempo-temperatura em qualquer local do recipiente é função de T_0 , do Número de Biot, e do tempo de aquecimento t à temperatura do meio T_1 . THIJSSSEN, KERKOF & LIEFIKENS (1978) sugeriram que para estas condições de temperatura constante do meio de aquecimento e resfriamento, a redução dos componentes termolábeis é uma função de apenas 5 grupos adimensionais.

$$\ln \frac{C_{i,0}}{C_{i,t}} = f(Foh, N_{i,1}, N_{i,2}, B, Bi) \quad (16)$$

onde:

$$Foh = \frac{D \times t \times h}{R_s^2} \quad (17)$$

$$N_{i,1} = \frac{R_s^2 \times k_{i,rc}}{D} \quad (18)$$

$$N_{i,2} = a_i \times (T_h - T_c) \quad (19)$$

$$B = \frac{T_0 - T_c}{T_h - T_c} \quad (20)$$

$$Bi = \frac{R_s \times \alpha}{k} \quad (21)$$

A relação entre o raio característico R_s do recipiente e as dimensões do recipiente foram determinados por THIJSSSEN et al.

(1978) para esferas, cilindros e corpos retangulares. No caso de latas (cilindro de diâmetro d e comprimento l) tem-se:

$$\frac{l}{2R_s} = \frac{2.80}{d} + \frac{1.20}{l} \quad (22)$$

Foram traçados gráficos das relações calculadas numericamente:

(a) entre $N_{i,2}$ e Y_i , tendo a redução do componente termolábil como parâmetro, e como restrições: Temperatura inicial do produto igual à temperatura da água de resfriamento, $Bi = \infty$, $\beta = 0$ e $Foh = 0,5$. O valor Y_i é dado pela expressão:

$$Y_i = \ln \frac{[C_{i,t}/C_{i,0}]}{[Foh \times N_{i,t}]} \quad (23)$$

Foram encontradas fórmulas matemáticas para fazer a correção de casos que fogem às restrições.

(b) entre $(N_{i,2} - Y_i) / (N_{i,2} - Y_i)_{Foh=0,5}$ e Foh com a redução como parâmetro.

Para uma temperatura constante do meio de aquecimento com o tempo, concluíram que a perda de qualidade é quase mínima para um determinado valor de Fourier do tempo de aquecimento. Este valor de Fourier ótimo é uma função apenas do Número de Biot e da relação entre a temperatura inicial do produto, temperatura da água de resfriamento e temperatura da retorta. Para um valor infinito do Biot e para uma temperatura da água de resfriamento

igual à temperatura inicial do produto, o valor do Fourier ótimo é de aproximadamente 0,5.

O método é válido para $Bi > 10$, temperatura inicial do produto igual ou maior que a temperatura do meio de resfriamento e para geometrias esféricas, cilíndricas e retangulares dos recipientes. O método não requer interpolações tediosas de tabelas, embora necessite do valor da difusividade térmica do produto.

O Princípio do Máximo de Pontryagin foi usado por SAGUY E KAREL (1979) com o mesmo objetivo dos trabalhos anteriores. O perfil de temperatura da autoclave determinado por este procedimento aumenta a retenção da tiamina em cerca de 2% em relação aos outros métodos. Este processo de otimização pode ser aplicável a outros casos em que a retenção de nutrientes ou outras características necessitem ser incrementadas.

OHLSSON (1980c) determinou as temperaturas de esterilização ótimas para recipientes delgados. Estas temperaturas foram aquelas que resultaram em um valor mínimo de Q . O valor Q , ou unidade de cozimento, é um termo simples, proposto por MANSFIELD em 1962, para descrever as mudanças nas propriedades sensoriais e nutricionais de alimentos termoprocessados. Tem como base a média de valores conhecidos de degradação da tiamina, clorofila e ácido ascórbico e é calculado da mesma forma que F_0 , só que a temperatura de referência adotada neste caso é 100C:

$$Q = 10 \int_{0}^{t} \frac{dt}{(T-100)^Z} \quad (24)$$

Os valores de \bar{C} na superfície são de interesse quando aparência e odor estão sendo avaliados, e os valores de \bar{C} no volume médio são importantes para avaliação de sabor, consistência e retenção de nutrientes. O método básico de cálculo foi uma maneira simplificada (unidimensional), do método usado por TEIXEIRA et al. (1969,1975a,b), usando uma aproximação por diferenças finitas.

No caso da retenção da tiamina, OHLSSON (1980b) verificou um aumento nesta retenção, quanto maior a temperatura e menor a espessura do recipiente, mas nenhuma zona de temperatura ótima pôde ser definida.

HILDENBRAND (1980) dividiu o problema da otimização do controle da temperatura em duas partes separadas: engenharia do processo e uma problema de otimização da engenharia de controle. A primeira parte lida com a variação de temperatura em um determinado volume e a segunda, com o controle da temperatura da parede do recipiente de tal forma que a temperatura real de cada elemento de volume dentro da lata, possa se ajustar a uma curva ótima. O resultado global do problema é um subótimo.

NADKARN & HATTON (1985) utilizaram o Princípio do Mínimo a modelos de parâmetros distribuídos para determinar o tipo de controle para otimizar a retenção de nutrientes para uma dada redução na concentração de microrganismos. Verificaram que o controle Bang-Bang da temperatura da autoclave é a estratégia ótima a ser adotada, visto que permite mudanças nas taxas de aquecimento e

resfriamento tão rápido quanto as restrições do processo permitem. Deve haver apenas um ciclo de aquecimento e resfriamento durante o processo de esterilização, e não uma série de degraus, conclusão esta que contraria outros autores (TEIXEIRA et al., 1975).

AISHIMA & NAKAI (1986) usaram o mapeamento de centróides durante a aplicação do método Simplex, substituindo o pior vértice dentro do simplex, pelo vértice do centróide, um após o outro.

Atualmente, um dos métodos mais empregados é o MSR. A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é um procedimento estatístico que usa dados quantitativos a partir de desenhos experimentais adequados para determinar, e simultaneamente resolver, equações multivariadas. Estas equações podem ser graficamente representadas como superfícies de respostas as quais podem ser usadas de três formas: (1) Para descrever como as variáveis teste afetam a resposta e possibilitar a determinação de um valor ótimo; (2) Para determinar as inter-relações existentes entre as variáveis teste; e (3) Descrever o efeito combinado de todas as variáveis teste na resposta. Basicamente, MSR é um processo dividido em quatro etapas. Primeiro, dois ou três fatores críticos que são os mais importantes para o produto ou processo em questão são identificados. Segundo, o intervalo de trabalho dos fatores que determinarão as amostras a serem testadas é definido. Terceiro, são especificadas as amostras para teste, através do desenho experimental e posteriormente são coletadas.

Quarto, os dados destes experimentos são analisados pelo MSR e então interpretados.

A equação genérica para representação das superfícies de resposta é a seguinte:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \epsilon_i^* \quad (25)$$

onde: y= Variável dependente. Melhor resposta do modelo

$f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ = Função resposta de x_1, x_2, \dots, x_n que são as variáveis independentes.

ϵ_i^* = Erro aleatório

Embora a forma da função resposta f seja sempre desconhecida, a experiência mostra que ela geralmente pode ser aproximada por funções lineares ou quadráticas adequadas.

Segundo THOMPSON (1982) existem diversas equações matemáticas para representação das superfícies de resposta:

- MODELO DE REGRESSÃO LINEAR (PRIMEIRA ORDEM):

$$Y = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 + \dots + B_n X_n + \epsilon_i^* \quad (26)$$

- MODELO DE SEGUNDA ORDEM:

$$Y = B_0 + B_1 X_1 + \dots + B_n X_n + B_{11} X_1^2 + \dots + B_{nn} X_n^2 + B_{12} X_1 X_2 + \dots + B_{n-1,n} X_{n-1} X_n + \epsilon_i^* \quad (27)$$

onde: y= Função resposta.

B_0 = Constante de intercessão. Sua estimativa é b_0 ;
 B_i = Efeito linear de x_i , $i=1, \dots, n$. Sua estimativa é b_i ;
 B_{ii} = Efeito quadrático de x_i , $i=1, \dots, n$. Sua estimativa é b_{ii} ;
 B_{ij} = Efeito da interação de x_i e x_j , com $i < j$; $i=1, \dots, n-1$ e $j=i+1, \dots, n$. Sua estimativa é b_{ij} ;
 ϵ_i = Erros experimentais e devido à falta de ajuste do modelo estimado.

Outras funções utilizadas (THOMPSON, 1982):

- FUNÇÕES DE POTENCIA:

$$E(y) = B_0 + \sum B_i x_i^{r_i} \quad (28)$$

$$E(y) = B_0 + \sum B_i (x_i - x_{0,i})^{r_i} \quad (29)$$

onde r_i é o expoente, o qual deve ser selecionado antes de que os outros parâmetros possam ser estimados por regressão linear.

- RELAÇÕES EXPONENCIAIS:

$$E[\log(y)] = B_0 + \sum B_i x_i \quad (30)$$

$$E(y) = B_0 [1 - \exp(-B_i x_i)] \quad (31)$$

$$E(y) = B_0 + \sum B_i x_i + \sum B_{ij} x_i x_j \quad (32)$$

Para FLOROS & CHINNAN (1988) polinômios de segundo grau têm sido usados extensamente em alimentos e outras áreas de pesquisa para descrever sistemas biológicos por muitas razões: Eles geram uma

relação curvilínea simples entre um grande número de variáveis; possuem um ótimo claramente definido, e utilizam algoritmos computacionais simples (uso do método dos mínimos quadrados) para estimativa dos coeficientes. Segundo THOMPSON(1982) modelos de primeira ordem para Superfícies de Resposta raramente representam adequadamente fenômenos biológicos. Contudo, estes modelos são de grande ajuda na identificação das variáveis mais significativas e em alguns casos quando usados com transformações de variáveis. Ainda de acordo com o mesmo autor, algumas desvantagens no uso de polinômios de segundo grau seriam: Impossibilidade de extrapolação do intervalo de valores das variáveis independentes usados na estimativa dos parâmetros; polinômios de segundo grau são simétricos em torno do ótimo, o que restringe a capacidade destes polinômios de ajustar respostas não simétricas; não incluem uma forma que possa assintoticamente se aproximar de um nível de resposta constante, o que é observado frequentemente em dados biológicos e agrícolas.

Existem vários trabalhos que fazem uso do MSR. ABDELHAQ & LABUZA (1987) determinaram as condições ótimas de secagem do damasco; MOTYCKA et al. (1984) otimizaram as variáveis de processamento para aumentar o rendimento do cozimento do presunto; HENSELMAN et al. (1974) otimizaram as propriedades físicas e sensoriais do pão, visando o desenvolvimento de um pão com alto teor de proteína; MUDAHAR et al. (1989) estudaram o efeito do tempo e temperatura na desidratação de cenoura em secador de leite fluidizado, e a influência da concentração de biopolímero e tempo de branqueamento nos atributos de qualidade da cenoura desidratada.

HENIKA(1972) comparou o MSR com o método convencional de variação de um fator de cada vez para encontrar o ótimo, e optou pelas inúmeras vantagens do primeiro.

2.3.1. DESENHO EXPERIMENTAL

Podem ser utilizados desenhos experimentais fatoriais conjuntamente com o MSR. Os níveis das variáveis independentes são codificados para o desenho experimental. O ponto central de cada nível é codificado como zero. O maior e o menor níveis de interesse para cada variável independente são codificados como mais ou menos um, respectivamente, para desenhos de três níveis. Para desenhos com mais de três níveis, atribuem-se códigos máximos e mínimos para o maior e o menor nível de interesse, respectivamente. Transformações lineares podem facilmente ser escritas para conversão dos valores reais e vice-versa. O uso de níveis codificados traz muitas vantagens. Desenhos experimentais podem ser escritos sem conhecimento do intervalo de interesse para cada variável independente. A magnitude dos coeficientes de regressão podem ser diretamente comparados porque o intervalo para cada variável é idêntico. Padrões de resposta são também melhor estimados quando todas as variáveis independentes têm os mesmos valores centrais e um intervalo similar (THOMPSON,1982).

A utilização de desenhos fatoriais 3^n , onde 3 é o número de níveis e n é o número de variáveis independentes, para ajuste de modelos de segunda ordem têm suas dificuldades, pois se tornam desnecessariamente caros para um número não muito grande de

experimentos. Por esta razão, no lugar de desenhos fatoriais 3^n é possível trabalhar com desenhos fatoriais 2^n expandidos, ou desenhos fatoriais fracionais para ajustar modelos de segunda ordem. Além disso, desenhos fatoriais 3^n também envolvem um grande número de pontos experimentais em estudos que envolvem mais de duas variáveis independentes. Recomenda-se, então, o uso de desenhos fatoriais compostos, como por exemplo o desenho 2^n fatorial com $2n+1$ pontos adicionais de tal forma que um esteja no centro e $2n$ restantes a uma distância da origem, divididos igualmente ao longo do eixo do desenho. Para maior precisão e por razões práticas, os desenhos podem ser arranjados em blocos que são menores em tamanho do que o número de pontos do desenho experimental (GACULA & SINGH, 1984).

2.4. FEIJÃO: LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DO EFEITO DO PRE-PROCESSAMENTO E DO PROCESSAMENTO NO VALOR NUTRICIONAL:

2.4.1. COMPOSIÇÃO CENTESIMAL:

A variabilidade dos dados referentes à composição, e em especial, ao conteúdo de vitamina dos feijões, pode ser devido a diferenças nos métodos analíticos empregados, ao uso de amostras aleatórias de origem e história desconhecidas, bem como nos procedimentos usados para macerá-los e cozê-los. Os dados obtidos por ROCKLAND et al. (1977) mostram que o feijão é uma boa fonte de vitaminas do complexo B (Tiamina, Piridoxina, Niacina e Folacina), mas os níveis variam¹ consideravelmente com o tipo de feijão e métodos de processamento/cozimento. Feijões "Lima", "Blackeye" e "Pink" foram equivalentes ou melhores fontes do que bife de fígado ou germen de trigo com respeito a tiamina, melhores fontes de piridoxina do que levedura e germen de trigo, mas inferiores no teor de niacina do que o fígado.

Segundo, SGARBIERI et al. (1979), analisando o valor nutricional de quatro variedades de feijões existentes no Brasil, chegaram a uma média para a espécie Phaseolus vulgaris, que é, em base seca: proteínas - 24,57%; lipídios - 1,67%, cinzas - 3,84%; fibra bruta - 4,55%, e carboidratos - 65,28%.

Um dos problemas encontrados no uso de grãos de leguminosas, em geral, é a presença de fatores antinutricionais. No feijão os inibidores de tripsina e as hemaglutininas são os principais. Os inibidores de tripsina além de inibir a ação da enzima, também interferem na absorção de outros aminoácidos e em geral, nas reações envolvidas na digestão. Ambos têm caráter termolábil. (JAFPE, 1973).

2.4.2. OPERAÇÕES PRE-ENLATAMENTO:

Quando os feijões são preparados para serem ingeridos, eles são (1) reidratados e (2) cozidos. Estes são dois fenômenos separados embora em alguns métodos de preparação eles sejam efetuados simultaneamente. A reidratação é uma absorção física de água ao passo que o cozimento envolve algumas mudanças físicas e químicas como destruição de fatores tóxicos, gelatinização do amido, e desnaturação de proteínas.

GLOYER (1928) apud (26) mostrou que quanto menor a umidade da atmosfera de armazenamento, maior a percentagem de feijões com "hardshell" (casca dura). Por outro lado, autores como BURR et al. (1968) evidenciaram que o uso de uma baixa temperatura de armazenamento (4 C) ou a prática de se armazenar feijões com um baixo teor de umidade (cerca de 8 a 10%) em um ambiente de baixa umidade relativa minimiza o surgimento do "hardshell". Segundo GLOYER (1928) apud (26) tal fenômeno é reversível mais rapidamente se o feijão é exposto a ar bastante úmido, ao invés de ser macerado em água a temperatura ambiente. Uma forma prática de

superar este problema é colocar os feijões em água fervente ou vapor, por alguns minutos no começo da maceração. Outros autores, contudo, como BURR et al.(1968), relataram que feijões que reidratam tão rapidamente quanto os feijões normais, necessitam geralmente de mais tempo de cozimento, indicando que, pelo menos em certas variedades, uma maior capacidade de absorção de água (menor "hardshell") não está necessariamente correlacionada com um tempo de cozimento mais curto.

2.4.2.1. Branqueamento ("blanching"):

No branqueamento, o tempo e temperatura usados dependem do processamento final a ser empregado (congelamento, enlatamento, desidratação, etc...) bem como da natureza do material.

Segundo MARKS (1975), o branqueamento, como um pré-tratamento de vegetais que serão enlatados, tem como objetivos (1) a remoção dos gases dos tecidos; (2) a acomodação do material de modo que um enchimento adequado da lata possa ser obtido; (3) o aquecimento do material antes do enchimento de modo que vácuo possa ser obtido depois do processamento térmico. O primeiro destes é necessário para reduzir a tensão dentro da lata que, por sua vez, evita resultados indesejáveis como abaulamento da lata. O segundo destes torna possível atingir os requerimentos legais relativos ao enchimento. Embora seja verdade que o branqueamento também inative enzimas presentes, deve ser observado que se algumas permanecerem intactas, o processo de esterilização é que deverá completar a inativação das mesmas.

Numa compilação de dados referentes às técnicas de branqueamento de grãos de leguminosas (feijão) utilizadas foram: vapor/1min (BURR et al., 1968); água ou vapor/10 min ou tempo especificado, deixando 5 min de pré-aquecimento (LUH et al., 1975); água a 100 C/1min (MORRIS et al., 1950), vapor/5min (ROCKLAND et al., 1977). LEE (1958) relatou que a aplicação de um tratamento térmico antes da maceração se mostrou eficaz e prático na eliminação do "hardshell".

- MUDANÇAS NOS NUTRIENTES E OUTRAS SUBSTANCIAS DURANTE O BRANQUEAMENTO:

Vários estudos foram conduzidos para se determinar os efeitos do vapor e da água de branqueamento nos vegetais assim processados. Muito deste trabalho foi feito para determinar qual o branqueamento, se com vapor ou água, é o mais eficiente quando se leva em consideração a perda de nutrientes resultantes desta operação. Os fatores tempo e temperatura são variáveis fundamentais dentro de tal análise.

LEE (1958) fez uma revisão sobre os efeitos nutricionais do branqueamento de onde se podem tirar importantes conclusões: (1) durante o branqueamento com água ocorrem consideráveis perdas de potássio e fósforo em todos os vegetais (em feijões, água 82 C/ 3 min, levaram a 40% de perdas de óxido de potássio), mas que por outro lado, o cálcio da água é geralmente absorvido pelo grão; (2) branqueamento com vapor reduz consideravelmente as perdas de nutrientes; (3) no branqueamento com água, em geral, o efeito do

tempo é mais importante do que o da temperatura; (4) mesmo no branqueamento com água as perdas de açúcares são moderadas, sendo ainda menores no caso das proteínas; (5) as perdas de vitaminas hidrossolúveis podem chegar a 44%, como no caso da tiamina em ervilhas branqueadas em água; (6) as perdas no branqueamento dependem das condições exatas: exposição pequena a altas temperaturas é menos nociva do que maiores tempos a menores temperaturas.

2.4.2.2. Maceração ("Soaking"):

A maceração antes do cozimento tem sido um procedimento padrão em nosso país, embora, se efetuada por um tempo prolongado, cause uma diminuição do valor nutricional da proteína do feijão.

Vários tratamentos têm sido sugeridos para acelerar a hidratação. O mais óbvio destes é a elevação da temperatura de maceração uma vez que os feijões precisam eventualmente ser aquecidos para cozê-los de qualquer modo. DAWSON et al. apud (86) sugeriram uma hidratação rápida que começasse com um tratamento com água fervente por aproximadamente 2 minutos seguido por um resfriamento lento com ar à temperatura ambiente no período subsequente de 1 hora. A retirada de gás por meio de passagem de vapor ou aplicação de vácuo ou energia sônica, bem como o uso de polifosfatos e sal na água de maceração também reduzem o tempo de hidratação.

Existem processos que não têm uma separação clara entre a hidra-

tação e o cozimento. Os feijões são colocados diretamente dentro da lata, coloca-se o meio de enchimento desejado, e então são submetidos a um longo e lento aquecimento. A hidratação é obtida durante a primeira parte, de temperatura mais baixa do ciclo de aquecimento, começando a seguir de forma vagarosa, o cozimento à medida que a temperatura final do processo, provavelmente maior do que 110 C, é alcançada e mantida. Neste caso se eliminam as perdas de nutrientes hidrosolúveis se o meio de enchimento for consumido.

BRESSANI et al. (1963) concluíram que o valor nutritivo dos feijões diminui com um tempo prolongado de maceração (água/temperatura ambiente). O valor do PER decai de 1,00 aos 30 minutos até 0,66 às 12 horas.

LaBELLE & HACKLER (1973) citam que o período requerido para a maceração depende da temperatura mantida e da permeabilidade da casca. Feijões secos, começando com um teor típico de umidade de 12-14%, absorvem água durante a hidratação, de modo a duplicar o seu peso inicial. A velocidade de absorção é inicialmente rápida, e posteriormente mais lenta, sendo de interesse se determinar exatamente em que grau de hidratação o cozimento pode ser iniciado, na tentativa de se minimizar o tempo de maceração. Para ervilhas e feijões "Navy" uma maceração de 16 horas a 20 C é reduzida para 4 horas e meia a 40 C e para 40 minutos a 82 C. Segundo os autores, para que ocorra a cocção é necessária a hidratação; a aplicação do calor seco no feijão não macerado leva a um produto bastante diferente quanto ao sabor, aparência,

textura e digestibilidade de nutrientes.

PERRY et al. (1976) verificaram que a adição de bicarbonato de sódio na água de maceração reduz o tempo de cozimento de ervilhas, "Great Northern", "Large Lima" e feijões "Pinto" e "Kidney", embora deva ser usada em pequena concentração para evitar perdas de tiamina.

LUH et al. (1975) determinaram a influência dos métodos de maceração na qualidade do produto enlatado de dois tipos de feijão: "White ventura 65" e "B-51-114 feijões Lima". Dentre as soluções de maceração empregadas as soluções com 0,25 e 0,5% de ácido cítrico em água destilada, a temperatura ambiente, por 12 horas; foram as que implementaram a cor dos feijões enlatados. Este efeito pode ser resultado do abaixamento do valor do pH dos feijões enlatados de 6,16 a 5,85 e 5,65. O íon citrato forma íons complexos com elementos como cobre e ferro, tornando-os não disponíveis para reações com compostos fenólicos e sulfitos que tendem a provocar a descoloração de feijões enlatados.

MOLINA et al. (1975) determinaram, dentre outras variáveis, a relação entre o tempo de estocagem, tempo de maceração, tempo de cozimento e valor nutritivo do feijão preto Phaseolus vulgaris. A maceração foi efetuada em água a 25 C por 0, 8, 16 e 24 horas. Constataram que em feijões armazenados por 6 meses, em sacos de pano sob CNTP, submetidos a uma maceração de 16 a 24 horas antes da sua cocção, tiveram uma diminuição da qualidade de sua

proteína. Este efeito negativo da maceração no aumento da suscetibilidade da proteína ao calor só teve significado estatístico no caso de feijões armazenados por seis meses.

PAK et al. (1978) discutiram o fato de não haver um consenso entre os diversos pesquisadores a respeito de ser a maceração prévia indispensável ou não na eliminação de fatores tóxicos do feijão, embora seja necessária para o amolecimento dos grãos pelo uso de condições de cozimento menos drásticas.

JACKIX (1978), em tese, trabalhando com 8 variedades de feijão, utilizou como variáveis de maceração: água a 25 C/8 horas, solução de Hexametáfosfato de Sódio (HMFS) a 25 C/8 horas, água a 25 C/3 horas após escaldamento, água a 60 C por 1 hora e solução 0,5% de HMFS a 60 C/1 hora. A autora observou que (1) é indiferente macerar ou não o grão em água, submetê-lo ou não ao escaldamento, que sua textura permanece a mesma; (2) a absorção de água durante a maceração não aumentou com o uso da solução de 0,5% de HMFS, no entanto, os feijões cozidos tornaram-se significativamente mais macios e apresentaram um maior ganho de peso quando este foi utilizado, independentemente do processo no qual foi adicionado; (3) não há necessidade de maceração se for usada uma solução de HMFS como líquido de enchimento, e o cozimento se der por 30 a 40 minutos a 121 C.

QUAST & SILVA (1977a) verificaram a dependência da velocidade de hidratação e o efeito da hidratação na velocidade de cozimento de feijões pretos (Phaseolus vulgaris), feijões marron variedade

carioca (Phaseolus vulgaris), soja variedade Santa Rosa (Glycine max) e ervilhas secas Alaska (Pisum sativum). Os feijões e as ervilhas foram comercialmente hidratados por 12-16 horas a temperatura ambiente antes do processamento. Os autores determinaram a velocidade de absorção de água para o intervalo de temperatura de 5-40 C e os tempos requeridos para atingir determinados níveis de hidratação. O valor de Z da velocidade de hidratação foi constante apenas em alguns produtos dentro do intervalo de temperatura estudado. A maceração, usualmente considerada como necessária para se diminuir os tempos de cozimento, não teve um efeito significativo, uma vez que os valores de Z para o cozimento de feijões pré-hidratados e não hidratados foram praticamente os mesmos. Por outro lado, também não teve nenhum efeito sobre o peso drenado dos feijões. QUAST & SILVA (1977a) também realizaram uma análise do efeito dos diferentes métodos de hidratação no grau de cozimento e qualidade do feijão enlatado e concluíram que:

(1) salmoura (2% de cloreto de sódio) adicionada a feijões previamente hidratados por 16 horas em água, representava o procedimento comercial padrão; enquanto que salmoura (2% de cloreto de sódio) adicionada antes do processamento, sem maceração prévia, constituía-se na alternativa mais simples;

(2) se um peso drenado mínimo não for um requerimento legal e se o grau de cozimento de 2,5 lbf/g for considerado adequado, o feijão processado em salmoura 2% sem maceração prévia seria definitivamente um aprimoramento do tratamento, onde a salmoura

2% era adicionada após maceração de 16 horas, uma vez que eliminaria o longo período de hidratação e evitaria a contaminação da água residual com sólidos solúveis;

(3) se um alto peso drenado, um alto conteúdo de sólidos no líquido e um produto macio for desejado, então uma hidratação de 16 horas na lata, com salmoura, e processamento nesta salmoura, seria o melhor tratamento, podendo ainda reduzir a hidratação para 4h sem afetar os resultados significativamente;

(4) uma hidratação e processamento na própria água de maceração resultava em pesos drenados similares aos do feijão macerado e processado na mesma salmoura 2% usada na maceração; contudo neste caso, a salmoura extraía mais sólidos do feijão e causava um maior amolecimento durante o processamento.

KON (1979) analisou o efeito da temperatura de maceração no cozimento e na qualidade nutricional de feijões. Feijões brancos pequenos foram macerados a diferentes temperaturas com incrementos de 10 C, no intervalo de 20 C a 90 C, até que a absorção máxima tivesse sido obtida. Perdas de sólidos totais, compostos de nitrogênio, açúcares totais, oligossacarídeos, cálcio, magnésio, e 3 vitaminas hidrossolúveis (tiamina, riboflavina e niacina) foram medidas, sendo pequenas as perdas até 50 C (a 40 C as perdas foram menores do que à temperatura ambiente, devido à redução do tempo). Um aumento nestas perdas na ordem de três vezes foi constatado quando a temperatura de maceração foi elevada para 60 C ou mais. O peso final dos feijões macerados a temperaturas maiores ou igual a 60 C foi menor do que aqueles

que o foram a temperaturas menores, devido ao grande aumento da extração de materiais solúveis nesta temperatura. É de interesse se observar que pareceram existir dois grupos de comportamento semelhante quanto à velocidade de absorção; um constituído por feijões macerados a temperaturas menores ou iguais a 50 C e outro por feijões a temperaturas maiores ou iguais a 60 C. As velocidades de cozimento seguiram um modelo bem definido com um máximo, sendo o maior tempo de cozimento para feijões macerados a 70 C e o menor para feijões a 90 C. KON (1979) verificou também, que a velocidade de cozimento correspondeu ao total de fosfato orgânico que permaneceu no feijão após a maceração às diferentes temperaturas. O mesmo autor ainda concluiu que uma menor extração de nutrientes ocorria a 40 C; que acima de 60 C aproximadamente 50% dos oligossacarídeos eram extraídos na água (efeito positivo, uma vez que a estaquiase e a rafinose são considerados responsáveis pela flatulência); que a 90 C não houve gelatinização completa do amido, o que poderia ter um efeito na digestibilidade (em experimentos "in vitro", o amido não gelatinizado foi muito menos suscetível a ação enzimática do que do que o gelatinizado) e que a maceração entre 60 e 80 C mostrou efeitos nutricionais adversos.

SILVA et al.(1981) determinaram a influência da maceração e do cozimento sobre o amolecimento e o limite de "eating-soft" de feijões pretos Phaseolus vulgaris. A maceração foi efetuada nas temperaturas de 20, 22 e 35 C utilizando os seguintes meios: (1) água destilada; (2) água comum; (3) solução 0,5% de bicarbonato

de sódio e (4) combinação de 2,5% de cloreto de sódio, 1% de tripolifosfato de sódio, 0,75% de bicarbonato de sódio e 0,25% de carbonato de sódio. A solução da combinação de sais foi a que causou um efeito mais drástico no amolecimento dos grãos durante o cozimento. Como o total de água absorvido tem pequeno ou nenhum efeito sobre o grau de cozimento depois que um mínimo de água tenha sido absorvido, os autores determinaram este grau de hidratação mínimo através gráfico com duas ordenadas: força puntual e absorção de água; e como abscissa o tempo de maceração, a uma dada condição de processamento.

SILVA et al.(1985), utilizando as mesmas condições de maceração anteriores (SILVA et al., 1981), observaram que, efetivamente, a solução salina era mais eficiente, mostrando que o mecanismo de cozimento foi significativamente afetado pelo regime de maceração. A velocidade da reação ficou mais dependente da temperatura com a eficiência da maceração. Portanto, segundo os autores, feijões macerados têm uma resposta à textura maior no cozimento, e que um aumento na temperatura do processamento promove um amolecimento mais rápido do que em feijões não macerados.

MOSCOSO et al.,(1984) avaliaram a velocidade de absorção de água em feijões "Red kidney", armazenados em 3 lotes (feijões com teor de umidade de 17,9% e 14,9% à temperatura de 32 C, e feijões com 12,5% de umidade à 2 C) por até 9 meses. Amostras desses lotes foram maceradas em água destilada à temperatura ambiente por 18 horas. O ponto de saturação da maceração, para todas as amostras,

independente das condições de estocagem, foi de aproximadamente 6 horas. Observou-se uma correlação positiva entre o conteúdo inicial do teor de umidade e a velocidade de absorção de água durante a primeira hora do processo de maceração; o que está de acordo com GLOYER (1923) apud (26). A máxima absorção de água foi afetada tanto pelo teor de umidade inicial, como pela temperatura de armazenamento. Feijões com 12,5% de umidade armazenados a 2 C não tiveram sua hidratação afetada pelo tempo de armazenamento. O amolecimento dos grãos seguiu uma cinética de primeira ordem aparente, sendo que a constante de velocidade aparente não variou para a amostra controle durante o armazenamento, mas declinou substancialmente para ambas as amostra armazenadas a 32 C, confirmando, dentre outros, o trabalho de BURR et al. (1968).

2.4.3. AUTOCLAVAGEM: COCCÃO/ESTERILIZAÇÃO:

Com relação ao período de cozimento, BRESSANI et al.(1963), recomendaram uma autoclavagem a 16 lb de pressão e 121 C por 10 a 30 minutos. Contudo, tem sido relatado que o cozimento doméstico não destrói necessariamente todos os fatores antifisiológicos, particularmente atividade da hemaglutinina.

BRAHAM et al. (1965) apud (21) encontraram que a temperatura ótima de cozimento para ervilhas "pigeon" (Cajanus Cajan) foi de 20 minutos a 121 C e 16 libras de pressão, e que um tempo maior de cozimento diminuía o valor nutritivo.

JAFFE (1950) apud (21) observou que os grãos de leguminosas com

uma atividade maior de inibidor de tripsina, são também, aqueles que a digestibilidade "in vitro" aumenta depois do cozimento. Isto se deve provavelmente ao fato de que os inibidores de tripsina serem ricos em cistina e que quando eles são inativados, no processo de cozimento, mais aminoácidos sulfurosos se tornam disponíveis.

LOPEZ (1985), relatou que o processo geralmente usado para o feijão "kidney", consiste em enlatar com salmoura os feijões hidratados em latas número 2 1/2, a uma temperatura inicial de 40-60 C, e um tempo de esterilização de 20 minutos a 121 C, e que este processo é considerado eficiente para esterilizar o produto, mas que frequentemente os processadores precisam usar tempos mais longos para atingir uma textura satisfatória. Sugeriu, também, que o feijão poderia ser posto diretamente na lata, sem maceração prévia, enchida com salmoura, recravada e levada a uma longa e lenta cocção. Assim sendo, a hidratação se iniciaria na faixa de baixa temperatura e continuaria lentamente até atingir a temperatura constante de 110 C, quando então se iniciaria a cocção. Para feijões com caldo em latas número 303, e enchidas a 38 C, o tempo de 95 minutos a 116 C seria o indicado. Também foi observado que a dureza da água usada para a maceração e enlatamento do feijão é um fator importante, pois afeta a dureza do produto final. Quando a água mole era utilizada, a textura dos feijões enlatados era macia, e quando a água era dura, resultava em um endurecimento do tegumento, o que implicava em um aumento no tempo de cozimento em cerca de 10 a 30% para atingir a textura padrão.

MOLINA et al. (1975), estudaram as interrelações entre o tempo de maceração, tempo de cocção e valor nutritivo de feijões recentemente colhidos e estocados por 3 meses. Foi verificado, para ambos os lotes, que o tempo de cocção necessário para obter o máximo do valor nutritivo, era de 10 minutos para amostras maceradas por 8, 16 e 24 horas. O mesmo resultado foi encontrado para amostras recém colhidas que não sofreram maceração. No entanto, para o feijão não macerado e estocado por 3 meses, o tempo ideal era de 20 a 30 minutos. Os autores verificaram também, que a diminuição do valor nutricional não estava relacionado com o decréscimo da lisina disponível, nem com os valores de metionina. O efeito negativo da qualidade pareceu ter uma correlação direta com o decréscimo do coeficiente de hidratação do produto.

LUH & WOODROOF (1975) estabeleceram que para feijão verde (Phaseolus vulgaris) em latas número 2 (307x409) e menores, para uma temperatura inicial de 21 C o tempo de processamento a 115,5 C é de 21 min e a 121 C é de 12 min. Por sua vez, para uma temperatura inicial de 48,9 C os tempos de processamento são de 20 e 11 minutos, para temperaturas da autoclave de 115,5 e 121C, respectivamente.

QUAST & SILVA (1977a) realçaram o fato de que o enlatamento de feijões implica num cozimento e esterilização simultâneos. Segundo os autores, um processamento a temperaturas muito altas pode resultar em produto estéril, o qual está inadequadamente cozido. Por outro lado, SILVA et al. (1981a) concluíram que, para

assegurar o cozimento do feijão preto não macerado, e cozido a 121 C, o valor de F_0 resultante era de 35,4 minutos; e, quando macerado em água e submetido à mesma temperatura de cocção, F_0 era 10,2 minutos. Contudo, poderia ser tão pequena ou igual a um F_0 de 2,1 minutos quando fosse usada uma combinação de sais como solução de maceração. Um cozimento a 110 C produziu um F_0 abaixo do valor de segurança (F_0 igual a 6 minutos tendo como referência o C. botulinum) em todas as condições de maceração.

2.4.4. EFEITO DO PROCESSAMENTO TERMICO NO VALOR NUTRICIONAL:

Segundo ROBAIDEK (1983), aproximadamente 95% dos alimentos consumidos atualmente são processados de alguma forma. O processamento dos alimentos incrementa sua palatabilidade e textura, retarda a deterioração, e cria novos produtos, ao mesmo tempo em que elimina organismos indesejáveis, toxinas, fatores anti-digestivos, ou enzimas. Os métodos de processamento também têm efeitos negativos como destruição, perda ou alteração de nutrientes, tornando-os não disponíveis.

ELIAS et al.(1964), comparando o valor nutritivo de 8 variedades de "cowpea" (Vigna sinensis), que possui composição semelhante à do feijão, observou que o cozimento causava algumas perdas: 8,2% de nitrogênio, 17,4% de fibras, 62% de tiamina, 52% de riboflavina e 45% de niacina. Com a possível exceção do triptofano, a variação de aminoácidos foi pequena, tanto para as amostras cruas, como para as cozidas. O mesmo se deu com o extrato etéreo e cinzas. As amostras que sofreram processamento térmico foram

primeiramente maceradas em água suficiente por 2 horas; foram, então, cobertas completamente com água e cozidas por 10 minutos a 126 C em autoclave a 15 lb de pressão.

MILLER et al. (1973) determinaram o PER e o conteúdo de vitaminas para vários produtos do feijão "pinto": cozido, enlatado e pó instantâneo. Observou-se que as amostras de feijão cru usadas em cada um dos três processos básicos diferentes - secagem normal em tambor, secagem em tambor com processamento ácido, e enlatamento - mostraram uma considerável variação no conteúdo de vitamina: 13% para piridoxina, 18% para niacina, 59% para tiamina e 100% para folacina. A principal perda de niacina, piridoxina e folacina ocorreu na água de cozimento descartada, após 2 horas de cozimento a 99 C (210 F). A autoclavagem por 45 a 90 minutos a 121 C (250 F) causou uma perda adicional muito pequena, sugerindo que estas condições de tempo e temperatura não causam significativa degradação ou redução da potencialidade destas três vitaminas. Por outro lado, as perdas de tiamina aumentaram com o aumento do tempo de autoclavagem a 250 F, indicando claramente a degradação deste composto com aquecimento prolongado. Também foi comprovado que a maior parte das vitaminas, exceto folacina, foram retidas em melhor quantidade, nas amostras previamente maceradas, e depois enlatadas e autoclavadas por 45 minutos a 121 C (250 F), do que nas amostras previamente cozidas, e a seguir enlatadas e autoclavadas pelo mesmo tempo e temperatura. Isto ocorreu devido à maior quantidade de vitaminas extraídas pela água de cozimento, em relação à da maceração. Uma medida do efeito do tempo de autoclavagem a 121 C (250 F) foi obtida pelo cálculo da

percentagem de retenção para amostras autoclavadas, baseada nos valores da vitamina obtidos após 2 horas de cozimento. Nesta base houve apenas 2% de perdas de piridoxina, 7% de niacina, 16% de folacina e 57% de tiamina após 90 minutos de autoclavagem a 121 C (250 F). Exceto para tiamina, estas perdas foram menores do que as perdas iniciais na água de cozimento, indicando que não são particularmente sensíveis à degradação térmica.

2.4.4.1. Destruição térmica da vitamina B em alimentos:

1

FELICIOTTI & ESSELEM (1957) determinaram a cinética da degradação térmica da tiamina, em soluções aquosas e tampão, e em 8 alimentos de baixa acidez (purês de cenoura, vagem, ervilha, e espinafre; carne de porco e de carneiro; coração e fígado de boi) em um intervalo de temperatura de 108,9 C (228 F) a 148,9 C (300 F). Os resultados indicaram uma reação de primeira ordem em todo o intervalo. Examinando as curvas de Tempo de Destruição Térmica (TDT) observaram que a velocidade da destruição da tiamina é praticamente dobrada a cada 10,0 C (18 F) de aumento na temperatura. Uma mudança no pH nas soluções tampão utilizadas causou um deslocamento da curva ao longo do eixo dos tempos de tal modo a indicar que um aumento no valor do pH causou um aumento na velocidade de destruição, sendo maior para pH entre 6,0 e 6,5. Já a tiamina presente em alimentos é mais resistente à degradação do que a vitamina pura, independente das diferenças de pH, uma vez que soluções da vitamina pura com pH semelhante aos dos alimentos em questão mostraram características de destruição mais intensas, talvez devido à relação entre o pH e a proporção

relativa de tiamina livre e combinada.

BENDER (1966) relatou que, como todas as outras vitaminas hidrossolúveis, a B¹ é grandemente perdida por lixiviação, e as perdas são maiores em alimentos finamente divididos imersos em grandes volumes de água por períodos longos. Estável em ácido, mesmo no ponto de ebulição e até 120 C, mas instável em pH neutro e alcalino. Mesmo a alcalinidade média, natural de muitas águas pode causar a destruição da vitamina B¹. O armazenamento também traz problemas: cereais armazenados com grãos inteiros sofrem uma perda de tiamina que depende do conteúdo de umidade. Em uma série de observações, citadas pelo autor, houve perdas de 30% em um tempo de armazenagem de 5 meses para um conteúdo de umidade de 17% (relativamente alto), 12% de perdas com um conteúdo de umidade de 12%, e nenhuma perda após um ano de armazenamento a 6% de umidade.

As propriedades termolábeis da tiamina têm apresentado um problema com respeito à retenção máxima desta vitamina durante a esterilização de alimentos enlatados, pelo calor. FARRER (1955) fez uma compilação de dados a respeito deste assunto, de onde as principais informações são: (1) Temperatura: a tiamina apresenta uma cinética de degradação de primeira ordem; (2) Tempo: a retenção é favorecida com o uso de maior temperatura e tempos mais curtos (processo de esterilização convencional: 55-70 min/115,5 C resultou em uma perda média de 32% para ervilha, cenoura, vagem e purê de vagem; processo HTST: 0,63 minutos/139 C resultou em uma perda média de 15% para os mesmos produtos citados anteriormen-

te); (3) pH: a instabilidade da tiamina aumenta com o aumento do pH, sendo que a mudança mais pronunciada na velocidade da reação ocorre nos pH 6,0 a 6,5. (4) Sistema eletrolítico: a constituição iônica da solução desempenha um papel importante, mesmo em pH semelhantes (usando soluções de tiamina 0,001M e concentrações de ácidos clorídrico, sulfúrico, oxálico, maléico, acético e bórico variando de 0.001 a 0.1M, foram determinadas as velocidades da reação de degradação da tiamina a 100 C (212 F), verificando-se que todos os ácidos aumentaram a estabilidade da tiamina, embora os ácidos acético e bórico o tenham feito de forma menos acentuada que os demais.

TEIXEIRA et al. (1969) aplicaram uma técnica computacional para otimizar a influência do processo de enlatamento na retenção de tiamina ao mesmo tempo em que se mantinha a requerida letalidade microbiológica. A combinação tempo-temperatura ótima encontrada foi de 90 minutos a 120 C resultando em uma retenção de 45% de tiamina. Segundo os mesmos autores, um aumento na retenção de tiamina pode ser conseguido utilizando-se HTST quando o material pode ser aquecido rapidamente. Foi observado, também, que no caso de alimentos condutivos, a retenção de tiamina cai quando HTST é aplicado. Isto é consequência do tamanho físico e propriedades térmicas do material submetido a aquecimento. Como as regiões próximas à superfície do recipiente devem ser submetidas a temperaturas maiores por tempo suficientemente longo, para permitir adequada esterilização do ponto central, o efeito acelerador da maior temperatura na taxa de degradação nestas

regiões é tal que a redução no tempo de processamento não é suficiente para compensá-lo.

MULLEY et al. (1975a) estudaram a cinética da degradação da tiamina pelo calor, à temperatura de 121 C, usando um termorresistômetro para obter aquecimentos e resfriamentos praticamente instantâneos. Para esta experiência, utilizaram hidrocloreto de tiamina em tampão fosfato (pH 6,0) e outros alimentos de baixa acidez: purê de ervilha, purê de carne e purê de ervilhas em salmoura. Verificaram que a termolabilidade da tiamina aumenta com o aumento da temperatura, e que a tiamina é mais estável ao calor em alimentos, do que na solução tampão fosfato.

MULLEY et al. (1975b) analisaram as curvas de velocidade de destruição a 129 C (265 F) para hidrocloreto de tiamina, co-carboxilase e mistura de ambos em tampão fosfato a pH 4,5; 5,0; 6,0 e 6,5. Em todos os pH se observou uma reação de primeira ordem, sendo que a velocidade de destruição estava diretamente relacionada ao total de co-carboxilase presente, sendo a velocidade de degradação maior em pH maior. Deste trabalho concluíram que sob condições de aquecimento, a co-carboxilase é destruída mais rapidamente do que o hidrocloreto de tiamina. O comportamento paralelo de ambos sugere que os mesmos fatores lhes afetam, e como consequência, uma destruição mais rápida da co-carboxilase estaria ligada ao grupo ácido fosfórico, que constitui a única diferença entre as duas moléculas. Quando ambas as formas estão presentes, a termolabilidade crescente da co-carboxilase só se

torna aparente quando sua concentração na mistura excede 35%.

MULLEY et al. (1975c) propuseram o uso da tiamina como índice químico da eficácia da esterilização obtida através do processamento térmico.

MARKS (1975) relatou que as perdas de vitaminas durante o processo de esterilização são pequenas porque o oxigênio é excluído durante tal operação. A tiamina é a vitamina que mais sofre, devido à sua natureza termolábil. No caso do cozimento caseiro, onde o cozimento e resfriamento são lentos, com exposição ao oxigênio, há perdas maiores do que quando o cozimento e resfriamento são rápidos, como, por exemplo, num cozedor pressurizado.

Ainda conforme MARKS (1975) uma vez que o alimento tenha sido submetido a sua preparação inicial e enlatado, a estabilidade das vitaminas parece ser razoavelmente boa. Variações, contudo, podem ocorrer, dependendo do grau de destruição enzimática que tenha ocorrido durante a fase de esterilização e branqueamento.

Alguns parâmetros cinéticos de degradação térmica de tiamina obtidos por revisão bibliográfica estão na tabela 2 (item 2.5.)

2.4.4.2. Efeito do calor sobre o valor nutritivo da lisina:

Evidências dos efeitos do calor na mudança do valor nutritivo das proteínas foram obtidas no início de 1917, por OSBORN e MENDEL apud (154) nas suas tentativas em destruir o princípio tóxico em semente de algodão pelo calor. Seus experimentos mostraram que a colocação da semente no vapor por um período de tempo suficiente tornou-o menos nocivo aos animais em teste; contudo, tempos de aquecimentos maiores reduziam o valor do produto como alimento. Extensão destes estudos para alimentos oriundos da soja deram a primeira evidência de que o calor pode melhorar alguns alimentos como fontes de proteínas e que as condições de aquecimento são importantes.

O calor apresenta alguns efeitos positivos sobre as proteínas. Por exemplo, o valor nutritivo da maior parte de legumes é implementado pelo aquecimento devido, em parte, à destruição dos inibidores de tripsina e substâncias tóxicas e, em parte, ao aumento da digestibilidade e disponibilidade de aminoácidos sulfurados (BENDER, 1972).

Quanto aos aspectos negativos, o tipo de dano térmico depende das condições. LEA et al. (1960) apud (15) mostram que, a temperaturas inferiores a 100 C, a lisina não é perdida por reação com gorduras auto-oxidadas, enquanto que, a temperaturas maiores, 115 a 130 C, a perda foi aparentemente independente da presença de ácidos graxos.

BRENES et al. (1973) mostraram que o aumento do tempo de cozimento produziu um decréscimo no teor de lisina disponível em todos os tratamentos térmicos testados. Embora estas alterações na lisina disponível não tenham exibido uma relação estatística com as alterações observadas no valor do PER, foi assumido que a diminuição no valor da lisina disponível era resultado de um dano biológico na proteína.

Ainda segundo BRENES et al. (1973), cozendo feijão em uma autoclave a 121 C (16 lb de pressão) por 0 a 180 minutos sem o período prévio de maceração, a qualidade da proteína era afetada depois de 30 minutos de aquecimento, demonstrado por um decréscimo no PER e no conteúdo de lisina disponível à medida que o tempo de cozimento aumentou, pela interação deste aminoácido com carboidratos. Os resultados indicaram que, para obter um maior valor nutritivo, o tempo de cozimento ótimo foi de 10 minutos em amostras submetidas à maceração por 0, 8, 16, e 24 horas. Nos tratamentos usados, ainda que nenhum decréscimo significativo tivesse sido observado nos níveis de lisina disponível e metionina houve um decréscimo no valor nutritivo. Este fato poderia estar relacionado a uma menor digestibilidade da proteína. Para um aumento nos tempos de cozimento constatou-se uma diminuição na lisina disponível.

LUH & WOODROOF (1975) verificaram que a treonina e a lisina eram os mais termolábeis dentre os aminoácidos essenciais.

Segundo RICE & BEUK (1953) a capacidade de aminoácidos da proteína em resistir à destruição térmica é bem marcante para a caseína pura e hemoglobina. Isto não implica que as proteínas sejam igualmente estáveis em misturas complexas contendo outros ingredientes, especialmente carboidratos. Pesquisas têm demonstrado que a presença destes outros ingredientes podem ser mais prejudiciais, mesmo com aquecimento suave, do que aquecimento severo da proteína pura.

Danos resultantes do processamento térmico em proteínas podem ser causados por diferentes tipos de reação: destruição de aminoácidos por oxidação, modificação de algumas ligações entre aminoácidos de modo que sua liberação é retardada durante a digestão, e, finalmente, formação de ligações que não são hidrolisadas durante a digestão, isto é, perda da disponibilidade biológica. O segundo tipo de dano citado, referente ao atraso na liberação dos aminoácidos durante a digestão, implica no fornecimento de uma mistura incompleta ou desbalanceada aos tecidos, no momento da biossíntese de proteínas. O destino dos excessos é geralmente a oxidação. (BENDER, 1972).

Muitos, senão todos aminoácidos, podem sofrer uma redução na sua disponibilidade, embora trabalhos mais antigos explorassem, de forma acentuada, a reação da lisina com compostos carbonílicos (reação de Maillard). AMAYA-FARFAN et al. (1976) mostraram, por exemplo, que o aminoácido peptídico leucina (essencial mas desprovido de grupo amino reativo) é definitivamente perdido quando o peptídeo glicil-leucina é reagido com glicose.

Os tipos de reações que podem levar a essa redução na disponibilidade dos aminoácidos são: (1) reação entre grupo amino dos aminoácidos e açúcares redutores; (2) reação entre o grupo amino terminal da lisina e produtos secundários da decomposição de gorduras auto-oxidadas; (3) interação proteína-proteína (ligação carbono-nitrogênio), independentes da presença de açúcares redutores (BENDER, 1972). BJARNASON & CARPENTER (1970) fizeram um estudo completo sobre os mecanismos prejudiciais às proteínas.

BURR (1973) mostrou que a perda de lisina disponível durante o aquecimento ou armazenamento do alimento se deve ao bloqueio dos seus grupos ϵ -amino por reação com açúcares redutores, com compostos carbonílicos formados durante a oxidação de gorduras.

AMAYA-FARFAN et al. (1976) trabalhando com um sistema modelo de insulina, concluíram que embora a lisina não seja o aminoácido que reage com maior velocidade numa proteína, a sua perda é mais notada devido a sua importância nutricional.

WOLF et al. (1977) determinaram um modelo de degradação térmica para a lisina disponível. Tal modelo assumia que quando a proteína de soja era processada em presença de açúcares redutores, ocorriam três fases da curva de degradação da lisina: a fase de primeira ordem, a fase de transição (iniciada com a redução a 55% da lisina inicial) e a fase de perdas zero.

WOLF et al. (1982) desenvolveram modelos matemáticos para mudanças na atividade de água, açúcar, sal, óleo, pH, tempo e temperaturas envolvidos, com o objetivo de prever a destruição térmica da lisina disponível. É importante salientar que a lisina só é considerada nutricionalmente disponível quando possui o grupo ϵ -amino livre ou não ligado (HANNAN et al, 1952; CARPENTER, 1973).

Alguns dos parâmetros cinéticos de destruição térmica de lisina obtidos da revisão de literatura estão na tabela 2 (item 2.5).

2.4.4.3. Efeito do calor sobre o amolecimento de grãos:

Textura, "flavor", e aparência são talvez as mais importantes características do alimento, porque são estes os atributos aos quais o consumidor tem mais fácil acesso. Embora tenha havido significativo progresso em relação a testes objetivos e subjetivos para textura de alimentos, existem poucos esforços no sentido de desenvolver parâmetros que possam ser usados para quantificar o efeito do processamento na textura. A cocção dos grãos de feijão tem sido avaliada com base na textura, pois este é um dos fatores que mais afetam a qualidade do produto. A temperaturas muito altas, pode-se ter um produto estéril, o qual está inadequadamente cozido, do ponto de vista da textura.

QUAST & SILVA (1977b) obtiveram a dependência da velocidade de cozimento em relação à temperatura, através da cocção de amostras de legumes secos: feijão preto (Phaseolus vulgaris); feijão

marrom, variedade Carioca (Phaseolus vulgaris); soja variedade Santa Rosa (Glycine max); e ervilhas secas do tipo Alaska (Pisum sativum) para vários tempos a 98, 116 e 127 C e medindo a força máxima na prensa de cisalhamento Kramer TP-1 com uma célula CS-1 contendo 100 g de amostra. As combinações tempo x temperatura que deram a mesma textura foram graficadas para se obter os valores de Z do amolecimento. O limite de "eating-soft" encontrado foi de 2,5 lbf/g. A prensa de cisalhamento Kramer foi desenvolvida como uma ferramenta para o controle de qualidade, primeiramente para vegetais frescos como ervilha e milho (SZCZESNIAK et al., 1970).

BOURNE (1972) detalhou o uso do método puntual para avaliação da textura de ervilhas cozidas a diferentes temperaturas. Esta técnica é recomendada para qualquer estudo onde a variação de textura de ponto a ponto do alimento é desejada, sem gasto de muito tempo. Neste teste o único parâmetro necessário é o pico de força.

JACKIX (1978) usando o método de BOURNE (1972) verificou que todos os feijões analisados, que necessitavam de uma força média menor ou igual a 1154 gf (2,54 lbf) e com um coeficiente de variação da força menor que 32%, caíram sempre dentro da faixa de textura aceitável.

SILVA et al. (1981) avaliaram as etapas de maceração e cozimento com relação à textura e "flavor" de feijão preto (Phaseolus vulgaris L.). Uma mistura salina (2,5% de cloreto de sódio, 1% de

tripolifosfato, 0,75% de bicarbonato de sódio e 0,25% de carbonato de sódio) foi mais efetiva na obtenção do amolecimento do feijão durante o cozimento, quando comparada com com feijões cozidos sem maceração ou macerados com água destilada. Uma correlação alta foi observada entre os escores de textura objetivos e sensoriais. Uma força puntual Instron de 150g (0,14 cm de sonda, 5 cm/min) definiu precisamente o limite de "eating-soft" de aceitabilidade da textura; enquanto uma força de 175 g ou mais caracteriza subprocessamento e 125 g ou menos, sobreprocessamento. Uma análise dos dados obtidos da força puntual dos feijões pretos cozidos não apresentou boa correlação com o tempo de maceração e grau de hidratação tanto em feijões macerados, como não macerados. A 121 C, um tempo de cozimento de 6 minutos foi considerado adequado para feijões macerados numa solução de sais. Para todos os tratamentos de maceração, nenhuma mudança de textura foi produzida além dos 30 minutos de cozimento.

Ainda segundo SILVA et al. (1981) não foram observadas variações significativas nas determinações da textura entre amostras analisadas até 4 dias após o processamento. Por sua vez, a temperatura do feijão na qual se procedem os testes foi importante, pois foram constatadas diferenças entre as leituras, principalmente as efetuadas à temperaturas mais baixas(10 C). Nenhuma diferença significativa foi constatada entre 22 e 40 C.

MOSCOSO et al. (1984) relataram que além do amolecimento dos

feijões "Red kidney" durante o cozimento ser de uma aparente cinética de primeira ordem, a taxa de dissolução da pectina nas mesmas condições também o era, e que suas constantes de velocidade estavam altamente correlacionadas entre si. Segundo os mesmos autores, as constantes de velocidade aparente diminuem com o aumento do tempo de armazenamento.

Por outro lado, HUANG & BOURNE (1983) estudando a velocidade de amolecimento em alguns vegetais enlatados durante o processamento em autoclave, concluíram que existem dois mecanismos cinéticos de primeira ordem simultâneos; mecanismo 1 agindo sobre o substrato "a" e mecanismo 2 agindo sobre o substrato "b". A constante de velocidade do mecanismo 1 é 20 vezes ou mais superior à constante de velocidade do mecanismo 2. Aproximadamente 85% a 97% da firmeza do alimento cru é contribuída pelo substrato "a" e o restante pelo substrato "b". Segundo os autores, o mecanismo 1 é devido provavelmente a mudanças pécticas da camada interlamelar. A natureza do mecanismo 2 ainda não está esclarecida. A Energia de Ativação de Arrhenius aparente variou de 5.1 a 35 kcal/mol.

RAO & LUND (1986) realizaram uma revisão a respeito da cinética do amolecimento provocado pelo calor, em alimentos. Observaram que poucos trabalhos levaram em conta o "lag" e o aquecimento desigual das amostras. Relacionaram, também, os principais testes físicos para avaliação da textura : (1) frutas e vegetais: força puntual, deformação e força ; (2) para carnes e aves: equipamento "Warner-Bratzler"; (3) arroz: compressibilidade, viscosidade, coesividade; (4) legumes: força puntual e

cisalhamento; (5) frutos do mar: forças de cisalhamento e corte;
(6) espaguete: força cortante.

Os mesmos autores anteriores relataram que, geralmente, medidas subjetivas e objetivas do amolecimento estão linearmente relacionadas, confirmando a observação de SILVA et al. (1981). Ainda usando os dados de SILVA et al. (1981), RAO & LUND (1986) calcularam os parâmetros da Lei de Stevens:

$$S = C \times F^n \quad (33)$$

onde: S= Escore sensorial;

F= medida objetiva da textura (Força de cisalhamento e puntual);

C= 0,542 para o feijão. (Calculado a partir dos dados de SILVA et al. (1981))

n= 0,427 (idem à constante C)

Alguns dos parâmetros cinéticos do amolecimento do grão devido ao calor, obtidos da revisão de literatura, estão na tabela 2 (item 2.5).

2.5. COMPILAÇÃO DE DADOS CINÉTICOS DE TIAMINA, LISINA E TEXTURA:

Foi feita uma compilação dos dados cinéticos encontrados na literatura para tiamina, lisina disponível e textura de alguns alimentos, que apresentamos na tabela 2.

TABELA 2 - COMPILAÇÃO DOS PARAMETROS CINETICOS DE DEGRADAÇÃO
 TERMICA DA TIAMINA, LISINA DISPONIVEL E TEXTURA.

| AUTOR | ANALISE | PRODUTO | pH | TEMP. (C) | Z (C) | Ea (kcal/ mol) | D121 (min) | k (1/min) |
|--|---------------------------------------|-----------------------------------|--------------|-----------------|--------------|----------------------|----------------------------|--------------------|
| MULLEY et al. (1975a) | tiamina | hidroclo- reto | 6 | 121- 137,8 | 25 | 29,4 | 156,8 | |
| | | purê de ervilha | !nat | | | 25,7 | 246,9 | 9,3E-3 |
| | | purê de ervilha em salmoura | !nat | | 26,7 | 27,0 | 226,7 | |
| FELICI- OTTI & ESSELEN (1956) | tiamina | sol.tam- pão | 4,5- 7 | 108,8 -148,8 | 25 | 27,0 | 143,9 | 1,6E-2 |
| | | cenoura | 6,13 | | | | 191,6(119C) | 1,2E-2 |
| | | vagem ervilha | 5,83 6,75 | | | | 188,7(118C) 202,3(119C) | 1,22E-2 1,14E-2 |
| LENZ & LUND (1980) | tiamina | purê de ervilha | | 79,4- 103,9 | | 27 | 100,13 | 2,3E-2 |
| THIJS- SEN (1978) | tiamina | purê de ervilha | | 121,1 | 23,4 | | 160 | |
| CAMERON (1955) apud (183) | tiamina | vagens enlatadas | !nat | 10-27# | | 9,08 | | 3E-7 |
| | | feijões Li- ma enlat. | !nat | 10-27# | | 9,79 | | 3,4E-7 |
| | | milho bran- co enlat. | !nat | 10-27# | | 19,11 | | 1,9E-7 |
| | | milho ama- relo enlat | !nat | 10-27# | | 12,66 | | 2,5E-7 |
| | | erv. enlat | !nat | 10-27# | | 13,62 | | 2,6E-7 |
| HUANG& BOURNE (1983) | textura (*) Back-ex- trusion | feijão branco | | 100- 115,6 | 28,7 55,4 | 24,9 12,9 | 57,58 535,58 | 1,7E-1 4,3E-3 |

continuação ...

| AUTOR | ANALISE | PRODUTO | pH | TEMP (C) | Z (C) | Ea (kcal/ mol) | D121 (min) | k (1/min) |
|---------------------------------------|-----------------------------|--|------|----------------|----------------------|----------------------|---------------|--------------|
| RAO et al. (1981) | textura puntual | ervilha | | 98,9- 126,7 | 36,7 | 18,5 | 9,2 | |
| SILVA et al. (1981 1985) | textura puntual | feijao preto | | 90-135 | | | | |
| | | -s/macer. | | | 36 | 19,1 | 35,4\ | 6,48E-2 |
| | | -mac. agua | | | 22 | 31,3 | 10,2\ | 2,26E-1 |
| | | -mac. sol. salina | | | 17 | 38,9 | 2,06\ | 1,118 |
| QUAST& SILVA (1977) | textura Prensa Kramer | feijao preto | | 98-127 | 19 | 35,5 | 20\ | |
| | | feijao marrom | | 98-127 | 18 | 37,5 | | |
| | | soja | | 98-127 | 16 | 43,5 | | |
| | | erv. Alaska | | 98-127 | 16 | 42,2 | | |
| HAYAKA- WA et al. (1977) | qual. organo- leptica | vagens milho ervilha | | 79,4- 148,8 | 28,9 31,7 28,3 | | 4,5 | |
| QUAST& SILVA (1977b) | textura Prensa Kramer | feijao preto | | | 21/ 19// | | | |
| RAO et al. (1985) | textura b.extrus | snap beans | | 98,9- 127 | 58,9 | 12 | 3,4 | |
| TSAO et al. (1978) apud(185) | lisina | arroz for- tificado L-lisina 15-20%agua | !nat | 115- 185 | | 12 | 426,48 | 5,4E-3 |

Continuação...

| AUTOR | ANALISE | PRODUTO | pH | TEMP (C) | Z (C) | Ea (kcal/ mol) | D121 (min) | k (1/min) |
|--|---------|------------------|------|-------------|----------|----------------------|---------------|--------------|
| TAIRA et al. (1966) apud(185) | lisina | pasta de soja | !nat | 100- 126 | | 30,1 | 794 | 2.9E-3 |

() A temperatura dentro dos parênteses no trabalho de FELICIOTTI & ESSELEN (1957) representa a temperatura em que os valores de D e k foram tomados.

Temperatura de referência adotada= 20 C

* Existência de duas reações de primeira ordem: mecanismos 1 e 2.

\ Com base no tempo para atingir 150 gf ("eating-soft")

\\ Valor de D a 120 C.

/ Para grau de cozimento de 2,5 lbf/g e grau de hidratação de 8 g água/ 100 g

// Idem, só que para grau de hidratação de 120 g água/100 g.

!nat- pH natural do produto

3. MATERIAL E METODOS

3.1. MATERIA-PRIMA UTILIZADA

3.1.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATERIA-PRIMA

Neste trabalho foi utilizado feijão comum (Phaseolus vulgaris L.), variedade carioquinha, colhido em setembro de 1988, no município de Guaira, S.P. Esta variedade foi escolhida por ser uma das usadas industrialmente.

A análise da composição centesimal da amostra foi realizada segundo as diferentes metodologias reunidas no Método de Wende (23), sendo determinadas as seguintes frações: umidade/massa seca, resíduo mineral (cinzas), extrato etéreo (lipídeos), proteína bruta, fibra bruta e extrativos não nitrogenados (carboidratos).

3.1.2. ARMAZENAMENTO

O feijão foi acondicionando em sacos de estopa, em câmara de refrigeração do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), na seção de Operações Unitárias. Durante todo o período de trabalho a temperatura e a umidade relativa desta câmara foram acompanhadas, tendo como valores médios 2,7 C e 77,3%, respectivamente. Estas condições de armazenamento foram escolhidas para minimizar o "hardshell" (MOSCOSO et al., 1984; BURR et al., 1968)

3.1.3. MACERAÇÃO

A maceração foi efetuada em erlenmeyers colocados dentro de um banho termostaticado mantido a 40 C por um período de 4 horas, contado a partir do instante em que os erlenmeyers foram introduzidos no banho. O tempo de hidratação de 4 horas foi escolhido devido a sua praticidade e ao fato de resultar basicamente o mesmo peso drenado depois do cozimento que um tempo de hidratação de 16 horas. A temperatura selecionada foi a de 40 C, porque, segundo KON (1979), é esta a temperatura que provoca uma menor extração de solutos, juntamente com a temperatura ambiente, só que requerendo um menor tempo de hidratação, inclusive citando que o conteúdo de tiamina no grão é igual antes e depois da operação.

Ao feijão limpo, após escolha e lavagem, juntou-se uma solução salina 2%(p/v) como sugerida por QUAST e SILVA (1977a), observando-se uma relação sólido-líquido de 1:4. Esta relação sólido-líquido foi escolhida mediante testes experimentais preliminares e por ser um valor coerente com os utilizados na literatura (LUH et al., 1975; SILVA et al., 1981, 1985; ROCKLAND et al., 1977)

A maceração foi utilizada porque, conforme SILVA et al. (1981), os feijões macerados têm uma melhor resposta ao cozimento em termos de textura. Desta forma, um aumento na temperatura de processamento promove o amolecimento mais rápido do que sem maceração.

3.2 METODOS ANALITICOS

3.2.1. DETERMINAÇÃO DE TIAMINA (VITAMINA B₁)

Utilizou-se o Método Espectrofluorimétrico descrito por STROHECKER e HENNING (1966). A solução-padrão estoque de B₁ foi preparada de forma a conter cerca de 100ug de vitamina B₁/ml. A partir desta preparou-se uma nova solução (solução 2) cuja concentração exata de vitamina B₁ foi determinada por leitura espectrofotométrica na região ultra-violeta ($\lambda=234\text{nm}$ e 272nm). Diluições conhecidas desta solução 2 foram empregadas na construção das curvas de calibração requeridas pelo método. Tanto a solução-padrão estoque, como a solução 2, foram estocadas em frasco âmbar, em geladeira.

Devido à formação de espuma durante a etapa de autoclavagem do feijão para extração da tiamina, o que resultava na inutilização das análises, recorreu-se a adição de um anti-espumante (1 gota de derivado de silicone da Dow Chemical Co.). Este anti-espumante foi adotado após confirmação da sua não interferência nos resultados.

Usou-se CLARASE (40 000 unidades) na etapa de digestão enzimática.

A determinação da vitamina B₁ foi efetuada no feijão cru (grão) e nas amostras de feijão submetidas aos diferentes tratamentos térmicos. Essas amostras tinham sido congeladas em atmosfera inerte a -18 C logo depois do término de cada processamento.

amostras estocadas a vitamina foi quantificada. No caso do feijão cru, a determinação foi feita após remoção da câmara de armazenamento e moagem.

O teor de vitamina B₁ oxidado pelo ferricianeto alcalino para tiocromo foi lido em espectrofluorímetro AMINCO-BOWMAN (American Instrument Co., Inc.), com sensibilidade de até 0.0002 ug/ ml, nos comprimentos de onda de excitação de 374 nm e de emissão de 430 nm, e os resultados reportados a uma curva de calibração previamente construída, com concentrações conhecidas de vitamina B₁ versus fluorescência. As concentrações foram expressas em mg vitamina B₁/100 g amostra seca.

Para garantir a precisão do método, fez-se periodicamente a recuperação do método (usou-se o padrão no lugar da amostra) e da análise (quantidades conhecidas da amostra mais padrão, no lugar da amostra sozinha).

3.2.2. DETERMINAÇÃO DA LISINA DISPONIVEL

Utilizou-se o Método de KAKADE & LIENER (1969) modificado por RUIZ (1985). O princípio do método consiste na reação do grupo ϵ -amino livre da lisina com o ácido 2,4,6-Trinitrobenzeno-sulfônico (TNBS) em meio alcalino. Faz-se uma hidrólise da proteína modificada com ácido clorídrico e se extraem os produtos interferentes com éter etílico. Procede-se, então, à leitura dos complexos ϵ -Trinitrofenil(TNP)-lisina a 346nm.

Optou-se por uma filtração após autoclavagem da amostra, permitindo, desta forma, uma reação mais completa com o TNBS.

Devido à possibilidade de erro nos resultados das análises em função da interferência causada pela presença de carboidratos em quantidade considerável no feijão, fez-se um aminograma do feijão cru para comparar o valor da lisina total obtido com o valor encontrado de lisina disponível através do método com TNBS, também no feijão cru. Partiu-se do pressuposto que as quantidades de lisina total e de lisina disponível no feijão cru deveriam ser iguais.

O cálculo para determinar a quantidade de lisina disponível foi o seguinte:

$$C = (ABS \times PM) / (E \times e) \quad (34)$$

onde: C= concentração de lisina disponível (em g/litro);

ABS= Absorbância a 346nm (em UA-unidades de absorbância);

PM= peso molecular da lisina (146,2 g/mol);

E= Coeficiente de Extinção Molecular da lisina [1.46×10^4 UA/(mol x cm) (KAKADE E LIENER(1969))];

e= espessura da cubeta (1 cm);

Substituindo os valores acima em (34) temos:

$$C = (1.001 \times 10^2) \times (ABS) \text{ mg/ml} \quad (35)$$

3.2.3. DETERMINAÇÃO DA TEXTURA

O grau de cozimento (textura dos grão) foi medido em uma prensa de cisalhamento Kramer, Food Technology Corp., modelo TF-1 com um anel sensor TG-300 para testes cinéticos e TG-3000 para o feijão enlatado, acoplados ao registrador TR-1, sendo a velocidade de descida de 20 cm/min.

Uma célula contendo uma quantidade de produto drenado foi usada. Esta célula tem 10 lâminas de 1/8 in (3,2 mm) de espessura, que se movem através da amostra provocando sua compressão e cisalhamento.

A força de cisalhamento máxima (pico máximo da curva força x distância) obtida a partir da carta do registrador do equipamento e dividida pela massa total de amostra, foi tomada como a melhor indicação da textura do produto. Os resultados foram expressos em lbf/g.

3.2.4. DETERMINAÇÃO DA UMIDADE

Adotou-se o procedimento 14.002 da AOAC (13 edição, 1980). A determinação da umidade foi efetuada na matéria-prima (feijão cru) estocada, em triplicata, sempre que se iniciava uma nova etapa de trabalho, para garantir a precisão dos resultados expressos em massa seca.

3.2.5. DETERMINAÇÃO DE NITROGENIO (Proteína Bruta)

Utilizou-se o método de KJELDAHL (semimicro) da AOAC (13 edição, 1980), procedimento 14.026. As análises foram feitas em triplicata, no feijão cru, e o fator de correção para o cálculo de proteína adotado foi 6,25.

3.2.6. DETERMINAÇÃO DA RESISTENCIA TERMICA DO MICRORGANISMO ALVO DA ESTERILIZAÇÃO DO FEIJAO

3.2.6.1. SELEÇÃO DO MICRORGANISMO ALVO

O microrganismo escolhido foi o B. stearothermophilus após a confirmação de sua presença na matéria-prima utilizada. A contagem de microrganismos termofílicos causadores de acidez plana ("flat sour") foi efetuada segundo a metodologia do Compendium (SPECK, 1984). O feijão foi moído em moinho de facas, macerado usando-se 20 g de feijão e 80 ml de água estéril, e então filtrado com gase dupla estéril para retirar os pedaços maiores de casca visando facilitar a contagem.

O meio utilizado foi dextrose triptona agar (DTA) . A ativação térmica foi de 15 minutos a 100 C com agitação. Sendo o alimento de baixa acidez o alvo do processo seria o C. botulinum, mas devido a presença do B. stearothermophilus na matéria-prima, este último microrganismo foi utilizado como alvo devido a sua maior resistência térmica.

3.2.8.2. DETERMINAÇÃO DA RESISTENCIA TERMICA DO B. stearothermophilus EM PURE DE FEIJAO

Foi determinada através da utilização do Método do Tubo TDT selado, descrito por BIGELOW & ESTY (1920), modificado posteriormente por ESTY & WILLIAMS (STUMBO, 1973), acrescidas de algumas particularidades inerentes às nossas condições.

O procedimento adotado foi o seguinte:

1. Esterilização prévia de todo o material a ser usado, em autoclave, por 15 minutos a 121 C, inclusive o feijão previamente macerado por 4 horas a 40 C em salmoura 2%, mantendo-se a relação sólido-líquido 1:4;
2. Distribuição em tubos de vidro TDT estéreis, com diâmetro interno de 8 mm e espessura da parede 1 mm, de 1,8 ml de amostra, após sua homogeneização em liquidificador estéril; seguindo-se o fechamento imediato dos tubos com tampão de algodão. Nesta etapa, devido à viscosidade alta do feijão, não se pôde usar pipetas normais para colocação do feijão nos tubos. A distribuição do purê de feijão foi feita então, mediante pipetas com pontas compridas - para evitar que o material ficasse retido nas paredes do tubo - e diâmetro interno grande - para permitir a aspiração do feijão e evitar entupimento causado pelas suas cascas;
3. Ativação do inóculo: aquecimento por 15 minutos em água fervente de uma suspensão de esporos de B. stearothermophilus FS 1518, preparada no Laboratório de

Microbiologia da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA), da UNICAMP; pelo método de PFLUG (1982a), com uma população de $3,8 \times 10^6$ esporos/ml, quantificada em Dextrose Triptona Bromocresol Agar (DTBA).

4. Inoculação de 0,2 ml da suspensão ativada, em tubos TDT, sendo um tubo TDT para cada combinação tempo x temperatura de aquecimento. Nesta etapa foram utilizadas pipetas modificadas, com pontas compridas e diâmetro interno pequeno, para garantir que todo o inóculo estivesse em contato com o substrato;
5. Selagem dos tubos TDT com maçarico;
6. Colocação dos tubos TDT, no banho termostático - TERMOSTATO COMPACTO MGW LAUDA CS20 - com precisão ± 0.01 C, de acordo com as combinações de temperatura e de tempo especificadas na tabela 3.

Considerou-se o tempo zero como sendo o final do "lag" térmico. A determinação dos "lags" térmicos foi efetuada pela cronometragem do tempo que as amostras levavam para atingir a temperatura do banho termostático. Empregou-se, para este fim, um tubo TDT com amostra, igual aos preparados para os testes de resistência térmica (itens 1 - 4), dotados de um termopar Ecklund, de aço inox, conectado a um indicador de temperatura. Para cada temperatura escolhida, foram realizados 3 experimentos para medir o "lag", tomando-se a média como o "lag" térmico para aquela temperatura .

TABELA 3 - TEMPERATURAS E TEMPOS RESPECTIVOS, USADOS PARA DETERMINAÇÃO DA RESISTENCIA TERMICA DO B. stearothermophilus NO FEIJAO EM SOLUÇÃO SALINA 2%, RELAÇÃO SOLIDO-LIQUIDO 1:4

| TEMPERATURA (C) | TEMPOS DE AQUECIMENTO(min)* |
|-------------------|-----------------------------|
| 100 | 0/ 30/ 120/ 200/ 280/ 350 |
| 105 | 0/ 35/ 95/ 155/ 185/ 215 |
| 110 | 0/ 20/ 40/ 60/ 80/ 90 |
| 115 | 0/ 8/ 15/ 20/ 25/ 30 |
| 120 | 0/ 6/ 7/ 8/ 9/ 10 |

* Os tempos selecionados foram resultados de experimentos práticos, de modo a se obter contagens significativas

7. Imediatamente após o fim do tratamento térmico em banho, os tubos TDT foram transferidos para um recipiente com gelo fundente para que atingissem rapidamente a temperatura ambiente;
8. Os tubos TDT, após terem sido abertos assepticamente com uma vódea, tiveram 0.5 ml do seu conteúdo retirados com uma pipeta modificada, e diluídos em 4.5 ml de água estéril. A pipeta modificada apresentava uma ponta curta - para poder se retirar a quantidade de material necessária - e de diâmetro interno grande (devido à viscosidade alta do feijão em salmoura). Procederam-se então, às demais diluições sequenciais, sendo que somente as três últimas foram plaqueadas em duplicata. O meio de cultura utilizado foi dextrose triptona bromocresol Agar (DTBA);
9. As placas foram incubadas em estufa a 55 C, com contagens a 24 e 48 horas;

10. Com os dados obtidos, traçou-se a curva de sobreviventes e a curva "fantasma" de morte térmica para o estabelecimento dos valores D, z, e F₀ microbiológico requerido pelo processo.

3.2.7. DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DA DESTRUÇÃO TÉRMICA DA VITAMINA B (TIAMINA)

1

Devido à impossibilidade de se seguir o mesmo procedimento com tubos TDT do item 3.2.6., pela maior quantidade de amostra necessária para as análises, recorreu-se ao uso de reatores de aço inox de diâmetro interno 2,1 cm, espessura de parede 1 mm e altura 14,5 cm, e ao Bench Scale Equipment, pertencente ao Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), seção de operações unitárias. Este kit cinético consistia basicamente de dois banhos: um banho termostaticado de óleo com agitação e outro de água, também com agitação.

Em cada tubo de aço inox foi colocado 10g de feijão e 40ml de água destilada, juntamente com 0,8 g de cloreto de sódio, para se manter a relação sólido-líquido 1:4, após a maceração em banho termostaticado a 40 C por 4 horas.

Nos reatores de aço inox foram colocados termopares Ecklund de aço inox, conectados a um registrador de temperatura, o que permitia um monitoramento da temperatura interna dos reatores, bem como a determinação dos respectivos "lags" térmicos.

O equipamento dispunha de cinco braços vibratórios, onde eram ajustados os reatores de aço inox. A vibração foi utilizada somente na fase inicial de aquecimento para diminuir o tempo de "lag" térmico. O tempo de "lag" térmico foi determinado como no item anterior (item 3.2.6.), cronometrando-se o tempo que a amostra dentro dos tubos, colocados em pelo menos três braços diferentes do Bench Scale Equipment, levava para atingir a temperatura do banho.

Os tempos e temperaturas usados encontram-se na tabela 4, sendo que o tempo zero corrigido corresponde ao final do "lag" térmico (FELICIOTTI & ESSELEM, 1957; LENZ & LUND, 1980). Foram selecionadas cinco temperaturas e cinco tempos a cada temperatura, nas quais se determinou a concentração de tiamina remanescente conforme o item 3.2.1. O intervalo de temperatura de trabalho escolhido foi de 110 a 144 C, dividido igualmente em cinco temperaturas, para cobrir o intervalo usado na indústria de alimentos (OHLSSON, 1980b). Os cálculos dos tempos a cada temperatura foram feitos com base em valores de D determinados a partir de um D médio obtido da literatura de 194 minutos a 121 C e um Z médio de 26 C. O tempo total, necessário para que ocorresse três reduções decimais foi, então, obtido e dividido igualmente em cinco tempos (tempos em que as amostras eram retiradas do banho termostaticado). É importante se observar que todas as recomendações relativas à escolha das condições experimentais (item 2.2) foram seguidas: como o valor da meia-vida da tiamina é de 58.38 minutos, pôde-se seguir a metodologia do estado estacionário para determinação da cinética de

degradação; usaram-se 5 temperaturas com espaçamento inferior a Z/2 unidades (13 C) cobrindo um intervalo maior que 3 Z (78 C), por um tempo superior a 3 meias-vidas (219 h).

TABELA 4 - TEMPERATURAS E TEMPOS RESPECTIVOS, USADOS PARA A DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA TIAMINA EM FEIJÃO EM SALMOURA 2%, COM RELAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:4

| TEMPERATURAS (C) | TEMPOS DE AQUECIMENTO |
|--------------------|--|
| 110 | 0/ 5h12min/ 10h24min/ 15h/ 20h48min/ 26h |
| 118 | 0/ 2h31min/ 5h2min/ 7h34min/10h5min/12h36min |
| 128 | 0/ 1h3min/2h5min/3h8min/4h10min/5h13min |
| 136 | 0/ 31min/1h2min/1h32min/2h3min/2h34min |
| 144 | 0/ 15min11s/30min22s/45min32s/60min44s/1h16min |

No final do tempo de exposição, em cada temperatura, o braço com o reator em questão era deslocado para o banho de água fria, para que ocorresse o resfriamento imediato da amostra. A seguir, os reatores eram abertos, a amostra tinha seu pH medido e era transferida imediatamente para tubos de rosca, de vidro. Para evitar perdas de tiamina durante o armazenamento, borbulhou-se nitrogênio dentro dos tubos, que eram, a seguir, vedados com fita teflon, envolvidos em papel alumínio e congelados em freezer, a -18 C.

Posteriormente as amostras - uma amostra para cada combinação tempo x temperatura, em duplicata - eram descongeladas, homogeneizadas em virtis, e analisadas com relação aos seus conteúdos de tiamina remanescente, de acordo com o método descrito em 3.2.1.

Com os dados obtidos foi possível calcular-se os parâmetros cinéticos, D e Z, da degradação térmica da tiamina em feijão, plotando-se a curva de sobreviventes e curva "fantasma" TDT, respectivamente.

3.2.8. DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA LISINA DISPONÍVEL

O procedimento experimental foi o mesmo empregado para a tiamina (item 3.2.7), sendo que as combinações tempo x temperatura escolhidas, de modo a resultarem em uma redução de 3 D, tiveram como base um D médio de 794 minutos a 121 C e um Z médio de 21,1 C calculado a partir dos dados de TAIRA et al. (1966) apud (185). O tratamento térmico também está de acordo com o recomendado no item 3.2: meia-vida de 238,92 minutos, o que permite a utilização da metodologia em estado estacionário; 5 temperaturas espaçadas em mais de Z/2 unidades (10,55 C) cobrindo um intervalo superior a 3 Z (63,3 C), por um tempo de 11,9 h (superior a 3 meias-vidas).

As combinações tempo x temperatura utilizadas encontram-se na tabela 5.

A análise dos dados foi efetuada de forma similar à da tiamina (item 3.2.7.), obtendo-se para cada binômio tempo x temperatura, a concentração de lisina disponível remanescente, em duplicata, conforme o método exposto no item 3.2.2. Determinaram-se, então, os valores D e Z da degradação térmica da lisina disponível em feijão.

TABELA 5 - TEMPERATURAS E TEMPOS RESPECTIVOS, USADOS PARA DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA LISINA DISPONÍVEL EM FEIJÃO EM SALMOURA 2%, COM RELAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO 1:4

| TEMPERATURA(C) | TEMPOS DE AQUECIMENTO |
|-----------------|--|
| 110 | 0h/26h32min/52h45min/79h7min/105h29min/131h52min |
| 118 | 0h/11h2min/22h2min/33h3min/44h4min/55h5min |
| 128 | 0h/3h42min/7h24min/11h6min/14h48min/18h29min |
| 136 | 0h/1h32min/3h5min/4h38min/6h11min/7h43min |
| 144 | 0h/38min42s/1h17min/1h56min/2h35min/3h14min |

O tempo zero correspondeu ao final do tempo de "lag" térmico (mesmos tempos de "lag" determinados em 3.2.7).

A conservação das amostras para posteriores análises foi feita por meio de congelamento das mesmas, a -18 C, em tubos de rosca com atmosfera inerte, devidamente identificados, após determinação do pH das mesmas.

3.2.9. DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE AMOLECIMENTO DOS GRAOS DE FEIJÃO (TEXTURA)

Utilizou-se o mesmo equipamento (Prensa de Cisalhamento Kramer) e o mesmo procedimento (item 3.2.3.) para tratamento térmico das amostras descrito nos itens 3.2.7. e 3.2.8., mudando-se apenas as combinações tempo e temperaturas utilizadas, que se encontram relacionadas na tabela 6. Da literatura, determinou-se um valor base de D médio de 107,5 minutos e Z médio de 19 C. O tempo total de aquecimento, a cada temperatura, foi calculado de forma a abranger três reduções decimais, e dividido em 5 tempos iguais.

De forma similar à tiamina e à lisina disponível, a escolha dos dados experimentais está de acordo com o item 3.2. A meia-vida é de 32.35 minutos (estado estacionário), 5 temperaturas com intervalo superior a Z/2 unidades (9,5 C), cobrindo 3 Z (57 C), por um tempo maior que 3 meias-vidas (1,6 horas).

TABELA 6 - TEMPOS E TEMPERATURAS PRE-ESTABELECIDAS PARA A DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA CINÉTICA DE AMOLECIMENTO DOS GRÃOS DE FEIJÃO

| TEMPERATURA (C) | TEMPOS DE AQUECIMENTO |
|-------------------|---|
| 110 | 0h/24min/48min55s/1h13min/1h38min/2h2min |
| 118 | 0h/9min17s/18min33s/27min50s/37min7s/46min23s |
| 128 | 0h/2min46s/5min31s/8min17s/11min3s/13min49s |
| 136 | 0h/1min26s/2min6s/3min9s/4min12s/5min14s |

O tempo zero corresponde ao final dos tempos de "lag" térmico a cada temperatura.

Não se trabalhou à temperatura de 144 C devido ao excessivo amolecimento do grão, sendo os valores de D a 144 C obtidos por extrapolação.

Findo o tratamento térmico, procedeu-se à determinação do pH e as amostras foram drenadas em peneira, para separar os grãos da parte líquida, os quais foram guardados em bécker, pesados e fechados com plástico para evitar alteração do teor de umidade, e as análises, segundo o método descrito em 2.3., foram efetuadas imediatamente.

Devido à pequena quantidade de amostra obtida em cada reator, em torno de 20 g de feijão drenado, repetiu-se cada tratamento térmico três vezes para aumentar a precisão dos resultados.

A análise dos dados foi idêntica a efetuada com a tiamina (item 3.2.7) e a lisina disponível (item 3.2.8.). Com os dados obtidos determinou-se D e Z do amolecimento dos grãos de feijão.

3.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DOS PROCESSAMENTOS TERMICOS

O plano experimental selecionado foi um desenho ortogonal central composto para dois fatores $k^* = 2$, tempo e temperatura. Este desenho consiste no seguinte:

(1) Um conjunto de pontos correspondentes ao desenho 2^2 fatorial. Isto significa todas as combinações possíveis dos dois fatores com a variável de desenho nos níveis ± 1 . Estes pontos são chamados pontos de cubo. Há um total de 4 pontos de cubo;

(2) Um conjunto de pontos estrela ou axiais. O número de pontos estrela é igual a $2k^*$, sendo portanto 4 o número de pontos estrela (n). Nestes pontos um fator adquire valores $-\alpha$ e $+\alpha$, enquanto que o outro se mantém no nível zero. α é calculado pela fórmula de JOHN (1971) apud (110) como segue:

$$\alpha = 2 \sqrt{\frac{k^*/4 - 0.25}{k^*}} = 1.4142 \quad (36)$$

(3) Completa o desenho um conjunto de pontos centrais (n) com coordenadas da variável de desenho localizadas na origem. É necessário um número adequado de pontos centrais para conferir a

ortogonalidade e rotabilidade ao desenho, que pode ser calculado pela fórmula de JOHN (1971) apud (110) como:

$$n_0 = 4 \times (n_a^{1/2} + 1) - 2k^* \quad (37)$$

quando $n_a^{1/2}$ é um número inteiro. Para $n_a = 4$ e $k^* = 2$ o número de repetições do ponto central é 8.

O número de níveis das variáveis é 5, conforme pode ser observado na tabela 7. Os pontos centrais de coordenadas (0,0) correspondem a (121,1 C, 55,7 min) que é o tratamento térmico frequentemente usado pela indústria no Brasil para este alimento.

TABELA 7 - VALORES DE TEMPERATURAS E TEMPOS DE PROCESSAMENTOS, OBTIDOS ATRAVES DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

| VAR. CODIFICADAS | TEMPERATURAS (C) | TEMPO DE PROCESSAMENTO (min) |
|------------------|-----------------------|---------------------------------|
| -1, -1 | 119* | 27.6 |
| -1, 1 | 126 | 27.8 |
| 1, -1 | 119.1 | 82.6 |
| 1, 1 | 126 | 82.6 |
| -1.4142, 0 | 121.1 | 17.2 |
| 1.4142, 0 | 121.1 | 93.7 |
| 0, -1.4142 | 114.2 | 55.7 |
| 0, 1.4142 | 128 | 55.7 |
| 0, 0 | 121.1 | 55.7 |
| 0, 0 | 121.1 | 55.7 |
| 0, 0 | 121.1 | 55.7 |
| 0, 0 | 121.1 | 55.7 |
| 0, 0 | 121.1 | 55.7 |
| 0, 0 | 121.1 | 55.7 |
| 0, 0 | 121.1 | 55.7 |
| 0, 0 | 121.1 | 55.7 |
| 0, 0 | 121.1 | 55.7 |

* A temperatura do plano central composto correspondente a -1, foi modificada para 119 C por problemas de estabilização da temperatura (ver item 4.15)

3.4. METODOLOGIA UTILIZADA NOS ESTUDOS DE PENETRAÇÃO DE CALOR EM AUTOCLAVE

3.4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ENVASE

Foram utilizadas latas de 400 g de folha de flandres, revestidas com 5,6 g/cm² (estanhagem), tampa e fundo envernizados com óleo resinoso e pasta de zinco, com as seguintes dimensões: diâmetro externo 7,53 cm; diâmetro interno 7,06 cm; altura externa 9,56 cm e altura interna 9,18 cm.

3.4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS INSTALAÇÕES USADAS PARA REALIZAÇÃO DOS TESTES DE PENETRAÇÃO DE CALOR

Trabalhou-se com uma autoclave vertical programável por intermédio de um CONTROLADOR PULSCOPE TAYLOR, da Taylor Instrumentos Ltda. As temperaturas ao longo do processo eram lidas em um indicador de temperatura digital, a intervalos de 0.9 minutos.

3.4.3. DETERMINAÇÃO DO PONTO FRIO DAS LATAS COM FEIJÃO EM SALMOURA 2%

Devido à existência de transferência de calor por condução e convecção no feijão em salmoura enlatado, procurou-se determinar o ponto onde a transferência de calor se processava de forma mais lenta (ponto frio), que é o ponto mais crítico de qualquer tratamento térmico.

Foram realizados três testes com três latas cada um. Os termopares foram colocados ao longo do eixo central, na vertical, em três alturas distintas:

- a) No centro geométrico (condução pura): 4,58 cm do fundo da lata;
- b) A 15% da altura interna da lata (convecção): 1,38 cm do fundo da lata;
- c) A uma distância intermediária entre a) e b): 2,98 cm do fundo da lata;

3.4.4. PREPARO DAS LATAS COM AMOSTRAS PARA O TESTE DE PENETRAÇÃO DE CALOR PROPRIAMENTE DITO

3.4.4.1. COLOCAÇÃO DOS TERMOPARES:

Os termopares rígidos Ecklund de baquelite, com diâmetro externo 0,5 cm e comprimento 4 cm, conectados a um indicador de temperatura, foram usados para monitorar o desenrolar dos testes de penetração de calor. Em todos os testes foram colocadas pelo menos duas latas com termopar no ponto crítico, determinado em 3.4.3. O esquema de colocação dos termopares nas latas se encontra na figura 4.

3.4.4.2. PREPARO DAS AMOSTRAS:

O feijão foi preparado juntando-se, para cada lata 80 g de feijão, 320 ml de água destilada (relação sólido-líquido 1:4) e 6.4 g de cloreto de sódio (solução salina 2%). O conteúdo de cada

lata foi macerado em banho termostático a 40 C por 4 horas, contados a partir da sua imersão no banho.

Cada lata foi preparada individualmente para evitar erros devidos à hidrossolubilidade e lixiviação de alguns componentes do feijão, uma vez que os resultados são expressos em função das concentrações iniciais.

A própria água da maceração foi usada como líquido de enchimento para cada uma das latas, durante o processamento térmico.

3.4.5. RECRAVAÇÃO:

Após a maceração, as latas foram recravadas a vácuo, sem espaço livre para evitar variação de lata para lata.

3.4.6. PROCESSAMENTO TÉRMICO DO FEIJÃO:

Os testes de penetração de calor foram realizados conforme o planejado no item 3.3. Todos os experimentos foram efetuados com no mínimo 2 latas com termopares localizados no ponto frio determinado no item 3.4.3., para monitoramento de cada teste e posterior cálculo do valor de esterilização do processo; também foram processadas 1 lata para análise da tiamina e lisina disponível; 1 lata para determinação de textura e pelo menos uma lata para avaliação da esterilidade comercial do processamento térmico aplicado.

As latas, após serem recravadas, foram colocadas de forma

equidistante do ponto central do cesto da autoclave, sendo monitoradas as diferentes temperaturas ao longo do processo por (a) três termopares rígidos Ecklund de baquelite diâmetro 0,5 cm, e comprimento 5,12 cm, para acompanhamento da temperatura da autoclave (localizados no cesto, junto às latas, sendo que dois destes estavam dentro de latas sem fundo e sem tampa - para proteção mecânica dos mesmos - e um estava solto no cesto); e b) três termopares colocados cada um em uma lata com amostra.

Consideraram-se os tempos especificados no planejamento experimental (tabela 7, item 3.3) como tempo de Ball. Fez-se necessário, então, cronometrar o tempo de "come up" de cada teste e se subtrair 42% desse valor, do tempo de Ball. O tempo obtido por esta diferença foi o tempo de processamento à temperatura de processo.

No o final do resfriamento, quando as latas estavam em torno de 40 C, elas foram armazenadas a temperatura ambiente para análises posteriores, com exceção daquelas com termopares, as quais foram abertas e seus conteúdos imediatamente congelados a -18 C em frascos âmbar. Nas amostras destinadas para as análises de lisina disponível e de tiamina remanescentes foi injetado nitrogênio, para garantir uma atmosfera inerte no interior dos frascos.

Para cada combinação tempo x temperatura foi calculado o valor de esterilização do processo pelo Método Geral (STUMBO, 1973). A área sob a curva de letalidade x tempo foi calculada usando-se a

área sob a curva de letalidade x tempo foi calculada usando-se a Regra de Simpson. Para tanto foi criado um programa computacional, FVAL4 (ver apêndice 4), em linguagem FORTRAN. O Método Geral foi o escolhido devido a presença de condução e convecção dentro do produto enlatado.

3.5. DETERMINAÇÃO DA TIAMINA REMANESCENTE APOS O PROCESSAMENTO TERMICO EM AUTOCLAVE

Após a abertura das latas, ou descongelamento das amostras (ver item 3.4.6.), foram medidos o pH e efetuada a homogeneização em Virtis. Retirou-se, então, material para as análises, em duplicata, de tiamina remanescente como descrito em 3.2.1.

3.6. DETERMINAÇÃO DA LISINA DISPONIVEL APOS O PROCESSAMENTO TERMICO

O procedimento empregado foi o mesmo do item 3.6., só que utilizando o método para análise de lisina disponível descrito em 3.2.2.

3.7. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE AMOLECIMENTO DOS GRAOS DE FEIJAO RESULTANTE DO PROCESSAMENTO TERMICO

A determinação da textura foi realizada utilizando-se a metodologia detalhada em 3.2.3. após três semanas, para que o conteúdo das latas entrasse em equilíbrio. As latas foram então abertas e os grãos drenados. As análises foram feitas em duplicata, com amostras de 100 g cada uma.

3.8. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO TÉRMICO

Os parâmetros utilizados na otimização do processamento térmico do feijão enlatado foram os seguintes: (a) menor degradação térmica da vitamina B1(tiamina); (b) menor degradação térmica da lisina disponível; (c) amolecimento dos grãos de feijão (textura satisfatória ao paladar, conforme item 2.4.4.3). A restrição imposta, em todos os casos, foi que o valor de esterilização do processo seja no mínimo superior a 4 reduções decimais do microrganismo alvo da esterilização ($F \geq 14,6$).

A tiamina foi escolhida como índice da severidade do tratamento térmico; a lisina disponível por ser o aminoácido limitante nos cereais, como o arroz, com quem o feijão é geralmente consumido; e a textura por ser o fator de qualidade determinante na aceitação do produto final.

Utilizou-se o procedimento PROC RSREG do SAS para o cálculo do modelo quadrático ajustado e a opção ridge para a análise do caminho dos máximos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATERIA-PRIMA

A matéria-prima (Phaseolus vulgaris L.) foi analisada conforme o exposto no item 3.1., no Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Maria (RS). O resultado se encontra na tabela 8.

Os valores médios encontrados estão dentro do relatado pela literatura: JACKIX (1978), MORAES & ANGELUCCI (1971) e ANTUNES & SGARBIERI (1979).

TABELA 8 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO FEIJÃO CARIOQUINHA (Phaseolus vulgaris L.)

| ANALISE | TEOR(g%) | TEOR(g%b.s.) |
|--------------|----------|--------------|
| umidade | 10,1 | |
| lipídeos | 1,1 | 1,2 |
| proteínas | 22,1 | 24,6 |
| fibra bruta | 4,4 | 4,9 |
| carboidratos | 59,3 | 66,0 |
| cinzas | 3,0 | 3,3 |
| Total | 100,0 | 100,0 |

4.2. QUANTIFICAÇÃO DE MICROORGANISMOS TERMOFILICOS PRODUTORES DE ACIDEZ PLANA E DETERMINAÇÃO DA PRESENÇA DE B. stearothermophilus NA MATERIA-PRIMA

Na tabela 9 apresentamos os resultados da contagem de bactérias produtoras de "flat sour". A média destas contagens está em torno de $1,7 - 2 \times 10^2$ esporos/10 g de amostra. Como a 55 C pode

ocorrer o crescimento de "flat sour" termofílico e "flat sour" termodúrico, as culturas que cresceram a 55 C foram testadas quanto ao crescimento a 65 C, de forma a eliminar a presença dos bacilos termodúricos. Os resultados deste teste de crescimento estão na tabela 10. Note-se que a amostra 4 foi a que apresentou maior percentagem de "flat sour" termofílico, pois das 64 culturas testadas, 41 (64%) foram positivas ao crescimento. A percentagem média das culturas testadas positivas para B. stearothermophilus foi de 31%.

Se levarmos em consideração uma média de termófilos de 2×10^2 , 31% deste valor corresponderia a 64,2 esporos de B. stearothermophilus/10g de amostra. Se aplicarmos 4 reduções decimais, esta população ficaria reduzida a 0,006 esporos/10 g de produto final, que resultaria em 0,24 esporos/lata (400 g de amostra/lata).

Cabe indicar que não existe padrão de "flat sour" reportado na literatura para este tipo de produto. O padrão mais próximo é da NCA (National Cannery Association) para amido adicionado em alimentos enlatados, que indica que em cinco amostras a média não pode exceder a 50 esporos/10 g (SPECK, 1984).

TABELA 9 - QUANTIFICAÇÃO DOS MICRORGANISMOS CAUSADORES DE ACIDEZ PLANA NA MATERIA-PRIMA (TEMPERATURA DE INCUBAÇÃO= 55 C/48 HORAS)

| TEMPO (h) | CONTAGEM NO | | CONTAGEM NO | | |
|-----------|-------------|-----------------|-------------|--------------------|-------|
| | M | NO | M | NO | |
| | O | FEIJAO MACERADO | O | FEIJAO TRITU- | |
| | S | TRITURADO EM | R | RADO EM MOINHO DE | |
| | T | LIQUIDIFICADOR | A | FACAS, SUSPENSO EM | |
| | R | ESTERIL | S | SALMOURA 2% E | |
| | A | | F | FILTRADO EM GASE | |
| | S | (UFC/10g) | D | DUPLA | |
| | | | | (UFC/10g) | |
| | | | | (UFC/10g) | |
| 48 | 1 | 120 | | 216 | |
| | 2 | 128 | | 52 | |
| | 3 | 108 | 170,4 | 328 | 207,2 |
| | 4 | 192 | | 256 | |
| | 5 | 176 | | 184 | |

* X_1 e X_2 são valores médios dos valores da coluna a sua esquerda, respectivamente.

TABELA 10- RESULTADOS DO TESTE DE CRESCIMENTO A 65 C, EM AGAR NUTRIENTE, DAS CULTURAS PRODUTORAS DE ACIDEZ PLANA

| AMOS-TRAS | N TOTAL DE CULTURAS INCUBADAS | N DE CULTURAS COM CRESCIMENTO + | %CULTURAS COM CRESCIMENTO+ |
|-----------|-------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| 1 | 54 | 21 | 38,9 |
| 2 | 12 | 1 | 8,3 |
| 3 | 82 | 20 | 24,4 |
| 4 | 64 | 41 | 64,1 |
| 5 | 46 | 10 | 21,7 |

4.3. DETERMINAÇÃO DOS "LAGS" TERMICOS ENCONTRADOS NOS TUBOS DE VIDRO TDT

Os "lags" térmicos avaliados nos tubos de vidro TDT, conforme o descrito no item 3.3.6., estão expostos na tabela 11. As médias

destes "lags" para cada temperatura são: 2,6 min (100 e 105 C); 2,4 min (110 C); 2,3 min (115 C) e 2,2 min (121 C).

TABELA 11- DETERMINAÇÃO DOS "LAGS" TERMICOS DOS TUBOS TDT DE VIDRO, USADOS NA DETERMINAÇÃO DA RESISTENCIA TERMICA DO B. stearothermophilus

| TEMPERATURA (C) | LAG 1 (min) | LAG 2 (min) | LAG 3 (min) | LAG MEDIO (min) |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| 100 | 2,3 | 2,9 | 2,6 | 2,6 |
| 105 | 2,5 | 2,6 | 2,6 | 2,6 |
| 110 | 2,3 | 2,4 | 2,6 | 2,5 |
| 115 | 2,2 | 2,3 | 2,3 | 2,3 |
| 120 | 2,1 | 2,2 | 2,1 | 2,2 |

Estes valores médios foram utilizados na determinação da resistência térmica do B. stearothermophilus, subtraindo-os dos tempos programados de aquecimento, correspondentes a cada temperatura, no banho termostatizado.

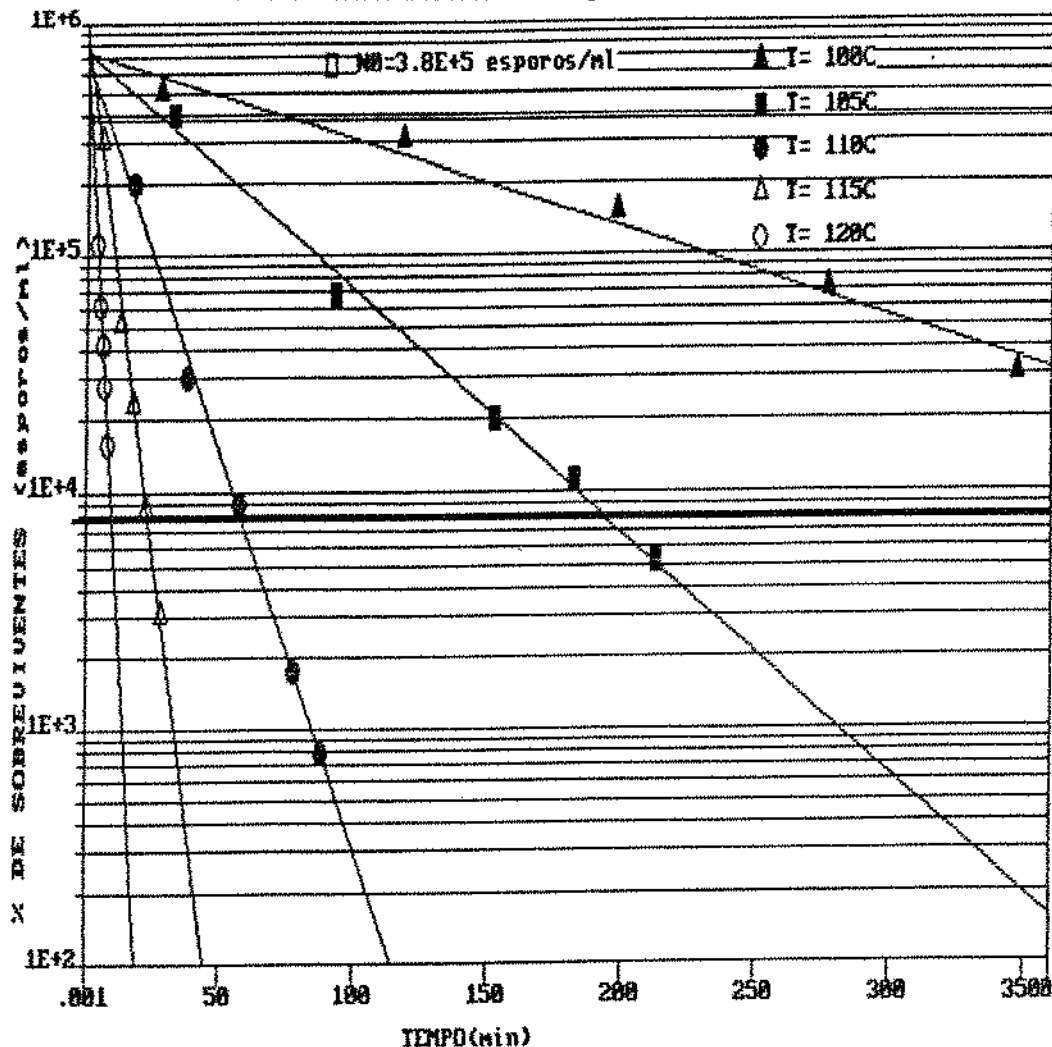
4.4. DETERMINAÇÃO DA RESISTENCIA TERMICA DO B. stearothermophilus NO FEIJAO

Como descrito no item 3.3.6., graficou-se inicialmente, para cada temperatura de trabalho, o logaritmo do número de sobreviventes pelo tempo de aquecimento correspondente (ver tabela 12 e gráfico 1). Obtiveram-se retas com coeficientes de correlação muito altos, de -0.991 a -0.997, excetuando-se por uma pequena porção curvilínea inicial, indicada por valores de R na faixa de 1.67 a 2.24 (tabela 13).

TABELA 12 - RESISTENCIA TERMICA DO B. stearotherophilus FS 1518
 NO FEIJÃO MACERADO EM SOLUÇÃO SALINA 2%, RELAÇÃO SOLIDO-LÍQUIDO
 1:4

| TEMPERATURA (C) | TEMPO (min) | TEMPO CORRIGIDO* (min) | N (esporos/ml) |
|--------------------|----------------|---------------------------|-------------------|
| 100 | 30 | 27,38 | 5,00E+5 |
| | 120 | 117,38 | 3,00E+5 |
| | 200 | 197,38 | 1,50E+5 |
| | 280 | 277,38 | 7,09E+4 |
| | 350 | 347,38 | 3,02E+4 |
| 105 | 35 | 32,41 | 4,00E+5 |
| | 95 | 92,41 | 6,90E+4 |
| | 155 | 152,41 | 2,00E+4 |
| | 185 | 182,41 | 1,10E+4 |
| | 215 | 212,41 | 5,20E+3 |
| 110 | 20 | 17,55 | 2,00E+5 |
| | 40 | 37,55 | 3,00E+4 |
| | 60 | 57,55 | 9,00E+3 |
| | 80 | 77,55 | 1,77E+3 |
| | 90 | 87,55 | 7,80E+2 |
| 115 | 08 | 5,74 | 3,00E+5 |
| | 15 | 12,74 | 5,10E+4 |
| | 20 | 17,74 | 2,30E+4 |
| | 25 | 22,74 | 8,60E+3 |
| | 30 | 27,74 | 3,00E+3 |
| 120 | 06 | 3,87 | 1,10E+5 |
| | 07 | 4,87 | 6,10E+4 |
| | 08 | 5,87 | 4,20E+4 |
| | 09 | 6,87 | 2,80E+4 |
| | 10 | 7,87 | 1,60E+4 |

*Tempo corrigido= tempo total - "lag" térmico(ver tabela 11)



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 - ▲

$$(5.873E+00) + (-3.809E-03)*X$$

THE VARIANCE - 3.309E-03

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 2 - ■

$$(5.874E+00) + (-1.022E-02)*X$$

THE VARIANCE - 2.629E-03

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 3 - ●

$$(5.839E+00) + (-3.357E-02)*X$$

THE VARIANCE - 3.065E-03

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 4 - △

$$(5.931E+00) + (-8.880E-02)*X$$

THE VARIANCE - 2.450E-03

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 5 - ○

$$(5.802E+00) + (-2.013E-01)*X$$

THE VARIANCE - 5.287E-04

O inverso negativo dos coeficientes angulares de cada reta foram considerados como Tempos de Redução Decimal a cada temperatura e encontram-se na tabela 13.

TABELA 13 - VALORES DO TEMPO DE REDUÇÃO DECIMAL(D) PARA O B.stearothermophilus EM FEIJAO

| TEMPERATURA(C) | D(min) | CORRELAÇÃO | R* |
|----------------|--------|------------|------|
| 100 | 262,56 | -0,9912 | 1,96 |
| 105 | 97,85 | -0,9969 | 1,96 |
| 110 | 29,79 | -0,9979 | 1,82 |
| 115 | 11,26 | -0,9974 | 2,24 |
| 120 | 4,97 | -0,9967 | 1,67 |

*R é a razão entre a concentração pseudo-inicial(extrapolação da regressão linear da curva de sobreviventes) e a concentração inicial real.

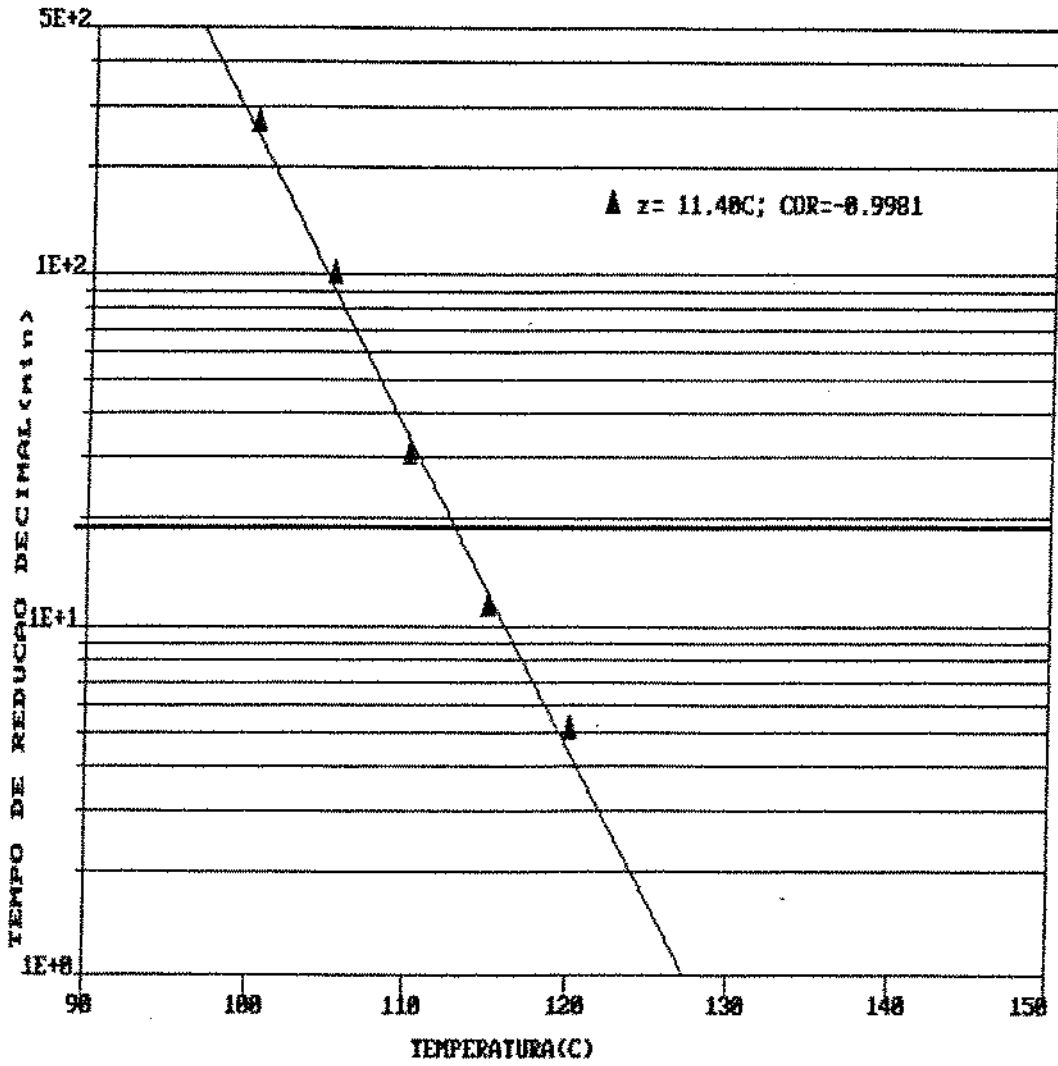
Já o valor z foi determinado pelo inverso negativo do coeficiente angular da reta obtida plotando-se logaritmo D x Temperatura (Gráfico 2). Este e outros parâmetros cinéticos encontram-se na tabela 14.

TABELA 14 - PARAMETROS CINETICOS DA RESISTENCIA TERMICA DO B.stearothermophilus FS 1518 EM FEIJAO EM SALMOURA 2%, pH 5.0

| FAIXA DE TRABALHO(C) | D121(min) | k (1/min) | z (C) | Ea (kcal/mol) |
|-----------------------|-----------|-----------|--------|---------------|
| 100 - 120 | 3,6 | 0,63096 | 11,4 | 62,31 |

GRÁFICO 2

CURVA "FANTASMA" TDT - B.Stearotherophilus FS1518



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -

$$(1.117E+01) + (-8.770E-02) * X$$

THE VARIANCE - 1.435E-03

Alguns valores comparativos encontrados na literatura estão na tabela 15.

TABELA 15 - DADOS ENCONTRADOS NA LITERATURA RELATIVOS A RESISTENCIA TERMICA DO B. stearothermophilus

| AUTOR | MEIO DE SUSPENSÃO | D121 (min) | z (C) | R |
|------------------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| MATSUDA et al.(1983) | tampão pH 7,0 | 5,10 (3.65-6.79) | 7,5 | 2,51 (0,60-5,01) |
| KNOCK (1954) | feijão | 4 | 11.53 | |
| STUMEC(1973) | | 4 - 5 | 8 - 9 | |
| PFLUG(1982c) (linhagem PBDT) | sol. salina com dextrose 5% | 1,3 | 11.40 (9.3-12.1) | 1,19 |
| | água | 4,0 | 8,4 (7,3-11,4) | |
| | solução aquosa dextrose 5% | 2,42 | 10,3 | 1,16 |

Os resultados por nós encontrados estão muito próximos dos encontrados por KNOCK (1954), que também trabalhou com feijão. PFLUG (1982c) determinou exatamente o mesmo valor de z (z= 11,40 C) para o B. stearothermophilus em solução salina com 5% de dextrose.

Como a resistência maior dos não patogênicos é um fator determinante no estabelecimento do processamento térmico aplicado, usaremos, como valor de esterilização mínimo aceitável (F) para o produto em questão, o valor de 4 Reduções Decimais, o que totaliza 14,6 min a 121 C. Considerando um valor de D de

121

0,21 minutos para o C. botulinum este tempo é equivalente a 60 reduções do C. botulinum.

4.5. ANALISE DA EFICIENCIA DO CONTROLE DE TEMPERATURA DO BANHO TERMOSTATIZADO USADO NA DETERMINAÇÃO DOS PARAMETROS CINETICOS DE DEGRADAÇÃO TERMICA

O controle de temperatura do kit de óleo mostrou-se razoável, com uma variação da temperatura nunca superior a $\pm 0,5$ C, conforme observa-se na tabela 16, calculada com o emprego do pacote estatístico SAS, da SOFT CONSULTORIA. Os coeficientes de variação determinados para cada temperatura foram os seguintes: a 110, 128 e 136 C o coeficiente de variação foi 0,3%; a 118 C foi 0,4% e a 144 C, 0,2%.

É importante salientar que uma vez encontrado o ajuste ideal para o controle da temperatura do banho e após estabilização desta temperatura, os controles de temperatura não foram mais alterados até que todas as amostras necessárias fossem obtidas, a fim de evitar variações na carga térmica aplicada.

TABELA 16- ANALISE DA EFICIENCIA DO CONTROLE DE TEMPERATURA DO KIT CINETICO EMPREGADO

| TEMPERATURA (C) | N | MEDIA (C) | DESVIO PADRAO (C) | VALOR MINIMO(C) | VALOR MAXIMO(C) |
|----------------------|----|----------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| 110 | 33 | 110,1 | 0,36 | 109,5 | 110,9 |
| 118 | 55 | 118,2 | 0,47 | 117,5 | 119,0 |
| 128 | 44 | 128,1 | 0,38 | 127,3 | 129,0 |
| 136 | 55 | 136,3 | 0,43 | 135,5 | 137,0 |
| 144 | 49 | 144,0 | 0,35 | 143,5 | 145,0 |

N- Número de dados de temperatura analisados. Estes valores de temperatura foram registrados com termopares no banho.

4.6. DETERMINAÇÃO DOS "LAGS" TÉRMICOS NOS TUBOS DE AÇO INOX

Os valores dos "lags" térmicos dos tubos de aço inox usados na avaliação da cinética de degradação térmica de nutrientes e fator de qualidade encontram-se na tabela 17.

TABELA 17- DETERMINAÇÃO DOS "LAGS" TÉRMICOS DOS TUBOS DE AÇO INOX, USADOS NA AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE NUTRIENTES E FATOR DE QUALIDADE

| TEMPERATURA (C) | LAG 1 (min) | LAG 2 (min) | LAG 3 (min) | LAG 4 (min) | LAG MEDIO (min) | COEF. DE VA- RIACAO% |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|-------------------------|
| 110 | 4,2(b1) | 3,9(b2) | 3,8(b3) | 2,7(b5) | 3,6 | 18,2 |
| 118 | 4,8(b1) | 4,0(b2) | 3,4(b3) | 4,5(b2) | 4,2 | 14,6 |
| 128 | 4,0(b1) | 4,4(b3) | 4,0(b5) | 4,6(b1) | [4,1(b5)] | |
| | | | | | 4,2 | 6,4 |
| 136 | 3,6(b1) | 3,8(b2) | 3,0(b4) | 3,4(b1) | [2,5(b3)] | |
| | | | | | 3,3 | 15,7 |
| 144 | 3,8(b1) | 3,9(b2) | 3,8(b3) | 3,6(b5) | 3,8 | 3,3 |

(bn)Braço do kit cinético no qual foi colocado o tubo de aço inox utilizado na determinação do "lag" térmico

[]Outros valores do "lag" medidos, além dos quatro previstos no planejamento experimental.

Observa-se que os "lags" térmicos dos tubos de aço inox são maiores do que os dos tubos de vidro (item 4.4). Optou-se pelos tubos de aço inox (ver figura 3) devido à necessidade de se ter uma maior quantidade de amostra para permitir as análises de tiamina, lisina disponível e grau de textura após os tratamentos térmicos.

4.7. DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA TIAMINA EM FEIJÃO EM SOLUÇÃO SALINA 2%

A degradação térmica da tiamina no feijão foi estabelecida conforme o descrito no item 3.3.1. Os dados obtidos encontram-se na tabela 18, e o gráfico 3 corresponde à Curva de Sobreviventes ou Curva de tiamina remanescente x tempo. Os valores de D, com os respectivos coeficientes de correlação estão na tabela 19.

Note-se que para os maiores tempos programados, a cada temperatura, não se obtiveram dados de tiamina remanescente devido a limitações de sensibilidade do espectrofluorímetro.

O valor de Z foi calculado como no item anterior e a Curva "Fantasma" TDT está representada no gráfico 4. O resumo dos parâmetros cinéticos encontrados está na tabela 20.

TABELA 18 - CALCULO DA TIAMINA REMANESCENTE EM FEIJAO TERMICAMENTE PROCESSADO EM TUBOS DE ACO INOX

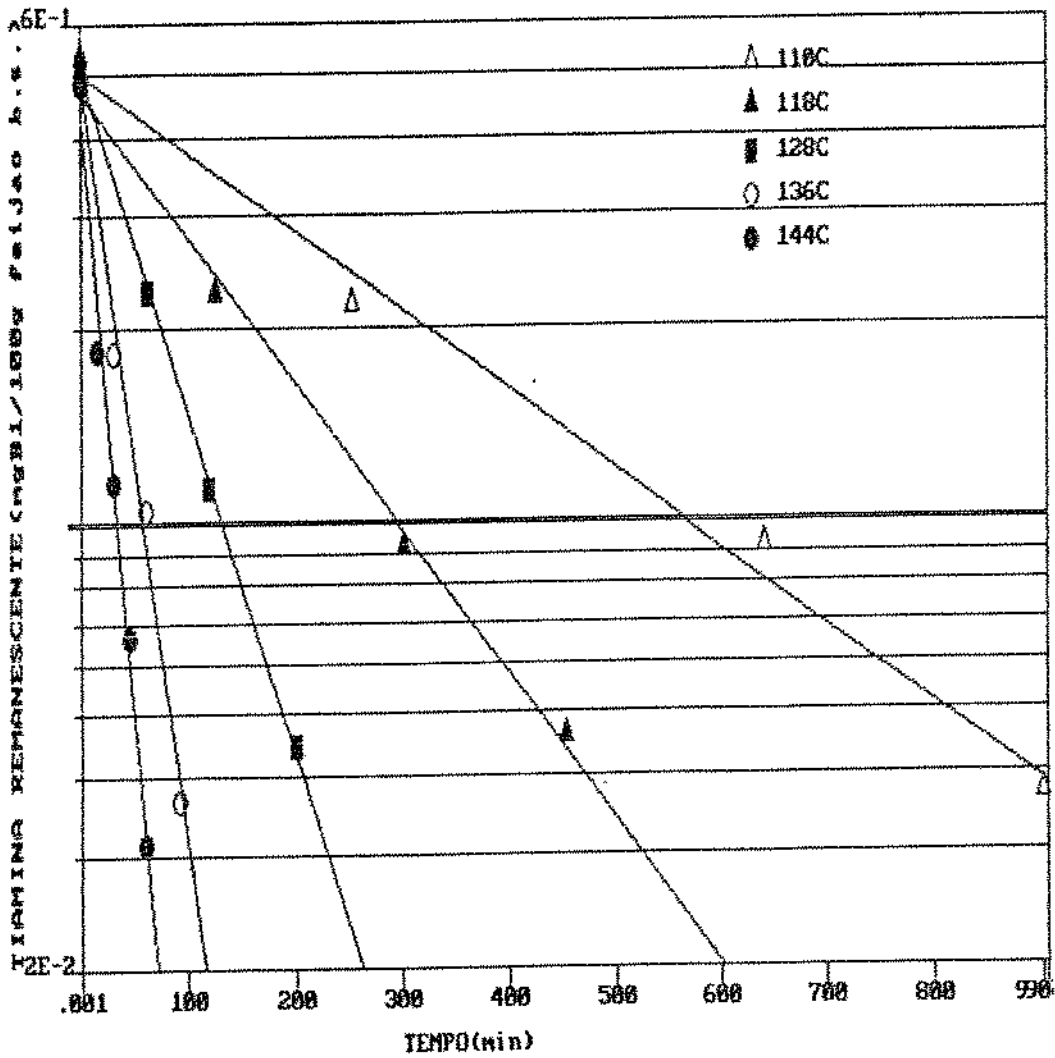
| TEMPERATURA (C) | TEMPO (min) | TIAMINA REMANESCENTE* | | MEDIA* | TIAMINA REMANESCENTE# |
|--------------------|----------------|--------------------------|-----------|---------------|--------------------------|
| | | amostra 1 | amostra 2 | | |
| 110 | [0] | 102,58 | 84,18 | (88,92) | |
| | | | | 91,89 | 0,5318 |
| | 253 | 36,19 | 38,41 | 37,3 | 0,2158 |
| | 642 | 18,21 | 14,79 | (14,13;15,84) | |
| | | | | 15,74 | 0,0911 |
| | 900 | 6,35 | 6,45 | 6,40 | 0,0370 |
| | 1248 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 118 | [0] | 97,64 | 75,67 | 86,66 | 0,5015 |
| | 126 | 38,99 | 38,95 | 38,97 | 0,2255 |
| | 302 | 13,42 | 16,18 | 15,79 | 0,0914 |
| | 454 | 12,94 | 2,98 | 7,96 | 0,0461 |
| | 605 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 128 | [0] | 94,54 | 83,54 | 89,04 | 0,5153 |
| | 63 | 32,12 | 46,8 | 39,46 | 0,2284 |
| | 120 | 21,74 | 17,3 | 19,52 | 0,1130 |
| | 200 | 6,71 | 8,61 | 7,66 | 0,04433 |
| | 250 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 136 | [0] | 107,2 | 110,9 | 109,05 | 0,5025 |
| | 31 | 32,12 | 31,22 | 31,67 | 0,1832 |
| | 62 | 21,74 | 12,56 | (19,52)17,94 | 0,1038 |
| | 92 | 13,65 | 12,96 | 13,30 | 0,03662 |
| | 123 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 144 | [0] | 71,30 | 89,07 | (88,72;84,84) | |
| | | | | 83,51 | 0,4833 |
| | 15,18 | 25,40 | 38,18 | 31,79 | 0,1840 |
| | 30,37 | 28,88 | 10,74 | 19,81 | 0,1146 |
| | 45,53 | 11,62 | 11,41 | 11,52 | 0,06667 |
| | 60,73 | 6,52 | 4,31 | 5,42 | 0,03136 |
| | 76,00 | ----- | ----- | ----- | ----- |

(*) ug B1/100 g de amostra(feijão em solução salina). No caso de terem sido efetuadas mais de 2 análises, os resultados das mesmas estão apresentados dentro de parênteses, junto com as médias encontradas.

(#) mg B1/100 g de feijão b.s.

[0] O tempo zero corresponde ao final do "lag" térmico (ver tabela 17)

GRAFICO 3
CURVA DE DESTRUCAO TERMICA DE TIAMINA EM FELJAO



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 - Δ

$$(-2.988E-01) + (-1.235E-03)*X$$

THE VARIANCE - 1.669E-03

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 2 - \blacktriangle

$$(-3.299E-01) + (-2.270E-03)*X$$

THE VARIANCE - 7.524E-04

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 3 - \blacksquare

$$(-2.978E-01) + (-5.322E-03)*X$$

THE VARIANCE - 8.847E-05

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 4 - \circ

$$(-3.711E-01) + (-1.855E-02)*X$$

THE VARIANCE - 2.304E-03

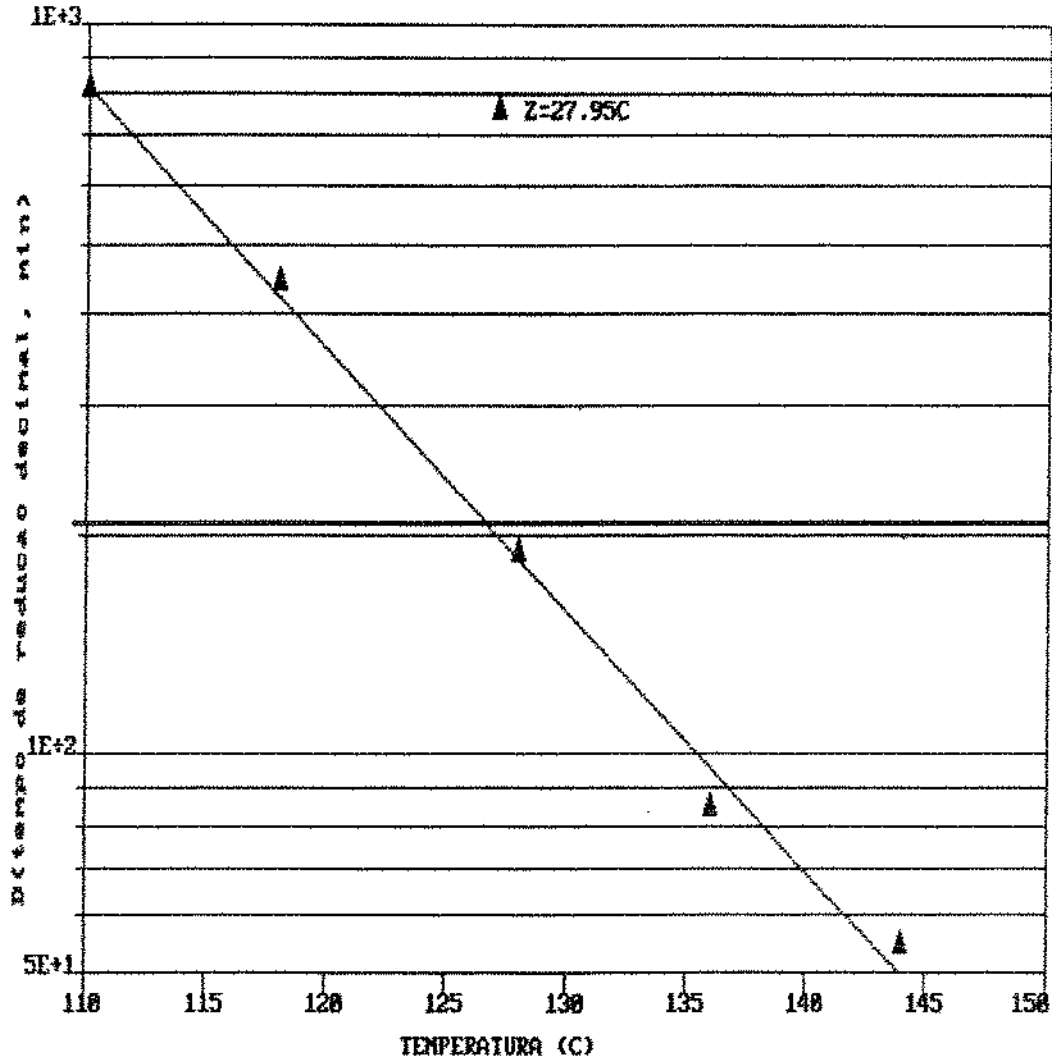
THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 5 - \bullet

$$(-3.130E-01) + (-1.191E-02)*X$$

THE VARIANCE - 2.135E-03

GRAFICO 4

CURVA "FANTASMA" TDT PARA TIAMINA EM FEIJÃO



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -

$$(6.848E+00) + (-3.578E-02)*X$$

THE VARIANCE - 1.003E-03

TABELA 19 - VALORES DO TEMPO DE REDUÇÃO DECIMAL(D) PARA A DEGRADAÇÃO TERMICA DA TIAMINA EM FEIJÃO EM SALMOURA 2%

| TEMPERATURA(C) | D(min) | CORRELAÇÃO |
|----------------|--------|------------|
| 110 | 809,79 | -0,9955 |
| 118 | 440,37 | -0,9976 |
| 121* | 329,77 | |
| 128 | 187,90 | -0,9997 |
| 136 | 83,94 | -0,9937 |
| 144 | 53,90 | -0,9928 |

*Calculado de acordo com a fórmula (1)

Observe-se que os coeficientes de correlação foram muito altos, variando de 0,993 a 0,999, o que confirma o fato da tiamina seguir uma cinética de degradação térmica de primeira ordem. Este resultado está de acordo com o encontrado por FELICOTTI & ESSELEN (1957).

TABELA 20 - PARAMETROS CINETICOS DA DEGRADAÇÃO TERMICA DE TIAMINA EM FEIJAO PROCESSADO EM SALMOURA 2%

| FAIXA DE TRABALHO(C) | D121 (min) | k (1/min) | Z (C) | Ea (kcal/gmol) |
|-----------------------|------------|-----------|--------|----------------|
| 110-144 | 329,77 | 8,9837E-3 | 27,95 | 25,416 |

Uma comparação dos parâmetros determinados neste trabalho com os citados na literatura (tabela 2) indica que os valores são coerentes. Note-se que os dados encontrados na literatura relativos a perdas de vitaminas hidrossolúveis muitas vezes não trazem as condições de processamento bem definidas, e sabe-se que mesmo pequenas modificações podem influenciar profundamente o conteúdo das vitaminas. Além disto, os cálculos são baseados em dados compilados de diferentes fontes, onde uma maior variação está envolvida devido a diferenças nas características do material cru e diferentes métodos analíticos empregados.

4.8. COMPARAÇÃO ENTRE O CONTEUDO DE LISINA TOTAL E LISINA DISPONIVEL, NO FEIJAO CRU, PARA VERIFICAÇÃO DA ADEQUABILIDADE DO METODO DE RUIZ (1985) PARA O FEIJAO

O valor do conteúdo de lisina total no feijão cru foi determinado por meio de um aminograma e comparado com o valor da lisina disponível, também do feijão cru, determinado pelo método do TNBS (RUIZ, 1985).

Encontrou-se uma variação entre os resultados de 4,65%. A média das duplicatas do aminograma resultou em 5,02 g lisina/100 g de proteína (apêndice 2) e 4,70 g lisina disponível/100 g de proteína pelo método com TNBS. Em face do erro experimental assumido de $\pm 5\%$ esta diferença não foi considerada significativa, indicando a efetividade do método utilizado para determinar a lisina disponível no feijão.

4.9. CINETICA DE DEGRADAÇÃO TERMICA DA LISINA DISPONIVEL NO FEIJAO

A amostra crua (grãos de feijão), com 13,58% de umidade, apresentou 20,3% de proteína, e 5,52 g lisina disponível/100g proteína.

Na tabela 21 estão relacionados os valores de lisina disponível remanescentes após a aplicação do tratamento térmico - diferentes tempos em cada uma das temperaturas de trabalho: 110, 128, 136 e 144 C -, os respectivos valores de retenção médios, bem como os coeficientes de variação.

No gráfico 5 encontra-se graficado o logaritmo da lisina disponível remanescente pelo tempo de aquecimento, em cada uma das temperaturas de trabalho. Os valores de D obtidos estão na tabela 22. No gráfico 6 estão plotados os valores de D versus temperaturas de aquecimento. Os parâmetros cinéticos estão reunidos na tabela 23.

TABELA 21 - CALCULO DA LISINA DISPONIVEL REMANESCENTE EM FEIJAO TERMICAMENTE PROCESSADO EM TUBOS DE AÇO INOX

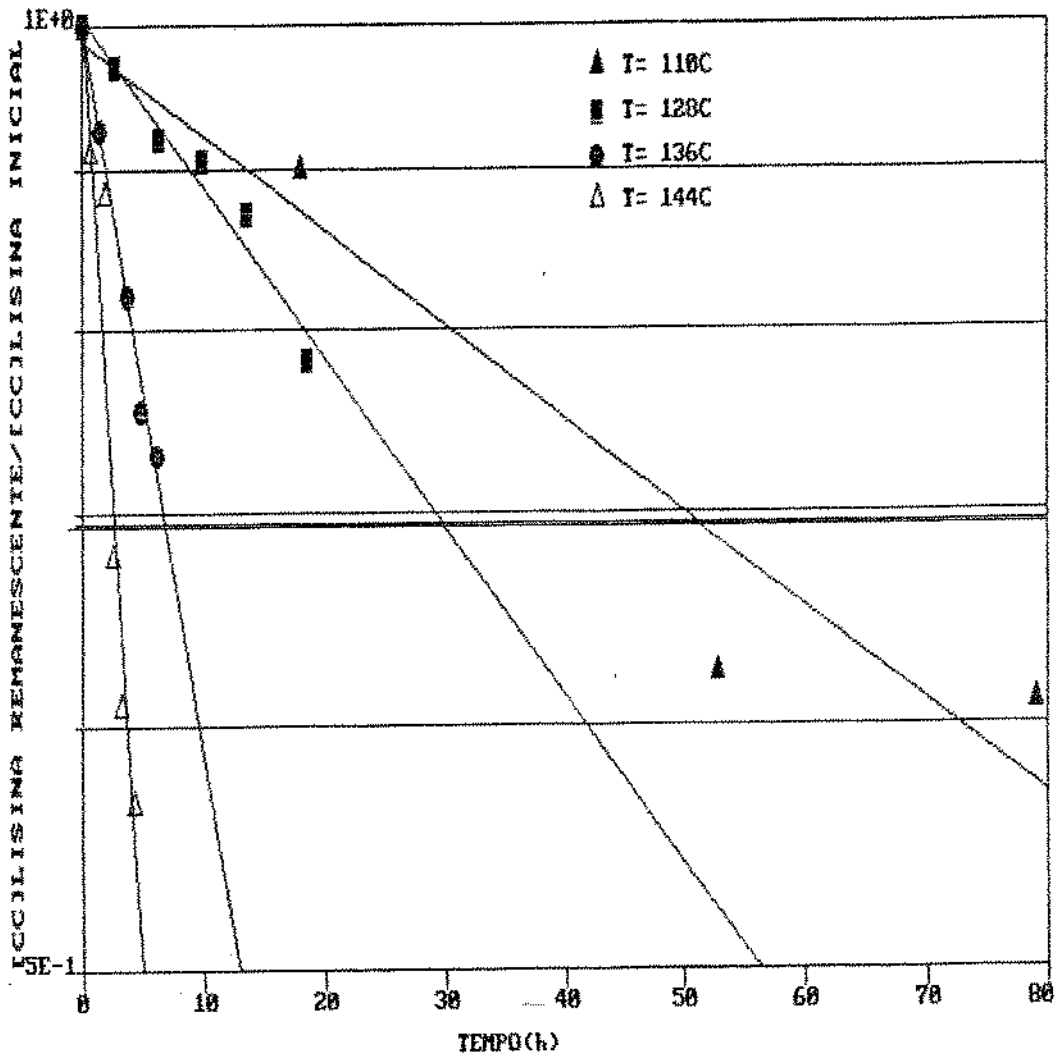
| TEMPERATURA (C) | TEMPO (h) | LISINA DISPONIVEL REMANESCENTE* | | MEDIA (mg lisina disponível/ 100 g amostra b.s.) |
|--------------------|--------------|------------------------------------|-----------|--|
| | | amostra 1 | amostra 2 | |
| 110 | [0] | 67,92 | 71,68 | 69,80 |
| | 18 | 57,42 | 58,19 | 57,80 |
| | 52,75 | 51,28 | 35,53 | 43,41 |
| | 79,12 | 40,80 | 44,16 | 42,48 |
| | ---- | ---- | ---- | ---- |
| 128 | [0] | 69,14 | 66,77 | 69,11 |
| | 2,72 | 67,39 | 69,09 | 67,08 |
| | 6,33 | 61,94 | 65,22 | 63,58 |
| | 9,88 | 62,33 | 62,83 | 62,58 |
| | 13,50 | 60,02 | 60,33 | 60,18 |
| | 18,48 | 54,66 | 53,46 | 54,06 |
| 136 | [0] | 64,45 | 67,96 | 66,21 |
| | 1,53 | 61,11 | 61,48 | 61,30 |
| | 3,85 | 53,35 | 55,29 | 54,32 |
| | 4,88 | 49,76 | 50,14 | 49,95 |
| | 6,18 | 48,21 | 48,48 | 48,34 |
| 144 | [0] | 62,58 | 60,37 | 61,48 |
| | 0,65 | 60,05 | 51,72 | 55,88 |
| | 1,93 | 55,89 | 52,37 | 54,13 |
| | 2,58 | 43,71 | 39,67 | 41,69 |
| | 3,23 | 36,89 | 37,78 | 37,34 |
| | 4,28 | 34,76 | | 34,76 |

(*) mg lisina disponível/100 g amostra b..s.

[0] O tempo zero corresponde ao final do "lag" térmico (ver tabela 17).

GRAFICO 5

CINETICA DESTRUICAO TERMICA LISINA DISPONIVEL



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 - ▲

$$(-5.000E-03) + (-2.993E-03)*X$$

THE VARIANCE - 6.854E-04

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 2 - ■

$$(2.470E-03) + (-5.382E-03)*X$$

THE VARIANCE - 4.687E-05

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 3 - ●

$$(1.764E-04) + (-2.306E-02)*X$$

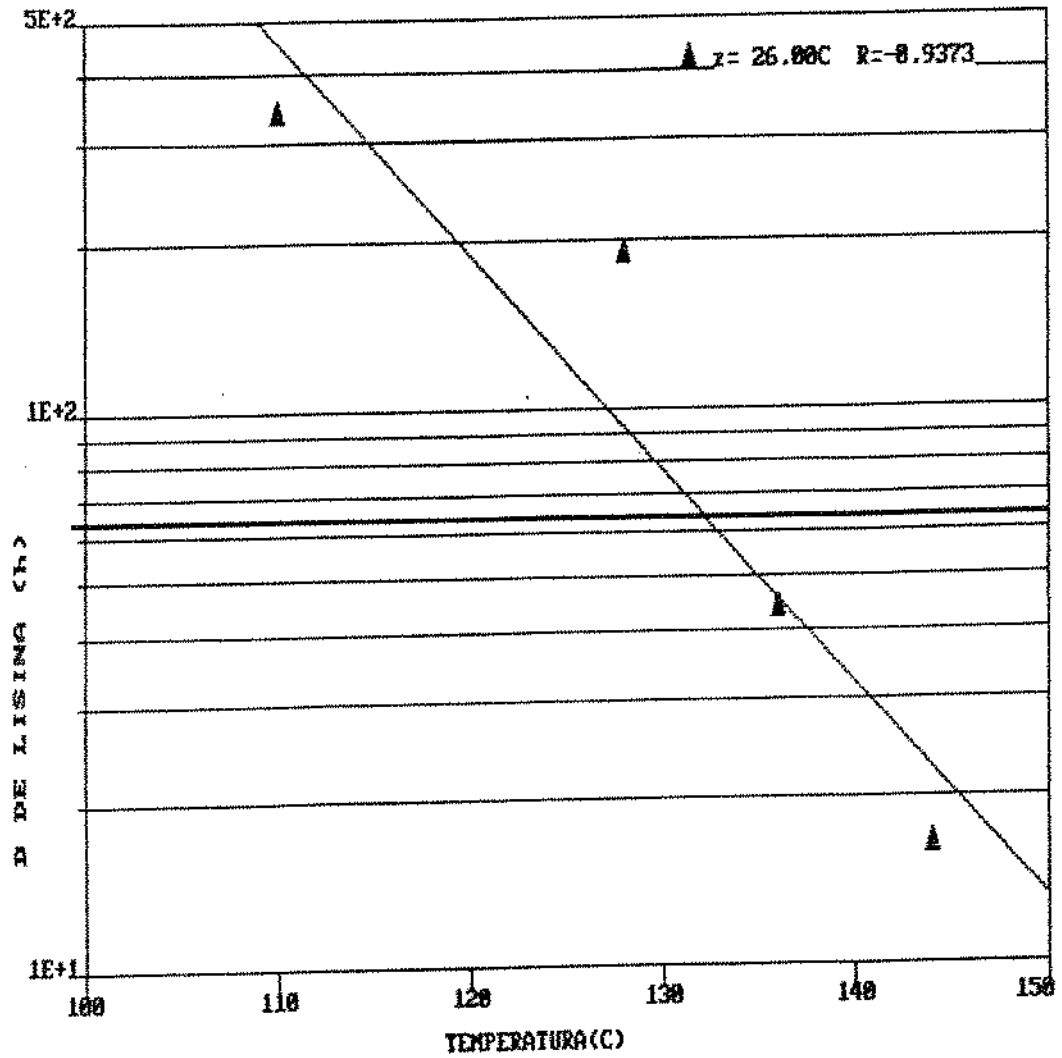
THE VARIANCE - 2.861E-05

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 4 - △

$$(8.325E-03) + (-6.153E-02)*X$$

THE VARIANCE - 7.129E-04

GRÁFICO 6
 CURVA "FANTASMA" TDT - LISINA DISPONIBLE



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -

$$(6.891E+00) + (-3.846E-02)*X$$

THE VARIANCE - 3.246E-02

TABELA 22 - VALORES DO TEMPO DE REDUÇÃO DECIMAL(D) PARA A DEGRADAÇÃO TERMICA DA LISINA DISPONIVEL EM FEIJAO EM SALMOURA 2%

| TEMPERATURA(C) | D(h) | CORRELAÇÃO |
|----------------|--------|------------|
| 110 | 355,84 | -0,8576 |
| 121* | 178,11 | |
| 128 | 185,77 | -0,9801 |
| 136 | 43,36 | -0,9947 |
| 144 | 16,25 | -0,9586 |

*Calculado de acordo com a fórmula (1)

TABELA 23- PARAMETROS CINETICOS DA DEGRADAÇÃO TERMICA DE LISINA DISPONIVEL EM FEIJAO PROCESSADO EM SALMOURA 2%

| FAIXA DE TRABALHO(C) | D121(h) | k (1/min) | Z (C) | Ea (kcal/gmol) |
|-----------------------|---------|-----------|--------|----------------|
| 110-144 | 172,62 | 2,2240E-4 | 26,00 | 27,32 2 |

A concentração de lisina disponível remanescente após os tempos de "lag" térmico, a cada temperatura, foram tomados como concentração inicial, neste estudo cinético. Observou-se que tais valores eram significativamente menores que o encontrado para o feijão cru (cerca de 45% a menos). Isto já poderia ser previsto considerando que, no grão pré-tratado hidrotérmicamente, o reagente tem um poder de acesso maior do que na matriz do grão cru. Este fato pode ser corroborado pelas observações de outros pesquisadores (WOLF et al., 1981; THOMPSON et al., 1979 e JOKINEN et al., 1976).

Poderia se pensar ainda que, na determinação rotineira de aminoácidos biodisponíveis em grãos, seja conveniente um

tratamento hidrotérmico incipiente prévio, simulando as condições da fase "lag", como forma de se obter valores mais próximos do real.

Não tendo sido encontrado outro estudo realizado de forma semelhante em feijão, não é possível a comparação dos dados obtidos com os da literatura consultada, uma vez que vários fatores como sal, atividade de água, pH, tipo de proteína, e tipo de açúcares envolvidos exercem grande influência no teor de lisina disponível.

O valor de Z determinado mostra-se compatível com os encontrados, mas D121 é bem superior.

Conforme se verifica no gráfico 5, a degradação térmica da lisina disponível segue uma cinética de primeira ordem, embora não seja muito termolábil, assim são necessárias 172,6 horas para causar uma redução decimal na concentração de lisina disponível.

Fica claro que a destruição térmica da lisina na proteína do feijão é menos crítica do que se espera, segundo o apurado da literatura genérica. Isto vem a confirmar o observado por AMAYA-FARFAN et al. (1976) com relação à reação dos grupos α -aminos da fenilalanina B₁, glicina A₁ e o grupo ξ -amino da lisina B₂₉ da insulina.

4.10. CINÉTICA DE AMOLECIMENTO DOS GRÃOS DE FEIJÃO

Na tabela 24 estão discriminados os valores da força máxima de cisalhamento (lbf/g) aplicada a cada amostra na Prensa de Cisalhamento Kramer, a respectiva força média (lbf/g) e o coeficiente de variação, em %. Os coeficientes de variação encontrados estão entre 0,6 e 10,3%, o que indica que, mesmo usando-se amostras pequenas (10 g), obtiveram-se resultados satisfatórios, com boa reprodutibilidade.

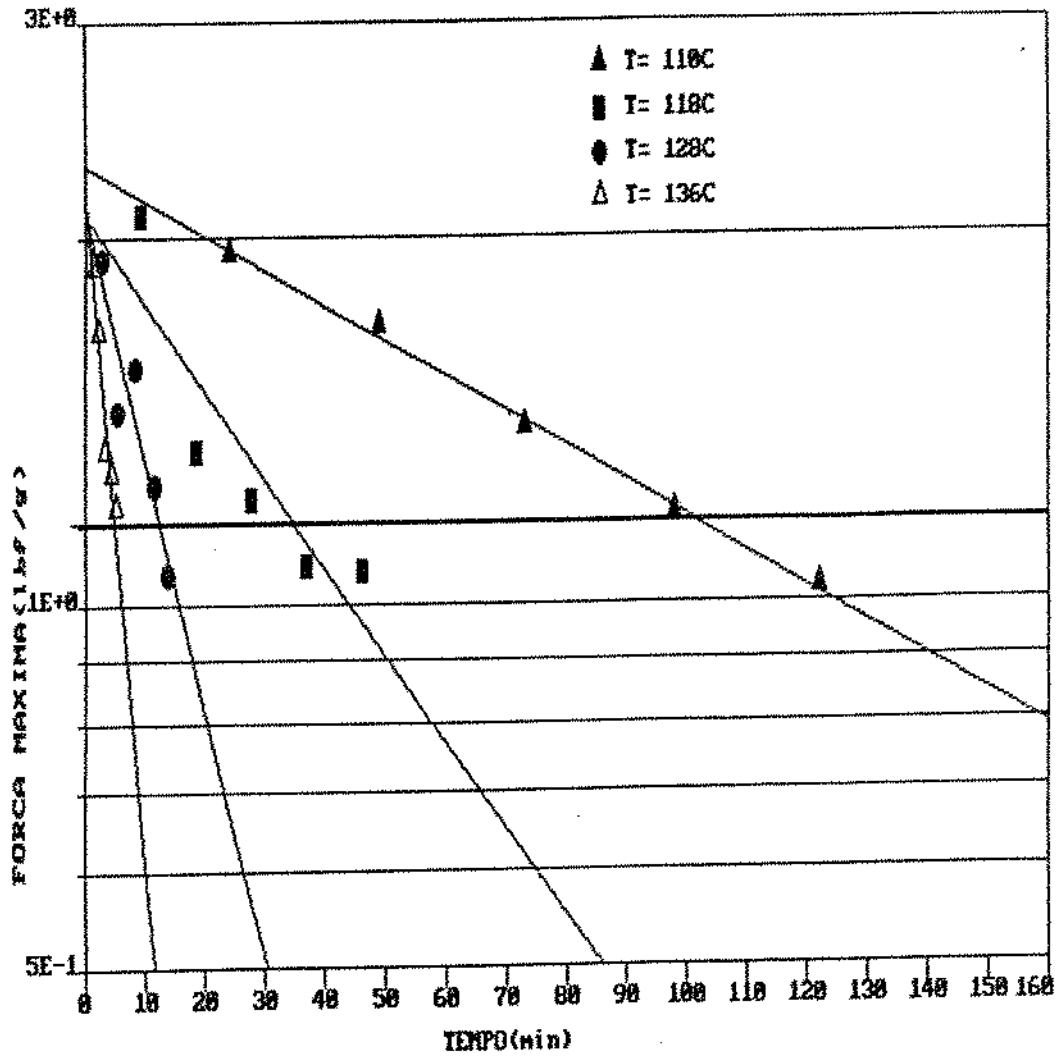
Graficando-se o logaritmo da força máxima de cisalhamento aplicada pelo tempo de aquecimento, para cada temperatura de trabalho - 110, 118, 128 e 136 C - determinou-se o valor D nestas respectivas temperaturas, como é mostrado no gráfico 7 e tabela 25. Com estes valores construiu-se o gráfico 8, do log D pela temperatura, de onde se retirou o valor Z para o amolecimento dos grãos de feijão. Os parâmetros cinéticos extraídos dos gráficos 7 e 8 estão relacionados na tabela 26. A 144 C não foi possível se obter dados significativos devido ao excessivo amolecimento dos grãos em todos os tempos empregados.

TABELA 24 - AMOLECIMENTO DOS GRAOS DE FEIJAO (TEXTURA) AQUECIDOS EM REATORES TUBULARES DE AÇO INOX

| TEMPERATURA (C) | TEMPO (min) | AMOSTRA1 | AMOSTRA2 | AMOSTRA3 | MEDIA (lbf/g) | CV (%) |
|---------------------|----------------|----------|----------|----------|------------------|-----------|
| | | (lbf/g) | | | | |
| 110 | 122 | 1,03 | 1,10 | 0,97 | 1,03 | 6,2 |
| | 98 | 1,18 | 1,16 | 1,20 | 1,18 | 1,5 |
| | 73 | 1,46 | 1,42 | 1,29 | 1,40 | 6,2 |
| | 48,92 | 1,87 | 1,51 | 1,71 | 1,69 | 10,7 |
| | 24 | 1,95 | 1,94 | 1,93 | 1,94 | 0,6 |
| 118 | 46,38 | 1,01 | 1,10 | 1,10 | 1,07 | 4,8 |
| | 37,12 | 1,08 | 1,03 | 1,12 | 1,08 | 4,2 |
| | 27,83 | 1,14 | 1,20 | 1,31 | 1,22 | 7,1 |
| | 18,55 | 1,42 | 1,31 | 1,26 | 1,33 | 6,7 |
| | 9,28 | 2,22 | 1,95 | 2,07 | 2,08 | 6,5 |
| 128 | 13,82 | 0,98 | 1,11 | 1,11 | 1,06 | 7,2 |
| | 11,52 | 1,23 | 1,19 | 1,33 | 1,25 | 5,7 |
| | 8,28 | 1,51 | 1,45 | 1,72 | 1,56 | 9,2 |
| | 5,52 | 1,42 | 1,59 | 1,30 | 1,43 | 10,1 |
| | 2,77 | 1,78 | 1,64 | 2,14 | 1,92 | 9,9 |
| 136 | 5,06 | 1,20 | 1,26 | 1,14 | 1,20 | 5,0 |
| | 4,20 | 1,30 | 1,28 | 1,26 | 1,28 | 1,5 |
| | 3,15 | 1,33 | 1,29 | 1,38 | 1,33 | 3,4 |
| | 2,10 | 1,63 | 1,75 | 1,62 | 1,67 | 4,3 |
| | 1,43 | 1,63 | 2,10 | 1,86 | 1,89 | 10,3 |

[0] O tempo zero corresponde ao final do "lag" térmico (ver tabela 17)

GRÁFICO 7
CINETICA AMOLECIMENTO DOS GRãos DE FELJAO (TEXTURA)



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 - ▲

$$(3.595E-01) + (-2.880E-03) * X$$

THE VARIANCE - 3.654E-05

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 2 - ■

$$(3.186E-01) + (-7.198E-03) * X$$

THE VARIANCE - 2.295E-03

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 3 - ●

$$(3.209E-01) + (-2.024E-02) * X$$

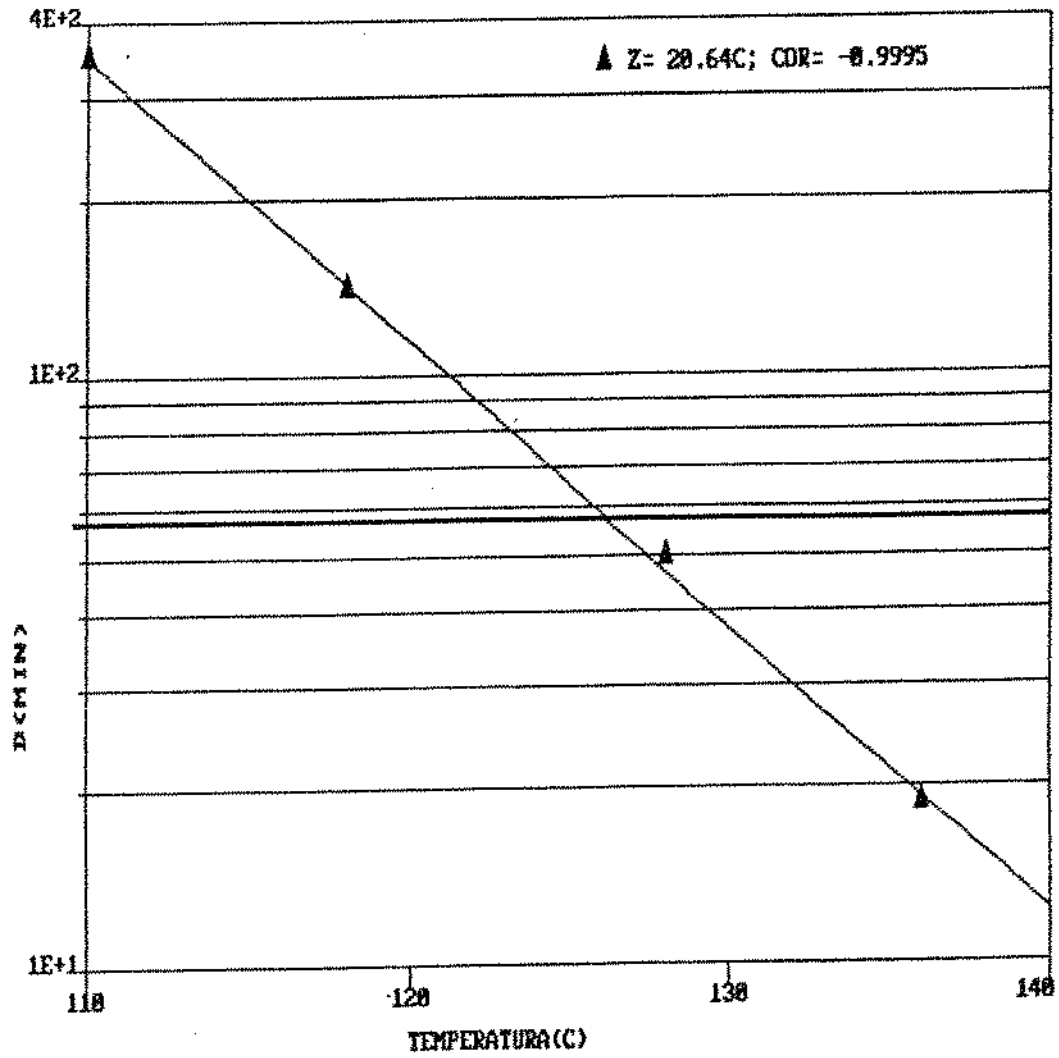
THE VARIANCE - 1.002E-03

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 4 - △

$$(3.340E-01) + (-5.396E-02) * X$$

THE VARIANCE - 4.710E-04

GRAFICO 8
 CURVA 'FANTASMA' TDT-AMOLECIMENTO DE GRAOS DE FEIJAO

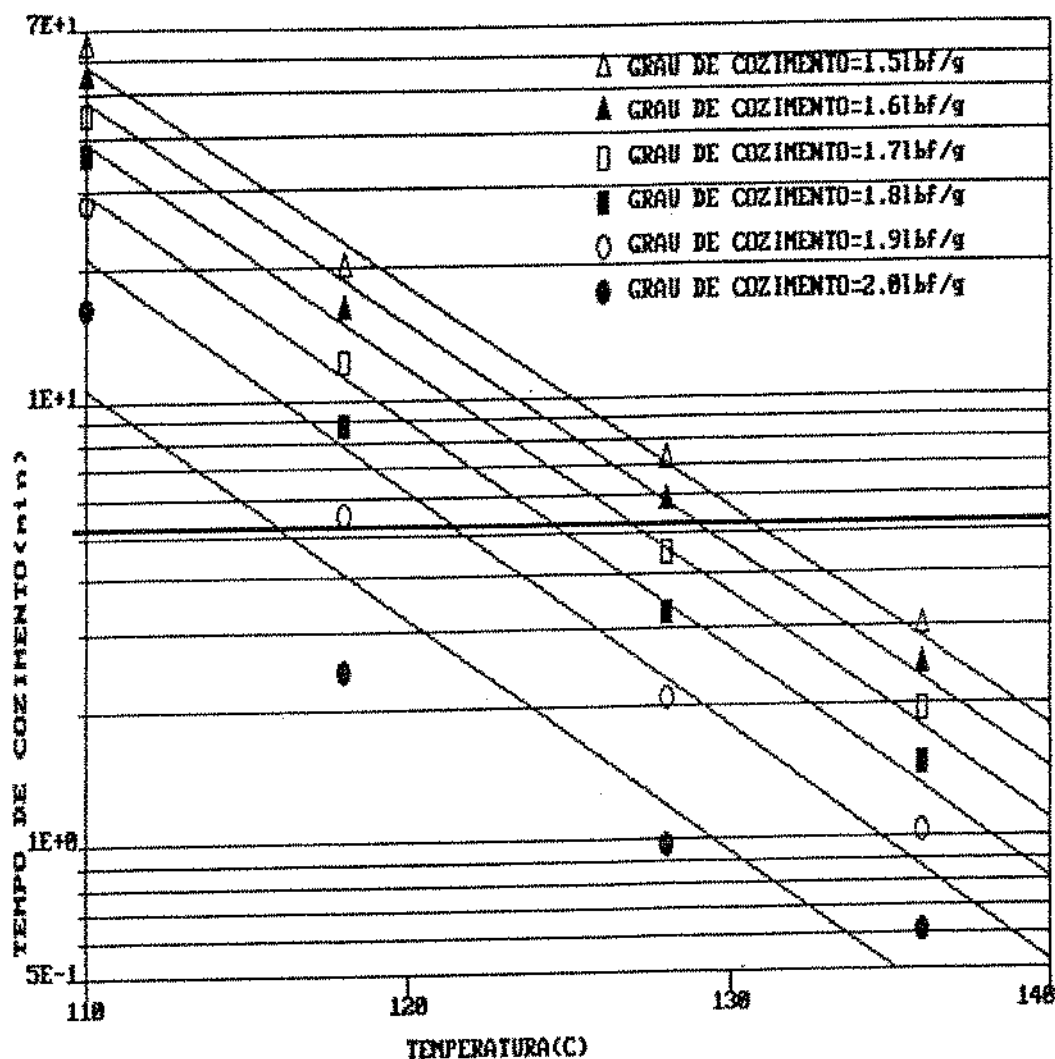


THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -

$$(7.868E+00) + (-4.843E-02) * X$$

THE VARIANCE - 2.278E-04

EFEITO DA TEMPERATURA NO AMOLECIMENTO DO FEIJAO



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 - △

$$(7.316E+00) + (-5.050E-02)*X$$

THE VARIANCE - 1.467E-03

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 2 - ▲

$$(7.280E+00) + (-5.090E-02)*X$$

THE VARIANCE - 2.111E-03

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 3 - □

$$(7.251E+00) + (-5.148E-02)*X$$

THE VARIANCE - 3.274E-03

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 4 - ■

$$(7.227E+00) + (-5.230E-02)*X$$

THE VARIANCE - 5.648E-03

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 5 - ○

$$(7.215E+00) + (-5.353E-02)*X$$

THE VARIANCE - 1.177E-02

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 6 - ●

$$(6.851E+00) + (-5.290E-02)*X$$

THE VARIANCE - 2.645E-02

TABELA 25 - VALORES DO TEMPO DE REDUÇÃO DECIMAL (D) PARA A CINÉTICA DE AMOLECIMENTO DOS GRAOS DE FEIJÃO QUANDO AQUECIDOS EM SALMOURA 2%, EM REATORES DE AÇO INOX

| TEMPERATURA(C) | D(min) | CORRELAÇÃO |
|----------------|--------|------------|
| 110 | 347,20 | -0,9982 |
| 118 | 138,91 | -0,9000 |
| 121* | 101,87 | |
| 128 | 49,39 | -0,9307 |
| 136 | 18,50 | -0,9572 |

* Calculado de acordo com a fórmula (1)

TABELA 26 - PARAMETROS CINÉTICOS DO AMOLECIMENTO DOS GRAOS DE FEIJÃO TERMICAMENTE PROCESSADOS EM SALMOURA 2%

| FAIXA DE TRAPALHO(C) | D121 (min) | k (1/min) | Z (C) | Ea (kcal/gmol) |
|-----------------------|------------|-----------|--------|----------------|
| 110-144 | 101,87 | 2,2607E-2 | 20,64 | 34,417 |

Analisando-se os gráficos 7 e 8, caracteriza-se a cinética de amolecimento dos grão de feijão como marcadamente de primeira ordem, o que é confirmado por vários autores: BOURNE (1972), SAGUY & KAREL (1980), VAN BUREN (1979) e RAO & LUND (1986).

Para comparar o valor Z do amolecimento do feijão determinado com o que QUAST & SILVA (1977b) encontraram, procurou-se seguir a mesma metodologia que eles. Para tanto, graficaram-se as combinações de tempo e temperatura de aquecimento que dessem a mesma textura. Escolheram-se, então, 5 graus de cozimento: 1,5; 1,6; 1,7; 1,8; 1,9 e 2,0 lbf/g e, por substituição destes valores nas equações obtidas do gráfico 7, encontraram-se os tempos de aquecimento necessários, a cada temperatura. O gráfico 9 é o

resultante da aplicação desta metodologia.

Segundo QUAST & SILVA (1977b), o valor de Z encontrado foi 20,64 C; enquanto que neste trabalho, os valores encontrados para os diversos graus de cozimento foram levemente diferentes, com um valor médio de 19,26 C e coeficiente de variação de 2,2%.

Conforme se observa na tabela 2, os valores dos parâmetros cinéticos estão de acordo com o encontrado na literatura para o feijão.

4.11. DETERMINAÇÃO DO PONTO FRIO DAS LATAS

A determinação do ponto frio das latas com feijão em salmoura 2% se baseou nos valores de fh obtidos usando-se o programa MFI adaptação do MFIJOT desenvolvido por MASSAGUER (1983).

As latas com termopar a 4,59 cm do fundo tiveram valores de fh de 2,87; 2,80 e 3,50 min (média= 3,06; CV= 12,59%); para as latas com termopar a 1,38 cm do fundo foram 2,37; 2,06; 2,48 min (média= 2,30 e CV= 9,47%); e para aquelas com termopar a 2,98 cm do fundo obteve-se 4,79; 3,36 e 3,65 min (média= 3,93 ; CV= 19,23%). Observe-se que, como os coeficientes de variação são altos e os valores de fh não diferem muito entre si, fica difícil precisar a localização do ponto frio. Optou-se, então, pela localização a 2,98 cm do fundo da lata, por ser este o maior valor e pelo conhecimento da existência de dois mecanismos de transferência de calor no alimento: condução e convecção .

4.12. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA PORCENTAGEM DE TIAMINA REMANESCENTE APOS O PROCESSAMENTO TERMICO EM AUTOCLAVE, SEGUNDO O PLANO EXPERIMENTAL ESTABELECIDO

Os valores das concentrações de tiamina remanescente após os diferentes tratamentos térmicos estão especificados na tabela 27.

TABELA 27 - CALCULO DO TEOR DE TIAMINA REMANESCENTE EM FEIJAO APÓS O PROCESSAMENTO TERMICO EM AUTOCLAVE (C0 = 0.11mg/100g amostra b.s.)

| N | TEMPERATURA (C) | TEMPO (min) | TIAMIANA REMANESCENTE (ug tiamina remanescente 100g amostra b.s.) | | | CV (%) |
|----|----------------------|----------------|---|-----------|--------------|-----------|
| | | | AMOSTRA 1 | AMOSTRA 2 | MEDIA* | |
| 6 | 121 | 55,7 | 66,79 | 72,93 | 69,86(62,82) | 6,2 |
| 12 | 121 | 55,7 | 68,79 | 69,37 | 69,08(62,11) | 0,6 |
| 3 | 121 | 55,7 | 65,63 | 67,61 | 66,62(50,90) | 2,1 |
| 4 | 121 | 55,7 | 71,11 | 67,83 | 69,47(62,46) | 3,3 |
| 5 | 121 | 55,7 | 66,70 | 69,96 | 68,33(61,44) | 3,4 |
| 13 | 121 | 55,7 | 71,54 | 78,38 | 74,96(67,40) | 6,4 |
| 16 | 121 | 55,7 | 71,30 | 77,22 | 74,26(66,77) | 5,6 |
| 11 | 121 | 55,7 | 80,20 | 74,40 | 77,36(69,56) | 5,3 |
| 14 | 121 | 17,2 | 71,30 | 79,24 | 75,27(67,68) | 7,4 |
| 9 | 126 | 82,6 | 33,58 | 30,62 | 32,10(28,86) | 6,5 |
| 7 | 126 | 27,6 | 45,43 | 50,05 | 47,74(42,96) | 6,8 |
| 8 | 119 | 27,6 | 89,85 | 83,85 | 86,85(78,09) | 4,9 |
| 10 | 114 | 55,7 | 91,73 | 94,07 | 92,90(83,53) | 1,8 |
| 15 | 119 | 82,6 | 57,50 | 53,50 | 55,50(49,90) | 5,1 |
| 1 | 128 | 55,7 | 40,51 | 39,17 | 39,84(35,82) | 2,4 |
| 2 | 121 | 93,7 | 45,87 | 43,07 | 44,47(39,98) | 4,4 |

Estes dados foram analisados como respostas à variação de tempo e temperatura utilizando o MSR.

4.13. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA PORCENTAGEM DE LISINA DISPONIVEL EM FEIJAO EM SALMOURA, APOS O PROCESSAMENTO TERMICO EM AUTOCLAVE

Os valores da lisina disponível remanescentes, os seus valores médios e os respectivos coeficientes de variação estão reunidos na tabela 28. Observe-se que o coeficiente de variação entre as análises foi bem pequeno.

TABELA 28 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LISINA DISPONIVEL EM FEIJAO EM SALMOURA 2% APOS PROCESSAMENTO EM AUTOCLAVE VERTICAL

| N | TEMPERATURA (C) | TEMPO (min) | LISINA DISPONIVEL (mg lisina dispon ivel/ 100g amostra b.s.) | | | CV (%) |
|----|----------------------|----------------|--|-----------|-------|-----------|
| | | | AMOSTRA 1 | AMOSTRA 2 | MEDIA | |
| 6 | 121 | 55,7 | 67,48 | 63,84 | 65,66 | 3,9 |
| 12 | 121 | 55,7 | 56,04 | 59,30 | 57,67 | 4,0 |
| 3 | 121 | 55,7 | 64,03 | 72,54 | 68,29 | 8,8 |
| 4 | 121 | 55,7 | 67,67 | 67,68 | 67,68 | 0,0 |
| 5 | 121 | 55,7 | 52,79 | 60,78 | 56,79 | 9,9 |
| 13 | 121 | 55,7 | 53,80 | 55,34 | 54,58 | 2,0 |
| 16 | 121 | 55,7 | 68,54 | 63,09 | 65,81 | 5,8 |
| 11 | 121 | 55,7 | 59,45 | 68,21 | 63,83 | 9,7 |
| 14 | 121 | 17,23 | 83,63 | 88,34 | 85,98 | 3,8 |
| 9 | 126 | 82,56 | 55,10 | 56,67 | 55,89 | 2,0 |
| 7 | 126 | 27,56 | 57,25 | 62,17 | 59,71 | 5,8 |
| 8 | 119 | 27,6 | 59,76 | 58,15 | 58,96 | 1,9 |
| 10 | 114 | 55,7 | 66,93 | 65,07 | 66,00 | 2,0 |
| 15 | 119 | 82,6 | 60,26 | 57,02 | 58,64 | 3,9 |
| 1 | 128 | 55,7 | 63,06 | 59,72 | 61,39 | 3,8 |
| 2 | 121 | 93,7 | 55,38 | 55,38 | 55,38 | 1,0 |

4.14. DETERMINAÇÃO DA TEXTURA DOS GRAOS DE FEIJAO APOS O PROCESSAMENTO TERMICO

Na tabela 29 estão relacionados os valores encontrados para as

forças necessárias para comprimir e cisalhar os grãos de feijão na prensa de cisalhamento Kramer, as quais são utilizadas como indicação do grau de amolecimento (textura), os respectivos valores médios e coeficientes de variação de cada duplicata. Observe-se que os coeficientes de variação são pequenos.

TABELA 29- DETERMINAÇÃO DA TEXTURA DOS GRAOS DE FEIJÃO APOS PROCESSAMENTO EM SALMOURA 2%, EM AUTOCLAVE VERTICAL

| N | TEMPERATURA (C) | TEMPO (min) | TEXTURA (lbf/g) | | | CV (%) |
|----|----------------------|----------------|--------------------|----------|-------|-----------|
| | | | AMOSTRA 1 | AMOSTRA2 | MEDIA | |
| 6 | 121 | 55,7 | 0,81 | 0,86 | 0,83 | 3,6 |
| 12 | 121 | 55,7 | 0,66 | 0,69 | 0,67 | 3,0 |
| 3 | 121 | 55,7 | 0,96 | 0,92 | 0,94 | 3,2 |
| 4 | 121 | 55,7 | 0,90 | 0,87 | 0,88 | 2,3 |
| 5 | 121 | 55,7 | 0,80 | 0,75 | 0,78 | 5,1 |
| 13 | 121 | 55,7 | 0,69 | 0,67 | 0,68 | 1,5 |
| 16 | 121 | 55,7 | 0,72 | 0,57 | 0,64 | 15,5 |
| 11 | 121 | 55,7 | 0,54 | 0,78 | 0,66 | 27,3 |
| 14 | 121 | 17,2 | 1,28 | 1,23 | 1,26 | 3,2 |
| 9 | 126 | 82,6 | 0,81 | 0,86 | 0,83 | 3,6 |
| 7 | 126 | 27,6 | 0,99 | 0,96 | 0,97 | 2,1 |
| 8 | 119 | 27,6 | 0,93 | 0,99 | 0,96 | 4,2 |
| 10 | 114 | 55,7 | 0,81 | 0,87 | 0,84 | 4,7 |
| 15 | 119 | 82,6 | 0,93 | 0,96 | 0,94 | 2,1 |
| 1 | 128 | 55,7 | 0,96 | 0,90 | 0,93 | 4,3 |
| 2 | 121 | 93,7 | 0,96 | 0,87 | 0,91 | 6,6 |

O limite de força máxima (dureza do grão) que determina a palatabilidade do feijão, ou limite de "eating-soft", é, segundo QUAST & SILVA (1977a,b), 2,5 lbf/g. Observe-se que todos os valores estão abaixo deste limite, o que caracteriza feijões aceitáveis do ponto de vista da textura.

4.15. CALCULO DO VALOR DE ESTERILIZAÇÃO (Fp) DOS DIFERENTES PROCESSAMENTOS TERMICOS EM AUTOCLAVE

Após o término de cada um dos processamentos térmicos foi calculado o valor de esterilização como descrito no item 3.4.6. As temperaturas utilizadas no cálculo foram obtidas das leituras dos termopares colocados no centro geométrico das latas. Os valores de esterilização obtidos estão na tabela 30.

TABELA 30 - VALORES DE ESTERILIZAÇÃO CALCULADOS A PARTIR DOS DIFERENTES TRATAMENTOS TERMICOS APLICADOS AO FEIJÃO ENLATADO, UTILIZANDO-SE A REGRA DE SIMPSON

| TEMPO(min) | TEMPERATURA(C) DA AUTOCLAVE | Fp(min) |
|------------|---------------------------------|---------|
| 55,69 | 121 | 54,69 |
| 55,69 | 121 | 51,17 |
| 55,69 | 121 | 52,81 |
| 55,69 | 121 | 51,33 |
| 55,69 | 121 | 51,44 |
| 55,69 | 121 | 51,73 |
| 55,69 | 121 | 51,49 |
| 55,69 | 121 | 56,06 |
| 17,23 | 121 | 17,41 |
| 17,23 | 121 | 17,49 |
| 17,23 | 121 | 18,55 |
| 82,56 | 126 | 199,57 |
| 82,56 | 126 | 200,95 |
| 27,56 | 126 | 71,87 |
| 27,56 | 119 | 16,47 |
| 27,56 | 119 | 18,22 |
| 82,56 | 119 | 150,86 |
| 82,56 | 119 | 150,40 |
| 55,69 | 128 | 202,07 |
| 55,69 | 114 | 14,17 |
| 55,69 | 114 | 14,83 |
| 93,69 | 121 | 200,67 |
| 93,69 | 121 | 200,67 |

Foi efetuado o teste de esterilidade comercial a 37 e 55 C para todos os tratamentos térmicos aplicados e não houve abaulamento de nenhuma amostra e nem alteração de pH, o que comprova a eficiência dos processamentos do ponto de vista microbiológico.

4.16. ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO PLANO EXPERIMENTAL UTILIZADO

O plano visava a realização de um plano experimental central composto nas variáveis tempo e temperatura. Escolhidos os campos de variação dos fatores (tempo de 17,2 e 93,7 minutos; temperatura, de 114,2 a 128,0 C); a construção do plano exigia a atribuição de pontos à escala -1,4142; -1; 0; 1; 1,4142. Por problemas de estabilização da temperatura, um dos pontos, correspondendo a -1 em temperatura; foi fixado em 119,1 C; em vez de 116,1 C. O erro foi encontrado somente depois de obtidos os pontos experimentais.

Para se determinar se a perda de eficiência do plano foi apreciável e quais as propriedades que foram prejudicadas, e em que intensidade, utilizou-se o método desenvolvido por CARVALHO (1982) para estudo de modelos lineares.

O estudo das propriedades de um modelo linear depende, sempre, dos espaços associados aos vetores-coluna e aos vetores-linha da matriz do modelo, X . O método emprega a decomposição em valores singulares (DVS) da matriz. A variância de qualquer função linear (estimável) dos parâmetros pode ser decomposta em componentes associados às direções (ortogonais) das colunas da matriz V da DVS de X .

Ao se observarem as matrizes das decomposições em valores singulares do plano usado e do plano central composto proposto (apêndice 3) nota-se que são semelhantes nas direções dadas, com ângulos entre si variando de 5 a 16 minutos, o que provoca

pequenas entre os dois planos. Para finalizar temos que apenas em uma direção a variância dobra (o desvio padrão aumenta 40%). Isto justifica o emprego dos resultados, excluindo a necessidade de se refazer o ponto experimental.

Os cálculos foram feitos com a rotina IML do sistema SAS. Os cálculos referentes à aplicação deste método estão no apêndice 3.

4.17. ANÁLISE DA APLICAÇÃO DO MÉTODO DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA (MSR) NA MAXIMIZAÇÃO DA RETENÇÃO DE TIAMINA EM FEIJÃO TERMICAMENTE PROCESSADO

Os dados percentuais de tiamina remanescente encontrados no item 4.11. foram submetidos a um ajuste de polinômio de segundo grau, completo nas variáveis independentes, tempo e temperatura, através do Método de Superfície de Resposta (MSR).

Analisando-se o modelo obtido temos que:

(1) O teste de adequabilidade do ajustamento resultou em um nível de significância $p=0.55$, indicando que o modelo representa os dados de forma satisfatória. Este fato também é confirmado pelo valor do coeficiente de determinação, R^2 , mostrando que 97% de variação na resposta é atribuída ao modelo e não à erro aleatório (ver tabela 31);

TABELA 31 - DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE TEMPO E TEMPERATURA NA
RETENÇÃO DE TIAMINA NO FEIJÃO - ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Coding Coefficients for the Independent Variables

| Factor | Subtracted off | Divided by |
|------------|----------------|------------|
| TEMPO(min) | 55.460000 | 38.230000 |
| TEMPR(C) | 121.100000 | 6.900000 |

Response Surface for Variable TIAMINA

| | |
|--------------------|-----------|
| Response Mean | 58.703750 |
| Root MSE | 3.277638 |
| R-Square | 0.9691 |
| Coef. of Variation | 5.5834 |

| Regression | Degrees of Freedom | Type I Sum of Squares | R-Square | F-Ratio | Prob > F |
|---------------|--------------------|-----------------------|----------|---------|----------|
| Linear | 2 | 3027.061394 | 0.8711 | 140.9 | 0.0000 |
| Quadratic | 2 | 298.022237 | 0.0858 | 13.871 | 0.0013 |
| Crossproduct | 1 | 42.312240 | 0.0122 | 3.939 | 0.0753 |
| Total Regress | 5 | 3367.395870 | 0.9691 | 62.691 | 0.0000 |

| Residual | Degrees of Freedom | Sum of Squares | Mean Square | F-Ratio | Prob > F |
|-------------|--------------------|----------------|-------------|---------|----------|
| Lack of Fit | 3 | 26.388905 | 8.796302 | 0.760 | 0.5513 |
| Pure Error | 7 | 81.040200 | 11.577171 | | |
| Total Error | 10 | 107.429105 | 10.742910 | | |

| Parameter | Degrees of Freedom | Parameter Estimate | Standard Error | T for H0: Parameter=0 | Prob > T |
|-------------|--------------------|--------------------|----------------|-----------------------|-----------|
| INTERCEPT | 1 | -913.363463 | 772.514213 | -1.182 | 0.2644 |
| TEMPO | 1 | -3.496797 | 2.027294 | -1.725 | 0.1153 |
| TEMPR | 1 | 21.540309 | 12.582183 | 1.712 | 0.1177 |
| TEMPO*TEMPO | 1 | -0.007980 | 0.001590 | -5.019 | 0.0005 |
| TEMPR*TEMPO | 1 | 0.032879 | 0.016567 | 1.985 | 0.0753 |
| TEMPR*TEMPR | 1 | -0.111383 | 0.051531 | -2.161 | 0.0560 |

continuação ...

TABELA 31 - DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE TEMPO E TEMPERATURA NA
RETENÇÃO DE TIAMINA NO FEIJÃO - ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

| | Parameter | Parameter Estimate from Coded Data | | | |
|--|-------------|------------------------------------|--|--|--|
| | INTERCEPT | 64.055969 | | | |
| | TEMPO | -15.306341 | | | |
| | TEMPR | -24.930905 | | | |
| | TEMPO*TEMPO | -11.663553 | | | |
| | TEMPR*TEMPO | 8.672957 | | | |
| | TEMPR*TEMPR | -5.302939 | | | |

| Factor | Degrees of Freedom | Sum of Squares | Mean Square | F-Ratio | Prob > F |
|--------|--------------------|----------------|-------------|---------|----------|
| TEMPO | 3 | 1132.505499 | 377.501833 | 35.140 | 0.0000 |
| TEMPR | 3 | 2164.898574 | 721.632858 | 67.173 | 0.0000 |

O modelo quadrático obtido foi:

$$y = 64.06 - 15.31X_1 - 24.93X_2 - 11.66X_1^2 + 8.67X_1X_2 - 5.30X_2^2 \quad (38)$$

onde : X_1 - Variável independente (tempo);

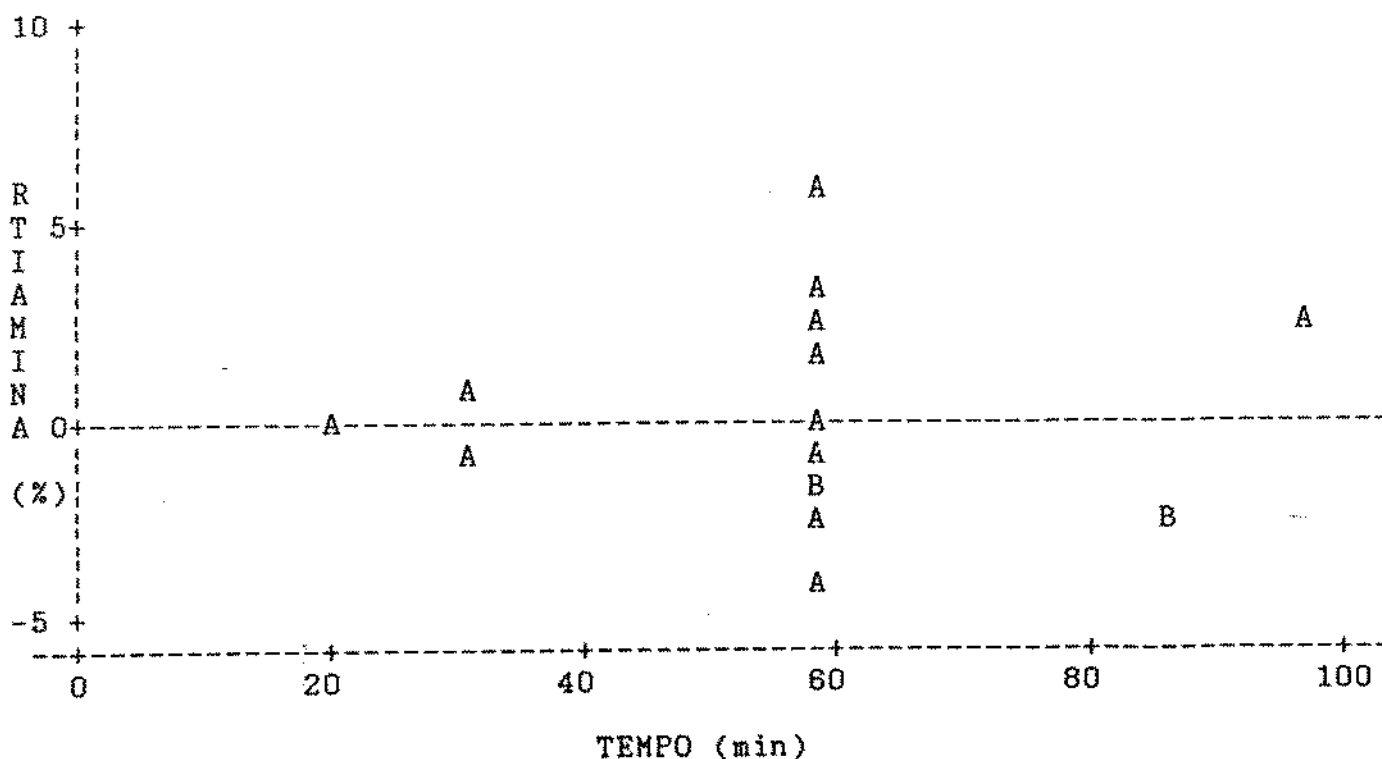
X_2 - Variável independente (temperatura);

(2) Todos os termos - lineares, quadráticos e produto cruzado - do modelo quadrático são significantes (ver tabela 31), uma vez que todos apresentaram níveis de significância baixos. Assim, o modelo adequado é o quadrático completo;

(3) Os gráficos de análise de resíduos da tiamina (%tiamina experimental menos a %tiamina predita pelo modelo) versus tempo - gráfico 10 - e versus temperatura - gráfico 11 - mostram apenas uma variação aleatória, sem qualquer comportamento tendencioso, demonstrando que o ajuste foi satisfatório;

GRAFICO 10 - TIAMINA: ANALISE DE RESIDUOS

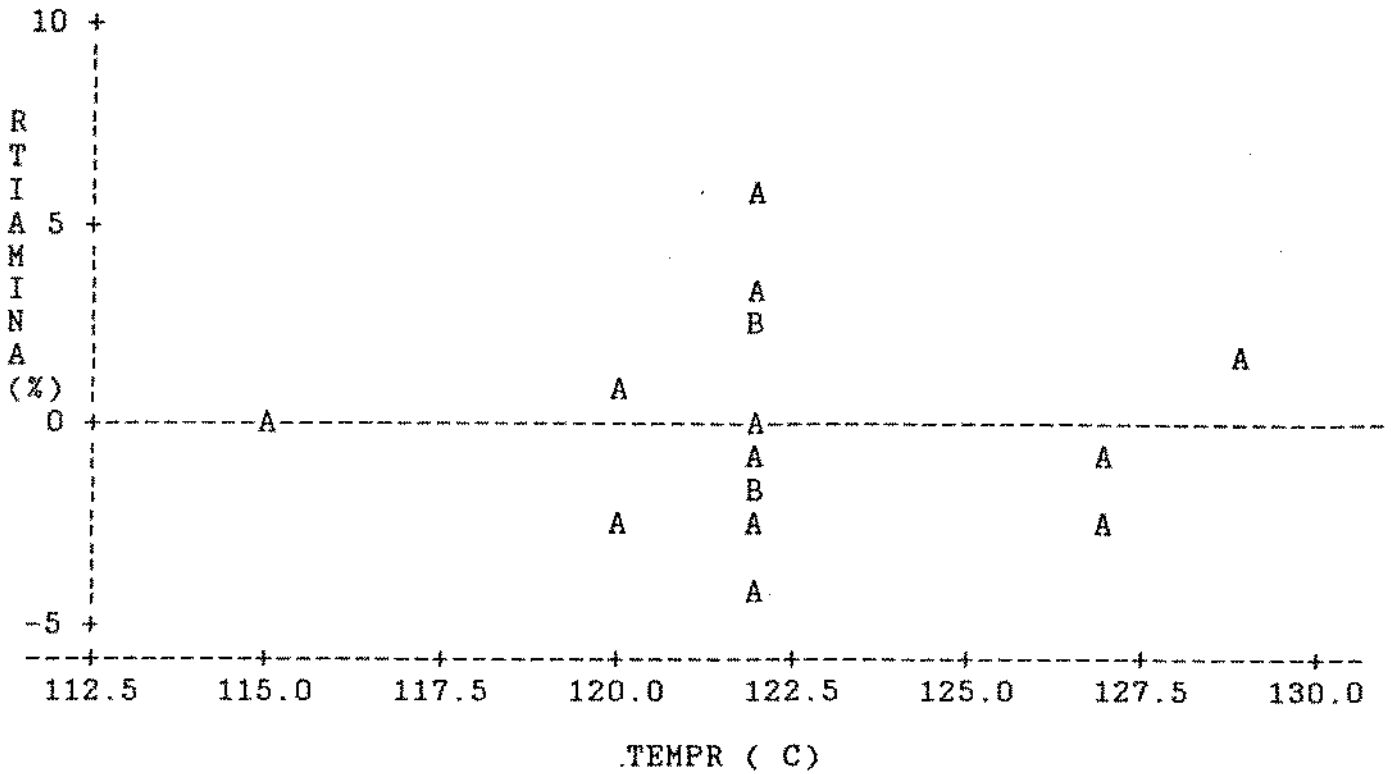
Plot of RTIAMINA*TEMPO. Legend: A = 1 obs, B = 2 obs, etc.



NOTE: 1053 obs had missing values.

GRAFICO 11 - TIAMINA: ANALISE DOS RESIDUOS

Plot of RTIAMINA*TEMPR. Legend: A = 1 obs, B = 2 obs, etc.



NOTE: 1053 obs had missing values.

(4) Foi feita uma análise canônica (tabela 32) do modelo para determinar o valor predito da função no ponto estacionário. De acordo com esta análise o auto-valor associado à temperatura (13,87) é bem superior ao relacionado com o tempo (3,11) mostrando que a temperatura tem um efeito preponderante sobre o tempo;

(5) O modelo ajustado também pode ser escrito na forma canônica:

$$\hat{y} = 132.60 - 3.10x_1 - 13.86x_2 \quad (39)$$

onde:

$$\bar{x}_1 = 0.45[x_{1c} - (-2.20)] + 0.89[x_{2c} - (-4.15)] \quad (40)$$

$$\bar{x}_2 = 0.89[x_{1c} - (-2.20)] - 0.45[x_{2c} - (-4.15)] \quad (41)$$

sendo x_{1c} e x_{2c} os pontos da origem dos eixos originais, sem a rotação e translação.

A resolução deste sistema de equações permite determinar pontos para desenho dos novos eixos.

TABELA 32 - DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE TEMPO E TEMPERATURA NA RETENÇÃO DE TIAMINA NO FEIJÃO - ANÁLISE CANÔNICA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (BASEADA NOS DADOS CODIFICADOS)

| Factor | Critical Value | |
|-------------------------------------|----------------|------------|
| | Coded | Uncoded |
| TEMPO(min) | -2.198586 | -28.591937 |
| TEMPR(C) | -4.148562 | 92.474920 |
| Predicted value at stationary point | | 132.595828 |
| Eigenvalues | Eigenvectors | |
| | TEMPO | TEMPR |
| -3.105570 | 0.452001 | 0.892018 |
| -13.860921 | 0.892018 | -0.452001 |
| Stationary point is a maximum. | | |

(6) O ponto crítico da superfície ajustada ocorre bem fora da região experimental. Porém, nossa análise deve restringir-se ao campo experimental selecionado devido às limitações impostas pelo

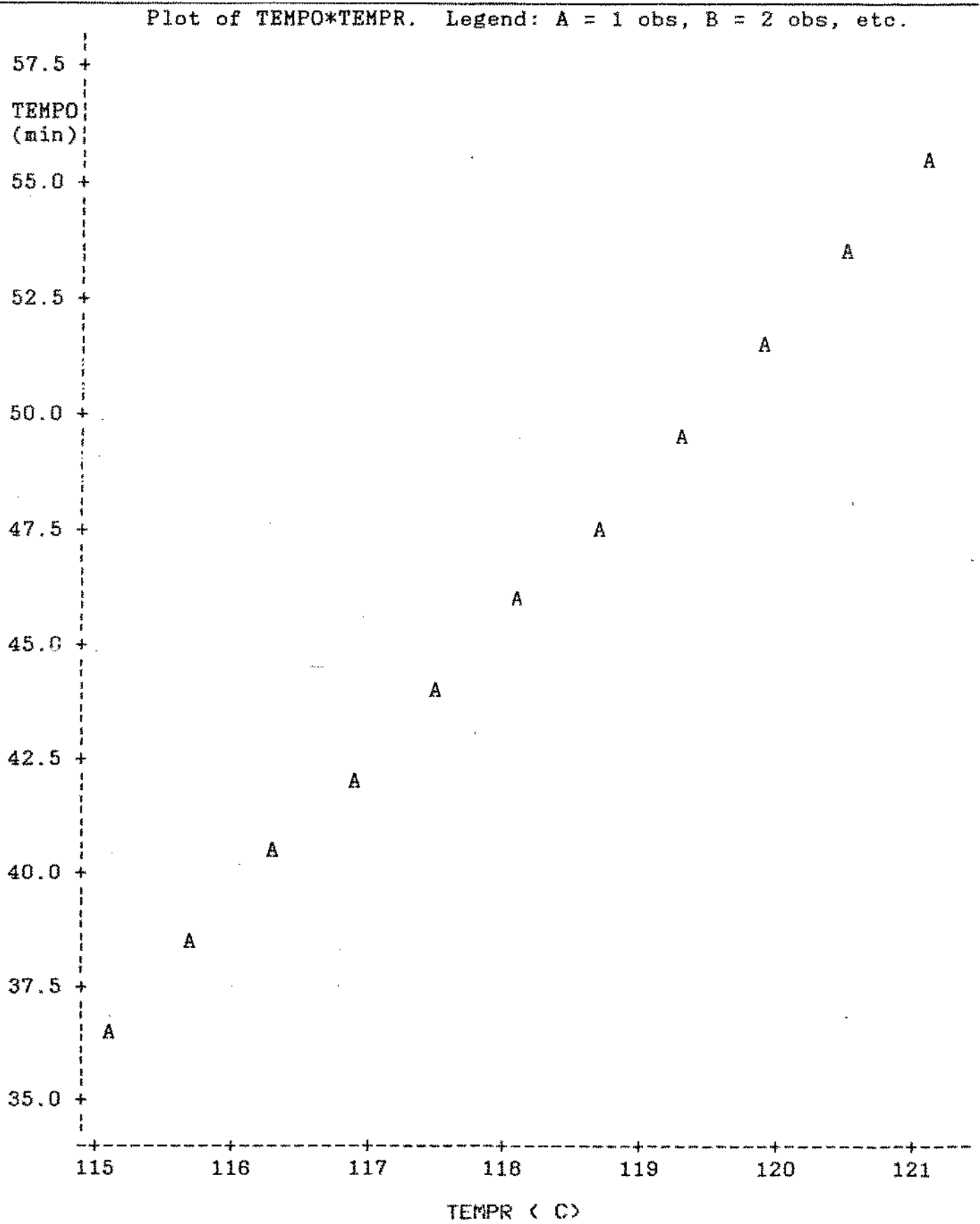
valor de F e pela textura. Este espaço é apresentado no gráfico 13. As superfícies de contorno foram estabelecidas para porcentagens de retenção de tiamina com incrementos de 10%.

(7) Como não pôde ser determinado o ótimo da função dentro do campo experimental calcularam-se os máximos em cada distância fixada do centro do experimento, isto é, traçou-se o caminho dos máximos para ajudar na tomada de decisões (ANÁLISE DE RIDGE). Na tabela 33 estão os valores calculados da porcentagem de tiamina estimada pelo modelo nos pontos correspondentes aos raios codificados, com incrementos de 0,025. O desvio padrão também é indicado. O gráfico 12 mostra o caminho de retenção ótima, sendo que os eixos são os tempos e temperaturas estimados na análise de ridge. O gráfico 12 é de grande utilidade prática: Para cada tempo, tira-se a temperatura que corresponde a um máximo de retenção de tiamina, para aquelas condições, e vice-versa. É interessante se observar que, no ridge, a curva de retenção máxima de tiamina é uma reta (tabela 33).

TABELA 33 - DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE TEMPO E TEMPERATURA NA
 RETENÇÃO DE TIAMINA - RIDGE ESTIMADO PARA VALORES MÁXIMOS DE
 TIAMINA

| Coded Radius | Estimated Response (%) | Standard Error (%) | Uncoded Factor Values TEMPO (min) | Factor Values TEMPR (°C) |
|--------------|------------------------|--------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 0 | 64.055969 | 1.142180 | 55.460000 | 121.1000 |
| 0.025000 | 64.785351 | 1.140174 | 54.961137 | 120.9529 |
| 0.050000 | 65.510765 | 1.138651 | 54.464582 | 120.8055 |
| 0.075000 | 66.232218 | 1.137763 | 53.970220 | 120.6579 |
| 0.100000 | 66.949712 | 1.137691 | 53.477942 | 120.5099 |
| 0.125000 | 67.663252 | 1.138647 | 52.987645 | 120.3619 |
| 0.150000 | 68.372841 | 1.140871 | 52.499235 | 120.2136 |
| 0.175000 | 69.078483 | 1.144628 | 52.012621 | 120.0651 |
| 0.200000 | 69.780181 | 1.150204 | 51.527721 | 119.9164 |
| 0.225000 | 70.477937 | 1.157905 | 51.044454 | 119.7676 |
| 0.250000 | 71.171755 | 1.168044 | 50.562748 | 119.6186 |
| 0.275000 | 71.861637 | 1.180943 | 50.082532 | 119.4695 |
| 0.300000 | 72.547586 | 1.196921 | 49.603741 | 119.3201 |
| 0.325000 | 73.229603 | 1.216285 | 49.126313 | 119.1707 |
| 0.350000 | 73.907691 | 1.239329 | 48.650189 | 119.0211 |
| 0.375000 | 74.581852 | 1.266319 | 48.175314 | 118.8714 |
| 0.400000 | 75.252088 | 1.297494 | 47.701637 | 118.7215 |
| 0.425000 | 75.918401 | 1.333059 | 47.229108 | 118.5716 |
| 0.450000 | 76.580792 | 1.373180 | 46.757680 | 118.4215 |
| 0.475000 | 77.239263 | 1.417988 | 46.287309 | 118.2713 |
| 0.500000 | 77.893816 | 1.467578 | 45.817954 | 118.1210 |
| 0.525000 | 78.544452 | 1.522010 | 45.349575 | 117.9706 |
| 0.550000 | 79.191172 | 1.581314 | 44.882134 | 117.8201 |
| 0.575000 | 79.833978 | 1.645495 | 44.415595 | 117.6696 |
| 0.600000 | 80.472871 | 1.714535 | 43.949926 | 117.5189 |
| 0.625000 | 81.107852 | 1.788398 | 43.485092 | 117.3681 |
| 0.650000 | 81.738922 | 1.867037 | 43.021064 | 117.2173 |
| 0.675000 | 82.366082 | 1.950392 | 42.557813 | 117.0664 |
| 0.700000 | 82.989334 | 2.038400 | 42.095310 | 116.9154 |
| 0.725000 | 83.608678 | 2.130992 | 41.633529 | 116.7643 |
| 0.750000 | 84.224115 | 2.228099 | 41.172445 | 116.6132 |
| 0.775000 | 84.835646 | 2.329651 | 40.712034 | 116.4620 |
| 0.800000 | 85.443272 | 2.435579 | 40.252273 | 116.3107 |
| 0.825000 | 86.046993 | 2.545817 | 39.793139 | 116.1594 |
| 0.850000 | 86.646812 | 2.660302 | 39.334612 | 116.0080 |
| 0.875000 | 87.242727 | 2.778975 | 38.876671 | 115.8566 |
| 0.900000 | 87.834740 | 2.901779 | 38.419298 | 115.7051 |
| 0.925000 | 88.422852 | 3.028661 | 37.962474 | 115.5535 |
| 0.950000 | 89.007062 | 3.159571 | 37.506182 | 115.4019 |
| 0.975000 | 89.587373 | 3.294465 | 37.050404 | 115.2502 |
| 1.000000 | 90.163764 | 3.433300 | 36.595124 | 115.0985 |

GRÁFICO 12 - DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE TEMPO E TEMPERATURA NA RETENÇÃO DA TIAMINA - CONTORNO DE RIDGE, PARA MAXIMOS



(8) Traçou-se o gráfico da superfície de contorno juntamente com a linha do ridge para a resposta ajustada máxima (gráfico 13);

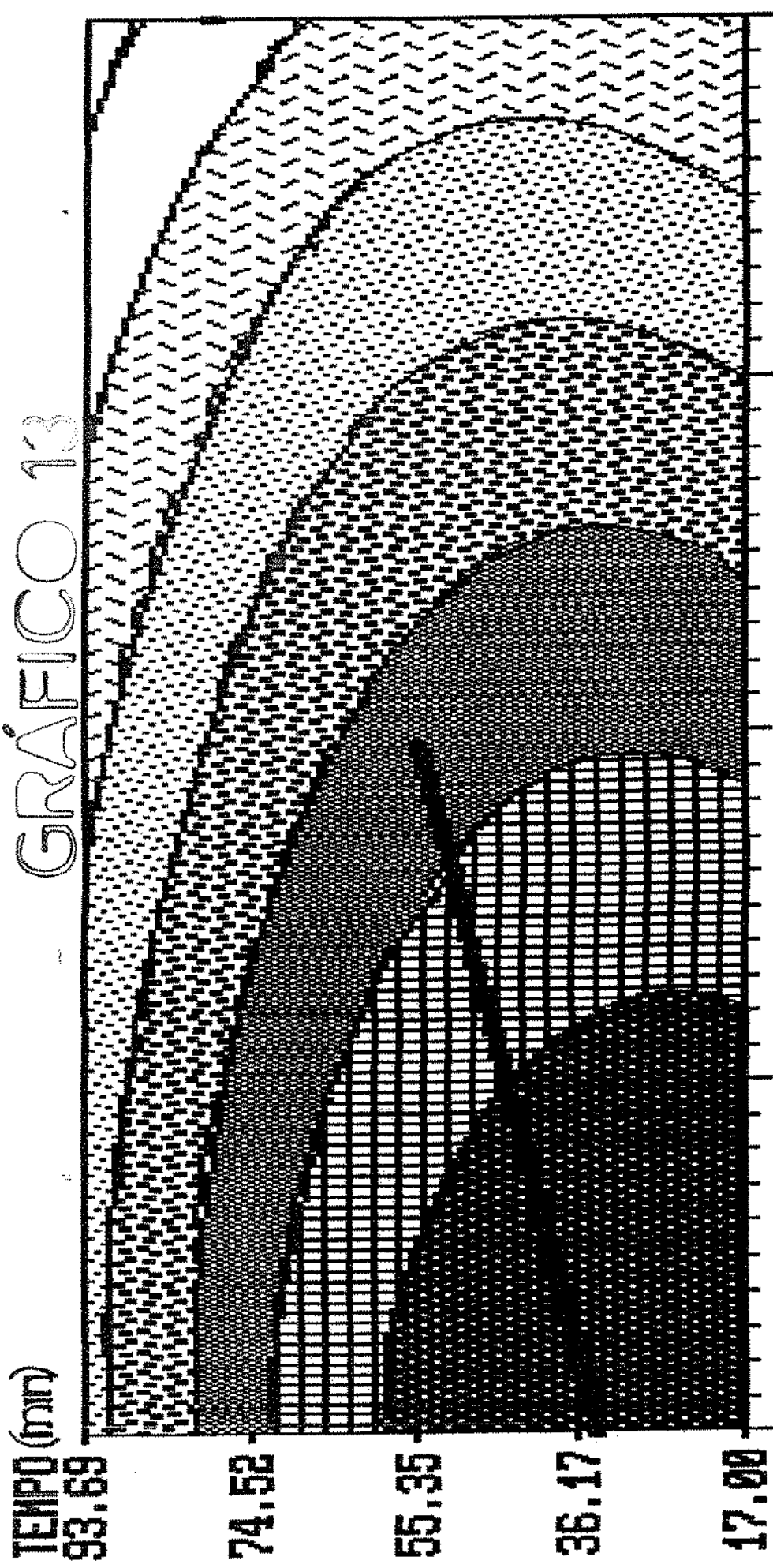
(9) Qualquer conjunto de pontos sobre a curva de nível apresenta os mesmos valores para a porcentagem de tiamina retida, como por exemplo, os binômios 118.34 C/17 minutos e 116.27 C/ 52.60 min, que resultam em uma retenção de 80% de tiamina;

(10) As curvas de nível que representam o intervalo de melhor retenção de tiamina, de 80 a 90%, estão compreendidas entre 114.2 e 118.34 C, e 17 e 57.39 min;

(11) TEIXEIRA et al. (1969) encontraram um ótimo de 41 a 43% de retenção de tiamina, em purê de vagem, a 120 C e 90 minutos. Do gráfico 13, para esta condição de processamento, também se encontra uma faixa de retenção entre 40 e 50%.

(12) Ao contrário do esperado, um tempo e temperatura menores parecem favorecer uma maior retenção de tiamina. Isto se deve, talvez, ao fato de não terem sido testados temperaturas altas e tempos curtos (<10 min), o que nos impossibilita de fazer qualquer suposição sobre o comportamento da tiamina nestas condições;

(13) O gráfico 14 é um gráfico tridimensional da superfície de resposta para a tiamina: tempo x temperatura x percentagem de retenção de tiamina.



TEMPO (min)
93.69
74.52
55.35
36.17
17.00

114.20 117.65 121.10 124.55 128.00

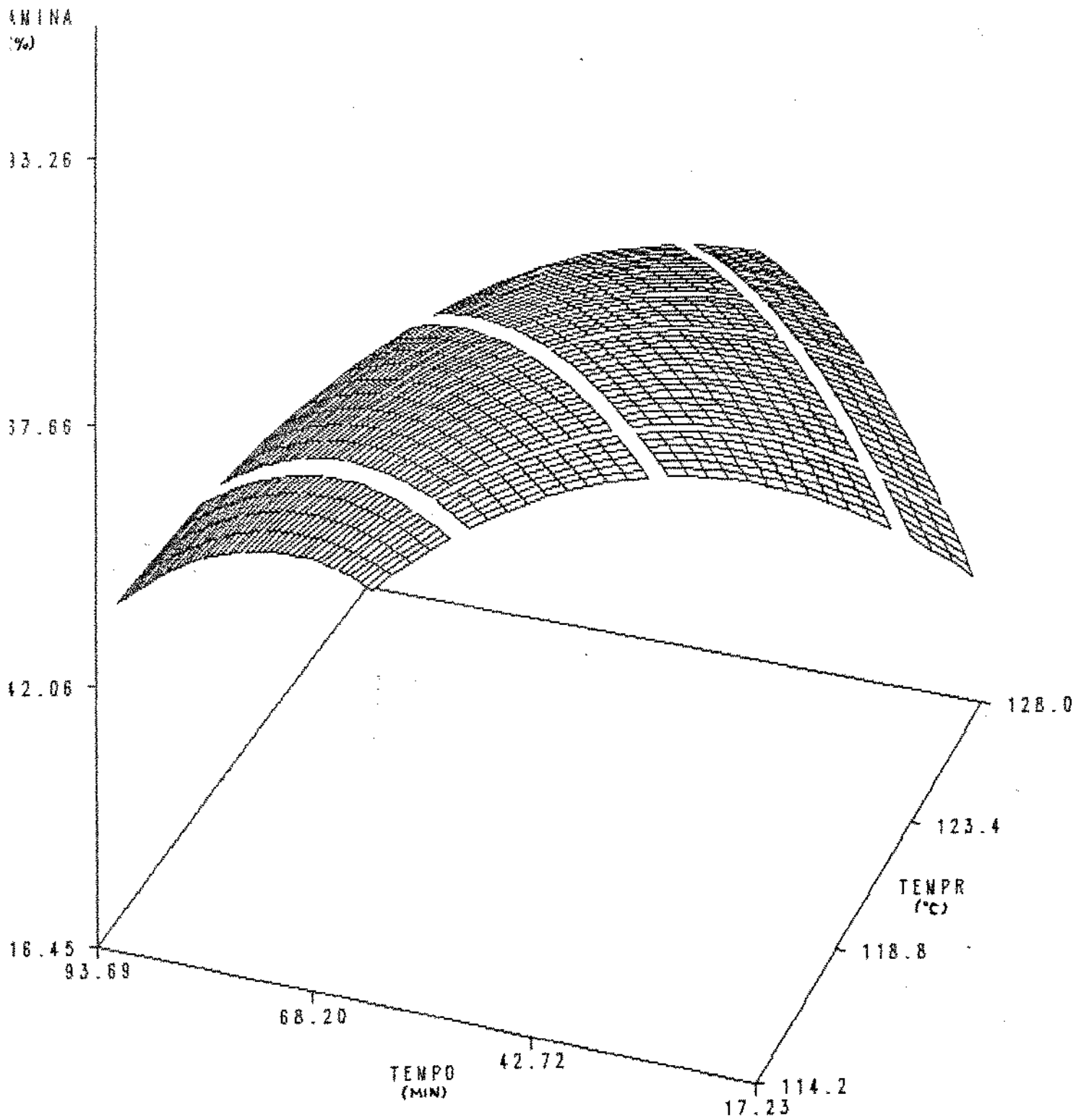
TIAMINA (%)

TEMPR (°C)

| | | | | | | | |
|---|----|---|----|---|----|---|----|
| □ | 20 | □ | 30 | □ | 40 | □ | 50 |
| ■ | 60 | ▨ | 70 | ▩ | 80 | ▪ | 80 |

SUPERFICIE DE RESPOSTA - TIAMINA

GRAFICO 14



138a

4.18. ANÁLISE DA APLICAÇÃO DO MÉTODO DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA (MSR) NA MAXIMIZAÇÃO DA RETENÇÃO DE LISINA DISPONÍVEL EM FEIJÃO TERMICAMENTE PROCESSADO

A otimização da lisina disponível remanescente após processamento térmico foi analisada, como no item anterior, empregando-se o procedimento RSREG do sistema SAS, e os dados do item 4.12., encontrando-se:

(1) A análise do modelo quadrático ajustado, para a retenção de lisina disponível no feijão, resultou em nível de significância para o teste de ajuste de cerca de 5%. Experimentaram-se diversas transformações dos dados, mas nenhuma mostrou-se claramente melhor do que a escala original (tabela 34);

(2) Nenhum termo do modelo revelou-se significativo. Logo, o ajuste mostra que a resposta de lisina disponível é pequena face ao erro experimental. Assim sendo, não é possível se detectar o efeito de temperatura ou de tempo na lisina.

(3) Como se aceita que tempo e temperatura não influenciaram a resposta, não há sentido, então, buscar-se máximos e mínimos em função de tempo e temperatura.

TABELA 34 - DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE TEMPO E TEMPERATURA NA
 RETENÇÃO DE LISINA DISPONIVEL NO FEIJO - ANALISE DA SUPERFICIE
 DE RESPOSTA

Coding Coefficients for the Independent Variables

| Factor | Subtracted off | Divided by |
|-----------|----------------|------------|
| TEMPO(h) | 55.480000 | 38.230000 |
| TEMPR(C) | 121.100000 | 6.900000 |

Response Surface for Variable LISINA

| | |
|--------------------|-----------|
| Response Mean | 70.771875 |
| Root MSE | 8.473468 |
| R-Square | 0.3725 |
| Coef. of Variation | 11.9729 |

| Regression | Degrees of Freedom | Type I Sum of Squares | R-Square | F-Ratio | Prob > F |
|---------------|--------------------|-----------------------|----------|---------|----------|
| Linear | 2 | 385.516855 | 0.3369 | 2.685 | 0.1166 |
| Quadratic | 2 | 34.000253 | 0.0297 | 0.237 | 0.7935 |
| Crossproduct | 1 | 6.707402 | 0.0059 | 0.0934 | 0.7661 |
| Total Regress | 5 | 426.224510 | 0.3725 | 1.187 | 0.3808 |

| Residual | Degrees of Freedom | Sum of Squares | Mean Square | F-Ratio | Prob > F |
|-------------|--------------------|----------------|-------------|---------|----------|
| Lack of Fit | 3 | 460.524547 | 153.508182 | 4.173 | 0.0545 |
| Pure Error | 7 | 257.471988 | 36.781713 | | |
| Total Error | 10 | 717.996534 | 71.789653 | | |

| Parameter | Degrees of Freedom | Parameter Estimate | Standard Error | T for H0: Parameter=0 | Prob> T |
|-------------|--------------------|--------------------|----------------|-----------------------|----------|
| INTERCEPT | 1 | 27.858722 | 1997.131555 | 0.0139 | 0.9891 |
| TEMPO | 1 | -2.137557 | 5.241033 | -0.408 | 0.6920 |
| TEMPR | 1 | 2.304365 | 32.527914 | 0.0708 | 0.9449 |
| TEMPO*TEMPO | 1 | 0.002719 | 0.004110 | 0.662 | 0.5232 |
| TEMPR*TEMPO | 1 | 0.013091 | 0.042829 | 0.306 | 0.7661 |
| TEMPR*TEMPR | 1 | -0.014630 | 0.133221 | -0.110 | 0.9147 |

continuação ...

TABELA 34 - DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE TEMPO E TEMPERATURA NA
RETENÇÃO DE LISINA DISPONÍVEL NO FEIJOÃO - ANÁLISE DA SUPERFÍCIE
DE RESPOSTA

| Parameter | Parameter Estimate from Coded Data |
|-------------|------------------------------------|
| INTERCEPT | 70.097844 |
| TEMPO | -9.582333 |
| TEMPR | -3.540047 |
| TEMPO*TEMPO | 3.974572 |
| TEMPR*TEMPO | 3.453118 |
| TEMPR*TEMPR | -0.696540 |

| Factor | Degrees of Freedom | Sum of Squares | Mean Square | F-Ratio | Prob > F |
|--------|--------------------|----------------|-------------|---------|----------|
| TEMPO | 3 | 388.619391 | 129.539797 | 1.804 | 0.2100 |
| TEMPR | 3 | 49.131382 | 16.377127 | 0.228 | 0.8747 |

4.18. ANÁLISE DA APLICAÇÃO DO MÉTODO DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA (MSR) NA MINIMIZAÇÃO DA FORÇA REQUERIDA PARA CISCALHAR E COMPRIMIR OS GRAOS DE FEIJAO TERMICAMENTE PROCESSADO

No estudo do comportamento da textura do feijão termicamente processado também empregou-se o procedimento RSREG do sistema SAS, aos dados do item 4.13. Os resultados encontrados estão a seguir:

(1) O modelo quadrático completo nas variáveis X_1 (tempo) e X_2 (temperatura), chamado de modelo 1, foi :

$$\hat{y} = 0,76 - 0,10X_1 - 0,004X_2 + 0,30X_1^2 + 0,09X_2^2 \quad (42)$$

(2) O teste de ajuste forneceu o nível de significância $p=0,49$; o modelo parece conter todos os termos necessários ao ajuste da resposta (tabela 35);

(3) A análise canônica do polinômio completo (modelo 1), mostra que uma das direções principais está fortemente associada ao tempo e a outra à temperatura. Aquela associada à temperatura tem auto-valor 0,09; enquanto a de tempo tem auto-valor 0,30; cerca de três vezes maior, indicando que o efeito de tempo é, de fato, maior do que a temperatura (tabela 36);

(4) O teste para o efeito conjunto de todos os termos que envolvem temperatura resultou no nível de significância $p=0,74$;

há indicação de que a temperatura não tenha efeito sobre a resposta. O modelo seria, então, apenas um modelo quadrático em tempo (modelo 2 - tabela 37).

(4) O modelo quadrático 2 foi determinado na sequência:

$$\hat{y} = 1,55 - 0,02X_1 + 0,0002X_1^2 \quad (43)$$

TABELA 35 - DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE TEMPO E TEMPERATURA NO AMOLECIMENTO DO FEIJAO (TEXTURA) - ANALISE DA SUPERFICIE DE RESPOSTA

| Coding Coefficients for the Independent Variables | | | | | |
|---|----------------|------------|--|--|--|
| Factor | Subtracted off | Divided by | | | |
| TEMPO(min) | 55.460000 | 38.230000 | | | |
| TEMPR(C) | 121.100000 | 6.900000 | | | |

| Response Surface for Variable TEXTURA | | | | | |
|---------------------------------------|--|--|----------|--|--|
| Response Mean | | | 0.857875 | | |
| Root MSE | | | 0.111329 | | |
| R-Square | | | 0.6585 | | |
| Coef. of Variation | | | 12.9773 | | |

| Regression | Degrees of Freedom | Type I Sum of Squares | R-Square | F-Ratio | Prob > F |
|---------------|--------------------|-----------------------|----------|---------|----------|
| Linear | 2 | 0.055623 | 0.1533 | 2.244 | 0.1567 |
| Quadratic | 2 | 0.182782 | 0.5037 | 7.374 | 0.0108 |
| Crossproduct | 1 | 0.000532 | 0.0015 | 0.0429 | 0.8400 |
| Total Regress | 5 | 0.238938 | 0.6585 | 3.856 | 0.0330 |

continuação ...

TABELA 35 - DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE TEMPO E TEMPERATURA NO AMOLECIMENTO DO FEIJÃO (TEXTURA) - ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

| Residual | Degree of Freedom | Sum of Squares | Mean Square | F-Ratio | Prob > F |
|-------------|-------------------|----------------|-------------|---------|----------|
| Lack of Fit | 3 | 0.034590 | 0.011530 | 0.903 | 0.4861 |
| Pure Error | 7 | 0.089351 | 0.012764 | | |
| Total Error | 10 | 0.123941 | 0.012394 | | |

| Parameter | Degrees of Freedom | Parameter Estimate | Standard Error | T for H ₀ : Parameter=0 | Prob > T |
|-------------|--------------------|--------------------|----------------|------------------------------------|-----------|
| INTERCEPT | 1 | 29.144490 | 26.239370 | 1.111 | 0.2927 |
| TEMPO | 1 | -0.011302 | 0.068859 | -0.164 | 0.8729 |
| TEMPR | 1 | -0.461628 | 0.427369 | -1.080 | 0.3054 |
| TEMPO*TEMPO | 1 | 0.000204 | 0.000054003 | 3.785 | 0.0036 |
| TEMPR*TEMPO | 1 | -0.000117 | 0.000563 | -0.207 | 0.8400 |
| TEMPR*TEMPR | 1 | 0.001930 | 0.001750 | 1.103 | 0.2960 |

| Parameter | Parameter Estimate from Coded Data |
|-------------|------------------------------------|
| INTERCEPT | 0.763972 |
| TEMPO | -0.105157 |
| TEMPR | -0.004477 |
| TEMPO*TEMPO | 0.298726 |
| TEMPR*TEMPO | -0.030756 |
| TEMPR*TEMPR | 0.091887 |

| Factor | Degrees of Freedom | Sum of Squares | Mean Square | F-Ratio | Prob > F |
|--------|--------------------|----------------|-------------|---------|----------|
| TEMPO | 3 | 0.230626 | 0.076875 | 6.203 | 0.0119 |
| TEMPR | 3 | 0.016005 | 0.005335 | 0.430 | 0.7357 |

TABELA 36 - DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE TEMPO E TEMPERATURA NO AMOLECIMENTO DO FEIJÃO (TEXTURA) - ANÁLISE CANÔNICA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (BASEADA NOS DADOS CODIFICADOS)

| Factor | Critical Value | |
|-------------------------------------|----------------|------------|
| | Coded | Uncoded |
| TEMPO | 0.178804 | 62.295693 |
| TEMPR | 0.054285 | 121.474564 |
| Predicted value at stationary point | | 0.754449 |
| Eigenvalues | Eigenvectors | |
| | TEMPO | TEMPR |
| 0.299863 | 0.997277 | -0.073740 |
| 0.090750 | 0.073740 | 0.997277 |

Stationary point is a minimum.

(6) O modelo 2 representou uma simplificação do modelo 1, com um coeficiente de determinação de 61%. Como o modelo 1 tinha um coeficiente de determinação de 65%, a diferença é pequena frente às vantagens de se trabalhar com um modelo 2 reduzido (tabela 37);

(7) Pelo anteriormente exposto, o efeito da temperatura, se existir, está oculto no erro experimental. O erro experimental tem desvio padrão estimado em 0.111, razoavelmente pequeno. Logo o efeito da temperatura não deve ser apreciável;

TABELA 37 - ANÁLISE DO EFEITO DO TEMPO NA TEXTURA DO FEIJÃO

Model: MODEL2

Dependent Variable: TEXTURA

Analysis of Variance

| Source | DF | Sum of Squares | Mean Square | F Value | Prob>F |
|----------|----|----------------|-------------|---------|--------|
| Model | 2 | 0.22293 | 0.11147 | 10.354 | 0.0020 |
| Error | 13 | 0.13995 | 0.01077 | | |
| C Total | 15 | 0.36288 | | | |
| Root MSE | | 0.10376 | R-square | 0.6143 | |
| Dep Mean | | 0.85788 | Adj R-sq | 0.5550 | |
| C.V. | | 12.09443 | | | |

Parameter Estimates

| Variable | DF | Parameter Estimate | Standard Error | T for H0: Parameter=0 | Prob > T |
|----------|----|--------------------|----------------|-----------------------|-----------|
| INTERCEP | 1 | 1.550914 | 0.15448846 | 10.039 | 0.0001 |
| TEMPO | 1 | -0.024799 | 0.00564908 | -4.390 | 0.0007 |
| TEMPO2 | 1 | 0.000198 | 0.00004976 | 3.978 | 0.0016 |

(8) O ajuste do modelo quadrático apenas com tempo mostrou-se adequado. A análise dos resíduos de textura ($R_{\text{textura}} = \text{textura determinada no experimento menos a predita pelo modelo}$) x valor predito de textura, resíduo de textura x tempo e resíduo de textura x temperatura - mostram que o efeito de tempo foi removido e não há efeito de temperatura. Os resíduos parecem conter apenas variação aleatória. Os gráficos de resíduo são os de número 15 e 16.

(9) Traçando-se o gráfico da força de cisalhamento, indicativa da textura contra o tempo (gráfico 17) encontrou-se uma parábola,

cuja análise mostra que se verifica um mínimo para a textura em 62 minutos. Note-se que este é o mesmo resultado obtido com a análise canônica do modelo com tempo e temperatura;

(10) A análise do gráfico 17 permite a determinação das condições experimentais que resultem na textura desejada. Observe-se que até 62 - 64 minutos a variação da textura com o tempo é maior do que após este tempo, onde as alterações de textura são pequenas independentemente das temperaturas aplicadas;

(11) Todos os valores de textura estão além do requerido para sua aceitação. O limite de "eating-soft" é 2,5 lbf/g, enquanto que a maior força encontrada dentro do intervalo experimental 1,2 lbf/g.

(12) Para o mesmo valor de tiamina remanescente de 80%, com temperatura de 116,27 C e um tempo de 52,60 minutos; obtido do gráfico 13 no item 4.15, temos, pelo gráfico 17, um valor de 0,8 a 0,9 lbf/g para a força de cisalhamento;

(13) Como o coeficiente de determinação encontrado para o modelo 2 foi de 61%, deve haver outros fatores, além do tempo, que influenciam na textura dos grãos de feijão.

GRAFICO 15

Plot of RTEXT*PTEXT. Legend: A = 1 obs, B = 2 obs, etc.

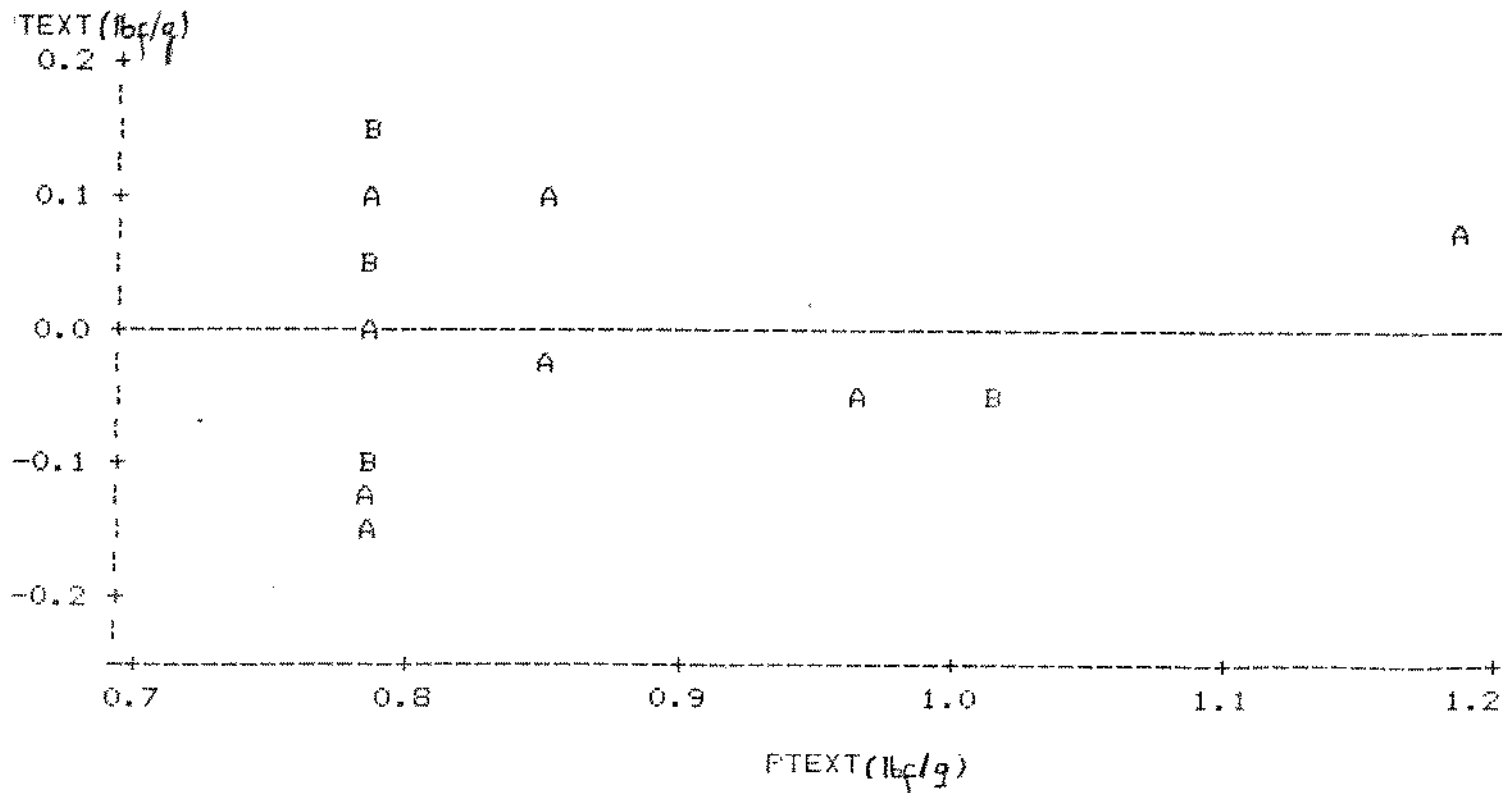


grafico 16

Plot of RTEXT*TEMPO. Legend: A = 1 obs, B = 2 obs, etc.

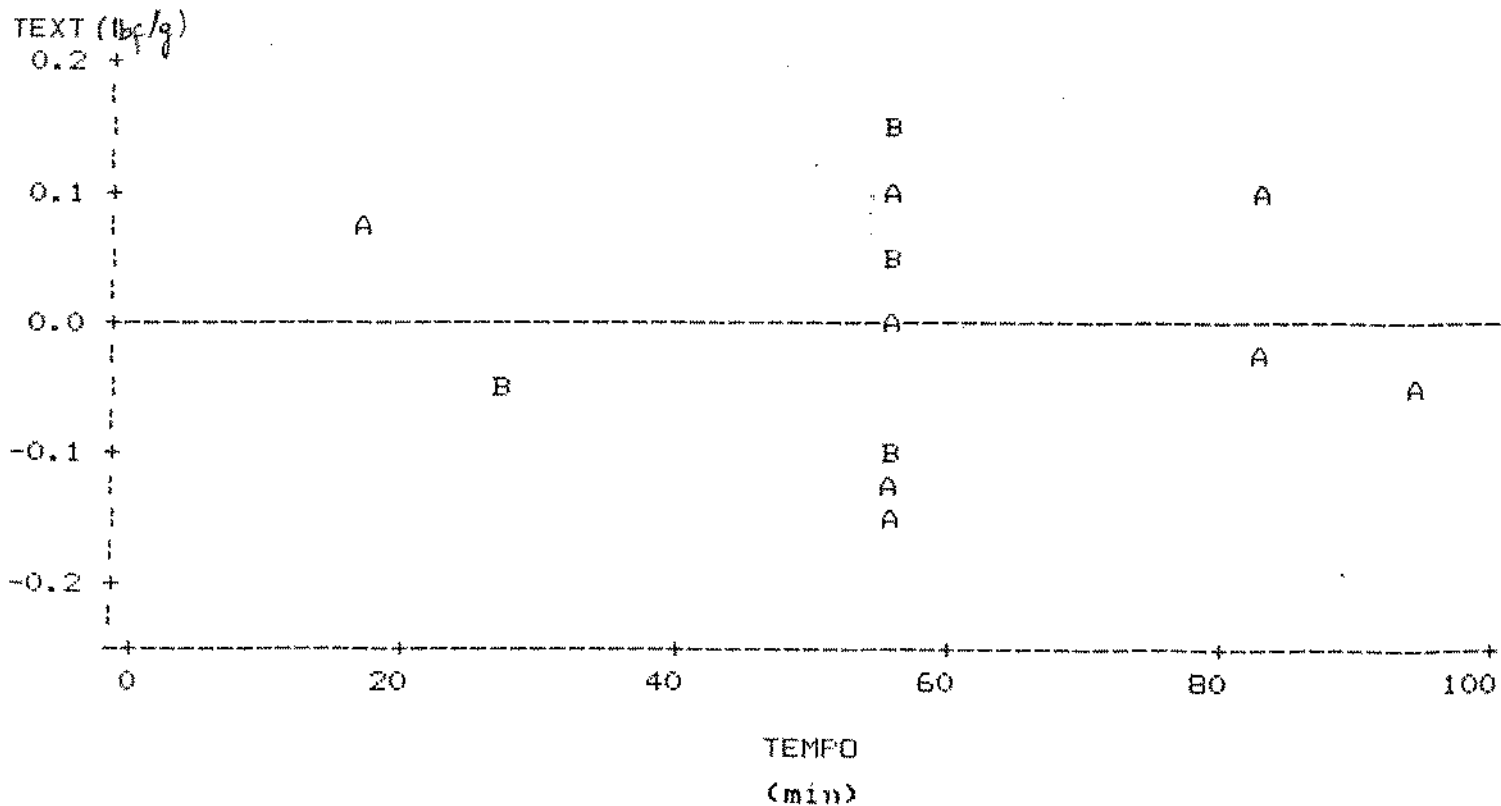
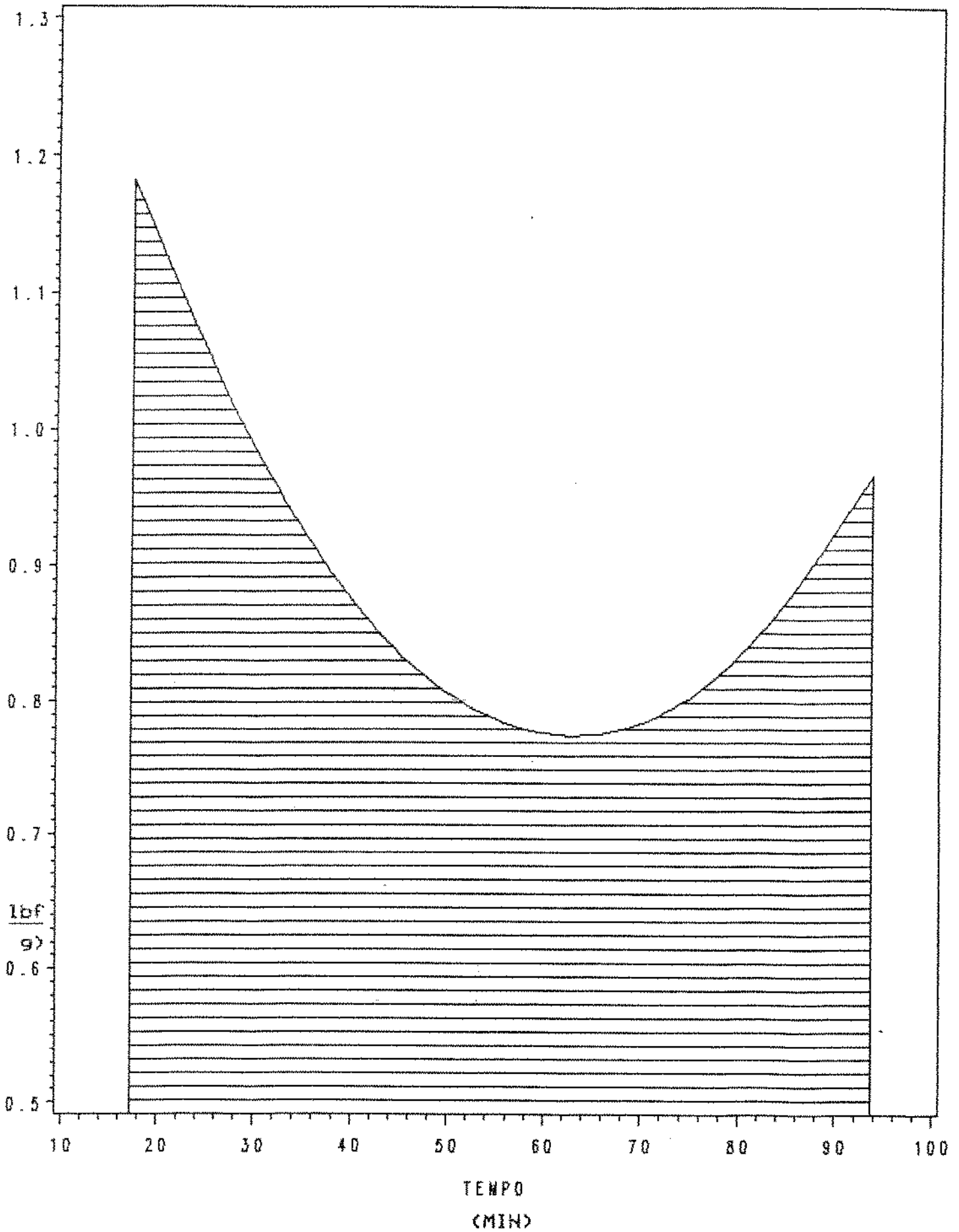


GRÁFICO 17: TEXTURA EM FUNÇÃO DO TEMPO



5. CONCLUSOES:

Na análise dos resultados encontrados no processo de enlatamento de feijão, no qual se utilizou o *B. stearothermophilus* como alvo da esterilização, as mais importantes conclusões foram:

1. A aplicação de 4 reduções decimais para estabelecimento do processamento térmico implicou em um valor de esterilização mínimo de 14,6 minutos. Este tratamento resulta em um produto comercialmente estéril.

2. A cinética de degradação térmica da tiamina é de primeira ordem; com $D_{121} = 329,77$ min; $Z = 27,95$ C e $E_a = 25,42$ kcal/mol com correlação, para todos os casos, superior a $-0,9928$;

3. A cinética de degradação térmica da lisina disponível é de primeira ordem, só que, ao contrário da tiamina, a lisina disponível do feijão é muito pouco termolável; com $D_{121} = 172,62$ horas e $Z = 26$ C; $E_a = 27,32$ kcal/mol com correlação, para ambos os cálculos, superior a $-0,9300$.

4. O amolecimento dos grãos de feijão pelo calor, em salmoura 2%, apresentou uma cinética de primeira ordem; com $D_{121} = 101,87$ minutos e $Z = 20,64$ C, $E_a = 34,42$ kcal/mol com correlações, em ambos os casos, superior a $-0,9000$;

5. Das três variáveis analisadas, em termos cinéticos, a que apresentou uma maior dependência da temperatura foi a textura, onde a cada variação de 20,64 C corresponde uma variação de 10 vezes no valor da força de cisalhamento aplicada.

6. A aplicação do MSR aos dados de tiamina remanescente no feijão após processamento térmico mostrou-se uma técnica muito eficiente ao ajustar os dados experimentais a um modelo quadrático completo nas duas variáveis independentes (tempo e temperatura);

7. Como não pôde ser determinado o ótimo da função, que descreve a percentagem de tiamina remanescente em função de tempo e temperatura dentro do campo experimental, calcularam-se os máximos em cada distância fixada do centro do experimento, isto é, traçou-se o caminho dos máximos para ajudar na tomada de decisões (ANALISE DE RIDGE). O gráfico obtido com estes pontos pode ser de grande utilidade prática: Para cada tempo tira-se a temperatura que corresponde a um máximo de retenção de tiamina, e vice-versa. Observa-se que, no ridge, os máximos de retenção de tiamina estão colocados sobre uma reta.

8. O MSR aplicado aos valores de lisina disponível remanescente no feijão não resultou em uma boa resposta. Não foi possível, portanto, estabelecer um modelo quadrático em função de tempo e temperatura dentro do espaço experimental utilizado. Isto possivelmente ocorre porque estas não são as únicas variáveis que afetam a reatividade da lisina;

9. O MSR, aplicado ao amolecimento dos grãos de feijão pelo calor, resultou em um razoável modelo quadrático em tempo (parábola). O ponto de força de cisalhamento mínima se localiza a 121,47 C por 62,3 minutos;

10. Observou-se que até 62 - 64 minutos a variação da textura com o tempo é maior do que após este tempo, onde as alterações de textura são pequenas independentemente das temperaturas aplicadas;

11. Todos os valores de textura obtidos estão além do requerido para sua aceitação. O limite de "eating-soft" é 2,5 lbf/g, enquanto que a maior força encontrada dentro do intervalo experimental foi de 1,2 lbf/g.

12. Em uma análise conjunta de busca de máximo de retenção de tiamina, com textura aceitável (força de cisalhamento menor que 2,5 lbf/g), temos, pelo ridge, por exemplo; 90,16% de retenção de tiamina para um processo realizado a 115,09 C por 36,59 min. resultando em uma faixa de textura de 0,9 lbf/g. Por outro lado, uma força mínima de 0,7639 lbf/g, implica em um processamento térmico de 55,69 minutos de duração. Isto leva a uma retenção de tiamina de 64% a 121 C ou 70% a 117,28 C;

13. O uso dos gráficos de ridge junto com as superfícies de contorno podem ser usados para a escolha das condições experimentais, dentro do campo do experimento, constituindo-se em uma excelente ferramenta de trabalho, pois pode ser usada como um nomograma;

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS:

1. A.A.C.C. American Association of Cereal Chemists. Approved Methods of AACC. The Association: St. Paul, Minn, 1974.
2. ABDELHAQ, EL H. & LABUZA, T. Air Drying Characteristics of Apricots. *J. Food Sci.*, 52:342-360. 1987.
3. AISHIMA, T. & NAKAI, S., Centroid mapping optimization: A new efficient optimization for research and processing, *J. Food Sci.*, 51(5):1297-1300, 1986.
4. AMAYA - FARFAN, J.; LEE, T. & CHICHESTER, C. The intestinal absorption of Fructosylglycine-L-Leucine. *Nutr. Reports Int.*, 14(2):229-235, 1976.
5. _____; _____ & _____. Biological Inactivation of Proteins by the Maillard Reaction. Effect of Mild Heat on the Tertiary Structure of Insulin. *J. Agric. Food Chem.*, 24(3):465-467, 1976.
6. ANALYTICAL Procedures for the Determination of Vitamins in Multivitamin Preparations. Roche. 1975, p.15,43,67-68.
7. ANG, C.; CHANG, C.; FREY, A.; LIVINGSTON, G. Effects of heating methods on vitamin retention in six fresh or frozen prepared food products, *J. Food Sci.*, 40:997-1003, 1975.
8. ANTUNES, P. & SGARBIERI, V. Influence of Time and Conditions of storage on Technological and Nutritional Properties of a dry bean (Phaseolus vulgaris L.) variety Rosinha G2. *J. Food Sci.*, 44:1703-1706 .1979.
9. A.O.A.C. Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of Analysis. 13ed., 1980.
10. AUGUSTIN, J.; BECK, C.; KALBFLEISH, G.; KALGEL, L., Variation in the vitamin and mineral content of raw and cooked commercial Phaseolus vulgaris classes, *Food Technology*, 35:75-76, 1981.
11. AW, T-L & SWANSON, B. Influence of Tannin on Phaseolus vulgaris Protein Digestibility and Quality, *J. Food Sci.*, 50:67-71, 1985.

12. BECHTEL,W. & HOLLENBECK,C. A revised Thiochrome Procedure for the determination of Thiamine in cereal foods, *Cereal Chemistry*, 35(1):1-14, 1958.
13. BEE, G., Heat Penetration Measurement for Thermal Process Design, *Food Technol*, 32:56, 1978.
14. BENDER,A. Nutricional Effects of food processing, *J. Food Technol*, 1:261-289,1966.
15. _____ Processing damage to Protein Food. A Review, *J. Food Technol.*, 7:239-250, 1972.
16. BJARNASON,J. & CARPENTER,J., Mechanismis of heat damage in proteins 2. Chemical Changes in pure proteins, *Br. J. Nutr.*, 24:313-329, 1970.
17. BOARD,P.; COWELL,N.; HICKS,E., Studies in canning processes.III. The Cooling Phase of Processes for Products heating by Conduction, *Food Pres. and Transp.*:449-459, 1959.
18. BOARD,R. Introducción a la microbiologia moderna de los alimentos.Acribia. Zaragoza. Espanha. 1988.
19. BOURNE,M. Texture Measurement of Individual Cooked Dry Beans by the Puncture Test. *J. Food Sci.*, 37:751-753, 1972.
20. BOX,G. & DRAPER, N. Empirical Model Building and Response Surface Methodology. New York,J. Wiley and Sons. 1987.
21. BRENES,R.; ELIAS,L.; MOLINA,M.; LA FUENTE,G.; BRESSANI,R. Changes in Chemical Composition and Nutritive Value of common beans and other legumes during House Cooking. In: Proceedins of a meeting held November 6-9 in Ribeirão Preto, São Paulo, 1973.
22. BRESSANI,R.; ELIAS,L.; VALIENTE,A. Effect of cooking and amino acid supplementation on the nutritive value of black beans (*Phaseolus vulgaris* L.). *Brit. J. Nutrition*,17:69-72, 1963.
23. BROMATOLOGIA: Técnicas Laboratoriais. Apostila de Curso. Universidade Federal de Santa Maria.1985.

24. BROOK, R. & BAKKER-ARKEMA, F., Dynamic Programming for Process Optimization. I. An Algorithm for design of multi-stage grain dryers, *J. Food Process Engineering*, 2:199-211, 1978.
25. BURR, H.; KON, S.; MORRIS, H. Cooking rates of dry beans as influenced by moisture content and temperature and time of storage, *Food Technol*, 22(3):88-90, 1968.
26. BURR, H., Effect of Storage on Cooking Qualities, Processing, and Nutritive Value of Beans. In: *Proceedings of a meeting held November 6-9, Ribeirão Preto, São Paul*. 1973.
27. CAIN, R., Water-soluble vitamins changes during processing and storage of fruit and vegetables, *Food Technol.*, 21:998-1007, 1967.
28. CANNON, M. Viscosity measurement. *Industrial and Eng. Chem*, 16:708-710, 1944.
29. CARPENTER, K. Damage to lysine in food processing - Its measurement and its significance. *Nutr. Abs. & Review*, 43; 422. 1973
30. CARVALHO, J. Modelos Lineares e Sua Avaliação Tese de Livre-Docência, ICMSC - USP, 1982.
31. CLARK, J. Mathematical Modeling in Sterilization Processes, *Food Technology*, 32:73-75, 1978.
32. CLIFORN, L. Factors Influencing the Vitamin Content of Canned Foods, *Advance Food Research*, 1:39-89, 1948.
33. CONKERTON, E. & FRANPTOM, V. Reaction of gossipol with free- ϵ amino groups of lysine in protein. *Arch. Biochem. Biophys*, 81:130, 1959.
34. CRUZ, J. & AKINS, R., Convective and Conduitive effects of Heat Transfer in Porous Media, *J. Food Proces. Engin.*, 7:1-16, 1983.
35. DRAPER, N. R. Response Transformation: An Example. *J. Food Sci.*, 50:523-525. 1985.

36. ELBE, J.; SCHWARTZ, S.; ATOE, E., Using Appropriate methodology to Predict Food Quality. *Food Technol.* 37:87-91, 1983.
37. ELIAS, L.; COLINDRES, R.; BRESSANI, R. The Nutritive Value of eight varieties of Cowpea (*Vigna sinensis*), *J. Food Sci.*, 29:118-122, 1964.
38. ELKINS, R., Nutrient content of Raw and Canned Green Beans, Peaches and Sweet Potatoes, *Food Technol.*, 33:66-70, 1979.
39. ELLEFSON, W. Thiamine. In: AUGUSTIN, J.; KLEIN, B.; BECKER, D.; VENUGOPAL, P. *Methods of Vitamin Assay*. 4th ed. New York, John Willey & Sons, 1985. 349-364.
40. ERDMAN Jr, J., Effect of Preparation and Service of Food on Nutrient Value, *Food Technol.*, 33(2):38-48, 1979.
41. FARRER, K., The Thermal Destruction of Vitamin B1 in Foods, *Advances in Food Res.*, 6:257-307, 1955.
42. FELICIOTTI, E. & ESSELEN, W., Destruction Rates of Thiamine in Pureed Meats and Vegetables, *Food Technol.*, 11:77-84, 1957.
43. FLOROS, J. & CHINNAN, M. Computer Graphics-Assisted Optimization for Product and Process Development. *Food Technol.*, 42:72-78. 1988.
44. _____ & _____ Seven Factor Response Surface Optimization of a Double Lye (NaOH) Peeling Process to Pimiento Peppers. *J. Food Sci.*, 53(2):631-638. 1988.
45. GACULA, M. & SING, J. *Statistical Methods in Food and Consumer Research*. Academic Press Inc. 1984.
46. GIOVANNI, M. Response Surface Methodology and Product Optimization. *Food Technol.*, 37:41-45. 1983.
47. GOLD, J. & WECKEL, K., Degradation of Chlorophyll to Pheophytin During Sterilization of Canned Green Peas by Heat, *Food Tech.*, 13:281-286, 1959.

48. GREGORY III, J., Methods of Vitamin Assay for Nutritional Evaluation of Food Processing, Food Technol, 37:75-80, 1983.
49. GRIFFIN Jr., R.; HERNDON, D.; BALL, C., Use of computer-derived Tables to calculate Sterilizing Processes for Packaged Foods. III- Application to Cooling Curves. Food Technol, 25:134-143, 1971.
50. GUPTA, S.; EL-BISI, H.; FRANCIS, F. Kinetics of Thermal degradation of Chlorophyll in Spinach Puree. J. Food Sci., 29:379, 1964.
51. HAMAD, N. & POWERS, J. Imbibition and pectic content of canned dry Lima Beans, Food Technol, 19(4):216-220, 1965.
52. _____ & FIELDS, M. Evaluation of the Protein Quality and Available Lysine of Germinated and Fermented Cereals, J. Food Sci., 44(2):456-459, 1979.
53. HANNAN, R. & LEA, C. Studies of the reaction between proteins and reducing sugars in the "dry" state. 6. The reactivity of the terminal amino groups of lysine in model systems. Biochem. Biophys. Acta, 9:293, 1952.
54. HANSEN, R.; WYSE, B.; BROWN, G. Nutrient needs and their expression, Food Technol., 32:44-53, 1978.
55. HARALAMPU, S. & KAREL, M., Kinetics Models for Moisture dependence of Ascorbic Acid and β -carotene degradation in Dehydrated Sweet Potatoes. J. Food Sci, 48:1872-1873, 1983.
56. HARRIBAN, W. & McCANCE, M. Laboratory Methods in Food and Dairy Microbiology. New York, Academic Press, 1976.
57. HAYAKAWA, K. A Procedure for Calculating the Sterilizing Value of a Thermal Process. Food Technol, 22:905-907, 1968.
58. _____ ; SCHNELL, P. ; KLEYN, D. Estimating Thermal Death Time Characteristics of Thermally Vulnerable Factors by Programmed heating of Sample Solution or Suspension. Food Technol., 23:1090-1094, 1969.

59. _____ Experimental Formula for Accurate Estimation of Transiente Temperature of Food and their Application to Thermal Process Evaluation. *Food Technol.*, 24(12):89-99, 1970.
60. _____ Modified lethal rate paper technique for thermal process evaluation. *Can. Inst. Food Technol. J.*, 6:295,1973.
61. _____ Response charts for estimating temperatures in cylindrical cans of food subjected to time variable processing temperature. *J. Food Sci.*, 39:1090-1098, 1974.
62. _____ Mathematical Methods for estimating proper thermal processes and their computer optimization. *Adv. Food Res.*, 23:75-141, 1977.
63. _____ & BALL,C. Theoretical Formulae for Temperatures in can of Solid Food and for evaluating various Heat Processes. *J. of Food Sci.*, 36:306-310, 1971.
64. _____; TIMBERS,G., Influence of Heat Treatment on the quality of vegetables: changes in visual green color. *J. Food Sci.*, 42(3):778-781, 1977
65. _____; _____; STIER,E. Influencing of heat treatment on the quality of vegetables: organoleptic quality, *J. Food Sci.*, 42(5):1286-1289, 1977.
66. _____ A Critical Review of Mathematical Procedures for determining proper Heat Sterilization Processes, *Food Technol.*, 32(3):59-65, 1978.
67. _____ & DOWNES,T. New Parametric Values for Thermal Process Estimation by using Temperatures e Z Values Expressed in Degree Celsius Units, *Lebensm.Wiss.u-Technol.*, 14:60-64, 1981.
68. _____ Empirical Formulae for Estimating Nonlinear Survivor Curves for Thermally Vulnerable Factors, *Can Inst. Food Sci. Technol. J.*, 15(2):116-119, 1982.

69. HENIKA, R. Simple and Effective System for use with Response Surface Methodology. *Cereal Sci. Today*, 17(10):309-314. 1972.
70. HENSELMAN, M.; DONATONI, S.; HENIKA, R. Use of Response Surface Methodology in Development of acceptable High Protein Bread. *J. Food Sci.*, 39:943-946. 1974.
71. HILDEBRAND, P. An approach to solving the Optimal Temperature Control Problem for Sterilization of Conduction-Heating Foods, *J. Food Process Eng.*, 3:123-142, 1980.
72. HILL Jr., C. & GRIEGER-BLOCK, R. Kinetic Data: Generation, Interpretation and Use, *Food Technol.*, 34:56-66, 1980.
73. HUANG, Y. & BOURNE, M. Research note: Kinetics of Thermal Softening of vegetables, *J. of Texture Studies*, 14:1-9, 1983.
74. HURT, D. Effect of Canning on the Nutritive Value of Vegetables, *Food Technol.*, 33:62-65, 1979.
75. ISSANCHON, S. & SAUVAGEOT, F. Effects of Cooking Method upon Flavor of Carrots and Peas. *J. Food Sci.*, 52(2):495-496, 1987.
76. JAFFE, W. Toxic Factor in Bean. Their Practical Importance. In: *Proceedings of a meeting held in Ribeirão Preto, São Paulo, 199-209, 1973.*
77. JACKIX, M. Influência do armazenamento e diferentes tratamentos de maceração e cocção na qualidade de feijões (*Phaseolus vulgaris* L.) enlatados. Tese de mestrado. Unicamp, 1978.
78. JEN, Y.; MANSON, J.; STUMBO, C.; ZAHRADNIK, J. A Procedure for estimating Sterilization of and Quality Factor Degradation in Thermally Processed Foods, *J. Food Sci.*, 36:692-698, 1971.
79. JOHNSTON, M. & DOUGHERTY, R. Thermal Processing of Canned Foods. Introductory Remarks, *Food Technol.*, 32(5):55-70, 1978.

80. JOKINEN, J.; REINECCIUS, G. & THOMPSON, D. Losses in available lysine during thermal processing of soy Protein Model Systems. *J. Food Sci.*, 41:816, 1976.
81. KAKADE, M. LIENER, I. Determination of available lysine in proteins. *Analytical Biochem.*, 27:273-280, 1969.
82. KNOCK, G. A technique for the approximate quantitative prediction of flat souring in canned peas. *J. Sci. Food Agric.*, 5:113-119, 1954.
83. KON, S. Pectic Substances of Dry Beans and their possible correlation with Cooking Time, *J. Food Sci.*, 33:437-438, 1968.
84. _____; WAGNER, J.; BECKER, R.; BOOTH, A.; ROBBINS, D. Optimizing Nutrient availability of Legume Food Products, *J. Food Sci.*, 36:635-639, 1971.
85. _____ Effect of Soaking Temperature on Cooking and Nutritional Quality of Beans, *J. Food Sci.*, 44:1329-1334, 1979.
86. LaBELLE, R. & HACKLER, L. Preparation and utilization of dry, canned and precooked Beans In: *Proceedings of a meeting held November 6-9 in Ribeirão Preto, São Paulo*, 109-119, 1973.
87. LABUZA, T.; SHAPERO, M.; KAMMAN, J. Prediction of Nutrient Losses, *J. Food Processing and Pres.*, 2:91-99, 1978.
88. _____ & RIBOH, D. Theory and Application of Arrhenius Kinetics to the Prediction of Nutrient Losses in Foods, *Food Technol*, 36(10):66-72, 1982.
89. LAH, C.; CHERYAN, M.; DeVOR, R. A Response Surface Methodology approach to the optimization of Whipping properties of an ultrafiltered soy product. *J. Food Sci.*, 45:1720-1726, 1980.
90. LEE, F. The Blanching Process, *Adv. Food Res.*, 8:63-95, 1958.

91. LENZ, M. & LUND, D. The Lethality-Fourier Number Method: Experimental Verification of a Model for calculating Temperatures Profiles and Lethality in Conduction-Heating Canned Foods, *J. Food Sci.*, 42(4):989-996, 1977a.
92. _____ & _____ The Lethality-Fourier Number for calculating Average Quality Factor Retention in Conduction-Heating Canned Food, *J. Food Sci.*, 42(4):997-1000, 1977b.
93. _____ & _____ The Lethality-Fourier Number Method: Confidence Intervals for Calculated Lethality and Mass Retention of Conduction-Heating Canned Foods, *J. Food Sci.* 42(4):1002-1007, 1977c.
94. _____ & _____ Experimental Procedures for determining Destruction Kinetics of Food Components, *Food Technol.*, 34(2):51-55, 1980.
95. LOPEZ, A. A complete course in canning - Book II. Maryland, Canning Trade, 1985. p.1-18.
96. LOPEZ, O.; RIBERA, R.; CASTANEDA, J.; FIGUEROA, M. Comparison of Selected Food Characteristics of three cultivars of Beans Phaseolus vulgaris, *J. Food Technol.*, 21:487-494, 1986.
97. LUH, B.; WANG, C.; DAOUD, H. Several Factors affecting color, texture and drained Weight of canned Lima Beans. *J. Food Sci.*, 40:557-561, 1975.
98. _____ & WOODROOF, J. Commercial Vegetable Processing, Connecticut, The AVI Publishing Company, Inc., 1975
99. LUND, D. Effects of Heating Processing, *Food Technol* 27(1):16-17, 1973.
100. _____ Design of Thermal Processes for Maximizing Nutrient Retention, *Food Technol.*, 31(2):71-78, 1977.
101. _____ & LING, A. Determining Kinetic Parameters for Thermal Inactivation of Heat-Resistant and Heat-Labile Isosymes from Thermal Destruction Curves, *J. Food Sci.* 43:1307-1310, 1978.

102. _____ Statistical Analysis of Thermal Process Calculations, *Food Technol.*, 32(3):76-78, 1978.
103. _____ Effect of Commercial Processing on Nutrients, *Food Technol.*, 33(2):28-34, 1979.
104. _____ Applications of Optimization in Heat Processing, *Food Technol.*, 36(8):97-100, 1982.
105. _____ Quantifying Reactions Influencing Quality of Foods: Texture, flavor and appearance. *J. Food Sci.*, 6:133-153, 1982.
106. _____ Considerations in Modelling Food Process, *Food Technol.*, 37(1):92-94, 1983.
107. MAURI, L.; ALZAMORA, S; CHIRIFE, J. & TOMIO, M. Review: Kinetic parameters for Thiamine degradation in foods and model solutions of high water activity. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 24:1-9, 1989.
108. MARKS, J. A Guide to the Vitamins. Baltimore, University Park Press, 1975. 40-177.
109. MARON, J. The Analytical, Nutricional and Toxicological implications of protein food processing. In: *Proceedings of the IVth Congress of Food Sci and Technol.* Madri, 1974. Vol I, p. 577-584.
110. MASSAGUER, P. Influence of Random variation of process parameters on the variation of Thermal Process Lethality for Conducting-heating Food. Tese de Doutorado. Universidade de Rutgers. New Jersey. 1983.
111. MATSUDA, H. Comunicação pessoal. 1985
112. MENDEZ, J.; SALAS, G.; MORAN, I. Formulacion y Evaluacion de un Modelo Matemático para la Prediccion de Perdidas de Nutrientes durante o Processamiento Termico de Alimentos Enlatados, *Arch. Latinoamericanos de Nutr.*, 27:325-342, 1977.

113. _____ ; _____ ; _____. Optimization Nutricional del Processamiento Termico de Alimentos Enlatados, Arch. Latinoamericanos de Nutricion,29:208-219, 1979.
114. MERSON,R.; SINGH,R.; CARROAD,P. An Evaluation of Ball's Formula Method of Thermal Process Calculations, Food Technol,32(3): 66-73, 1978.
115. MILLER,C.; GUADAGNI,D.; KON,S. Vitamin Retention in Bean Products: cooked, canned and instant bean powders, J. Food Sci.,38:493-495, 1973.
116. MOLINA,M; FUENTE,G.; BRESSANI,R. Interrelationships between Storage, Soaking Time, Nutritive Value and other characteristics of the Black Bean (Phaseolus vulgaris), J. Food Sci.,40:587-591, 1975.
117. _____; BATEN,M.; GOMEZ-BRENES,R.; KING, K.; BRESSANI,R. Heat treatment: A process to control the development of the hard-to-cook phenomenon in Black Beans(Phaseolus vulgaris), J.Food Sci., 41:661-666, 1976.
118. MORAES, R. & ANGELUCCI. Chemical Composition and aminoacid contents of brasilian beans (Phaseolus vulgaris). J. Food Sci., 36:493-494, 1971.
119. MOREIRA,T. & SABINO,M. Teores de Vitamina B6 em alguns alimentos consumidos na cidade de São Paulo, Alimentação , :31, 1985.
120. MORRIS,H.; OLSSON,R.; BEAN,R. Processing quality of varieties and strains of dry beans. Food Technol., 4(6):247-251, 1950.
121. MOSCOSO, W.; BOURNE,M.; HOOD,L. Relationships between the hard-to-cook phenomenon in Red Kidney beans and water absorption, puncture force, pectin, phytic acid, and minerals. J.Food Sci., 49:1577-1583, 1984.
122. MOTYCKA, R.; DEVOR, R.; BECHTEL,P. Response Surface Methodology approach to the Optimization of Boneless Ham Yeld. J. Food Sci., 49:1386-1389. 1984.

123. MUDAHAR, G.; TOLEDO, R.; FLOROS, J.; JEN, J. Optimization of Carrot Dehydration Process using Response Surface Methodology. *J. Food Sci.*, 54:714-719, 1989.
124. MULLEY, E.; STUMBO, C.; HUNTING, W. Kinetics of Thiamine Degradation by Heat. A New Method for studying reaction rates in model systems and food products at high temperatures, *J. Food Sci.*, 40:985-988, 1975.
125. _____; _____; _____ Kinetics of Thiamine degradation by heat. Effect of pH and form of the vitamin on its rate or destruction. *J. Food Sci.*, 40:989-991, 1975a.
126. _____; _____; _____ Thiamine: A Chemical Index of the Sterilization efficacy of Thermal Processing, *J. Food Sci.*, 40:993-996, 1975b.
127. MYERS, Response Surface Methodology. Blacksburg, VA, USA; Virginia Polytechnical Institute and State University. 1976.
128. NADKARNI, M. & HATTON, T. Optimal Nutrient Retention during the Thermal Processing of Conduction-Heated Canned Foods: Application of Distributed Minimum Principle, *J. Food Sci.*, 50:1312-1321, 1985.
129. NAVEH, D.; PFLUG, I.; KOPELMAN, J. Transient Cooling of Conduction Heating Products during Sterilization. I- Temperatures Histories. I- Sterilization Values, *J. Food Process. Pres.*, 7:275-286, 1984.
130. NORBACK, J. Techniques for Optimization of Food Processes, *Food Technol*, 34(2):86-88, 1980.
131. ODLAND, D. & EHEART, M. Ascorbic Acid, Mineral and Quality Retention in Frozen Broccoli blanched in water, steam and ammonia-steam, *J. Food Sci.*, 40:1004-1007, 1975.
132. OHLSSON, T. Temperature dependence of Sensory Quality Changes during Thermal Processing, *J. Food Sci.*, 45:836-839, 1980a.
133. _____ Optimal Sterilization Temperatures for Flat Containers, *J. Food Sci.*, 45:848-852, 1980b.

134. _____ Optimal Sterilization Temperatures for Sensory Quality in Cylindrical Containers, *J. Food Sci*, 45:1517-1521, 1980c.
135. OSBORNE,D. & VOOGT,P. *The Analysis of Nutrients in Foods*. London, Academic Press, 1978. p.201-205.
136. PAK,N.; MATELUNA,A.; ARAYA,H. Efecto de diversos tratamientos termicos en el contenido de hemaglutininas y en la calidad proteica del frijol (*Phaseolus vulgaris*). *Arch. Latinoam. de Nutr.*, 28(2): 184-195, 1978.
137. PATASHNIK,M. A Simplified Procedure for Thermal Process Evaluation, *Food Technol.* 7:1-6. 1953.
138. PAULUS,K. & SAGUY,I. Effect of Heat Treatment on the quality of cooked carrots. *J. Food Sci.*, 45:239-241, 1980.
139. PEARSON,D. *The Chemical analysis of foods*. 6ed. New York, Chemical Publishing, 1971. p.242
140. PERRY,A.; PETERS,C.; DUY,F. Effect of variety and cooking method on cooking times, thiamine content and palatability of soybeans. *J. Food Sci.*, 41:1330-1334, 1976.
141. PFLUG,I. Evaluating the Lethality of Heat Process Using a Method employing Hicks' Table, *Food Technol.*, 22:1153-1156, 1968.
142. _____ & SMITH,G. The use of Biological Indicators for monitoring Wet Heat Sterilization Processes. In: *Sterilization of Medical Products*, p. 193, 1977.
143. _____ & ODLAUG,T. A Review of Z and F Values used to ensure the Safety of Low-acid Canned Food, *Food Technol.*, 32(6):63-70, 1978.
144. _____; ODLAUG,T.; CHRISTENSEN,R. Computing a Minimum Public Health Sterilizing Value fo Food with pH values from 4.6 to 6.0, *J. Food Protection*, 48(10):848-850, 1985.

145. _____. Syllabus for an Introductory Course in the Microbiology and Engineering of Sterilization Processes. 5ed. Environmental Sterilization Laboratory. Minneapolis. EUA. 1982a.
146. _____. Textbook for an Introductory Course in the Microbiology and Sterilization Laboratory. Environmental Sterilization Laboratory. Minneapolis. EUA. 1982b.
147. _____. Selected Papers on the Microbiology and Engineering of Sterilization. 4ed. Environmental Sterilization Laboratory. Minneapolis. EUA. 1982c.
148. QUAST, D. & SILVA, S. Temperature dependence on the Cooking Rate of Dry Legumes, *J. Food Sci.*, 42(2):370-374, 1977b.
149. _____ & _____ Temperature dependence of Hydration Rate and effect of Hydration on the Cooking Rate of Dry Legumes, *J. Food Sci.*, 42(5):1299-1303, 1977a.
150. RAO, M.; LEE, C.; KATZ, J.; COOLEY, H. A Kinetic Study of the Loss of Vitamin C, Color and Firmness during Thermal Processing of Canned Peas. *J. Food Sci.*, 46:636-637, 1981.
151. RAO, M.; LEE, C.; COOLEY, H. Research Note: Loss of Color and Firmness during Thermal Processing of Canned Snap Beans. *J. Food Quality*, 8:39-44, 1985.
152. _____ & LUND, D. Kinetics of Thermal Softening of Foods - A Review, *J. Food Proc. Pres.*, 10:311-329, 1986.
153. RESENDE, R.; FRANCIS, F.; STUMBO, C. Thermal Destruction and Regeneration of Enzymes in Green Bean and Spinach Puree, *Food Technol.*, 23:63-66, 1969.
154. RICE, E. & BEUK, J. The effects of Heat upon the Nutritive Value of Protein, *Adv. Food Res.*, 4:233-279, 1953.
155. ROBAIDEK, E. Bioassay Methods for Nutrients in Processed Foods, *Food Technol.*, 37:81-83, 1983.

156. ROBERTSON,G. & MILLER,S. Uncertainties associated with the Estimation of FO Values in Cans with heat by Conduction, J. Food Technol., 19:623-630, 1984.
157. ROCKLAND,L.; MILLER,C.; HAHN,D. Thiamine, Pyridoxine, Niacin and Folacin in Quick-cooking Beans, J. Food Sci., 42:25-28, 1977.
158. RUIZ, W. Proteólise do Residuo do extrato hidrossolúvel de soja. Tese de doutorado. FEAA - UNICAMP, 1985.
159. SAGUY,I.; KOPELMAN,I.; MIZRAHI,S. Simulation of Ascorbic Acid Stability during Heat Processing and Concentration of Grapefruit Juice, J. Food Process Eng., 2:213-225, 1978.
160. _____ & KAREL,M. Optimal Retort Temperature Profile in Optimizing Thiamine Retention in Conduction-type Heating of Canned Foods, J. Food Sci., 44:1485-1490, 1979.
161. _____ & _____ Modeling of Quality Deterioration during Food Processing and Storage, Food Technol, 34:78-85, 1980.
162. SASTRY,S.; BEELMAN,R.; SPERONI,J. A Three-dimensional Finite Element Model for Thermally induced Changes in Foods: Application to degradation of Agaritine in Canned Mushrooms, J. Food Sci., 50:1293-1299, 1985.
163. SGARBIERI,V. et al Nutricional Evaluation of 4 varieties of dry beans (Phaseolus vulgaris L.) J. Food Sci, 44:1306-1308, 1979.
164. SILVA,C.; BATES,R.; DENG,J. Influence of Soaking and Cooking upon the Softening and Eating Quality of Black Beans (Phaseolus vulgaris), J. Food Sci., 46:1716-1720, 1981.
165. _____; _____; _____. Influence of pre-soaking on black bean cooking kinetics.J. Food Sci., 46:1721-1725,1985.
166. SMITH,T. & TUNG,M. Comparison of Formula Methods for Calculating Thermal Process Lethality, J. Food Sci., 47:626-630, 1982.

167. SPECK, M ed. Compendium of Methods for the Microbiological Examination of Foods. 2ed. American Public Health Assoc., Inc. Washington, 1976.
168. STEELE, R. & BOARD, P. Thermal Process calculations using Sterilizing Ratios, *J. Food Technol.*, 14:227-235, 1979.
169. _____; _____; BEST, D.; WILLCOX, M. Revision of the Formula Method Tables for Thermal Process Evaluation, *J. Food Sci.*, 44:954-957, 1979.
170. STUMBO, C.; PUROHIT, K.; RAMAKRISHNAN, T. Thermal Process Lethality Guide for Low-acid foods in metal containers. *J. Food Sci.*, 40:1316-1323, 1975.
171. STUMBO, C. New Procedures for Evaluating Thermal Processes for Foods in Cylindrical Containers, *Food Technol.*, 7:309-315, 1953.
172. _____ Estimation of the Mass Average Temperature during Heating or Cooling of Conduction-Heating Products in Cylindrical Cans, *Food Technol.*, 18(12):126-129, 1964.
173. _____ Thermobacteriology in Food Processing. 1st ed. New York, Academic Press, 1973. p.55-180.
174. _____ & LONGLEY, R. New Parameters for Process Calculation, *Food Technol.*, 20:341-346, 1966.
175. _____ Thermobacteriology as applied to food processing. *Adv. Food Res.*, 2:47. 1949.
176. SUZUKI, K.; KUBOTA, K.; OMICHI, M.; HOSAKA, H. Kinetic studies on cooking of rice. *J. Food Sci.*, 41:1180-1183, 1976.
177. SZCZESNIAK, A.; HUMBAUGH, P.; BLOCK, H. Behavior of different foods in the standard shear compression cell of the shear press and the effect of sample weight on peak area and maximum force. *J. Texture Studies*, 1356-58, 1970.
178. TEIXEIRA, A.; DIXON, J.; ZAHRADNIK, J.; ZINSMEISTER, G. Computer Optimization of Nutrient Retention in the Thermal Processing of Conduction heated Foods, *Food Technol.*, 23(6):137-142, 1969.

179. _____; ZINSMEISTER,G.; ZAHRADNIK,J. Computer Simulation of Variable Retort Control and Container Geometry as a possible means of improving Thiamine Retention in Thermally Processed Foods, *J. Food Sci.*, 40:656-659, 1975.
180. _____; STUMBO, C.; ZAHRADNIK,J. Experimental Evaluation of Mathematical and Computer Models for Thermal Process Evaluation, *J. Food Sci.*, 40:653-655, 1975.
181. _____ & MANSON,J. Thermal Process Control for Aseptic Processing Systems, *Food Technol.*, 37(4):128-133, 1983.
182. THIJSSSEN,H.; KERKHOF,P.; LIEFKENS,A. Short-cut Method for the Calculation of Sterilization Conditions yielding Optimum Quality Retention for Conduction-type heating of Packaged Foods, *J. Food Sci.*, 43:1096-1101, 1978.
183. _____ & KOCHEN,L. Calculation of Optimum Sterilization Conditions for Packed Conduction-type Foods, *J. Food Sci.*, 45:1267-1272, 1980.
184. THOMPSON,D. The Challenge in Predicting Nutrient Changes during Food Processing, *Food Technol.*, 36(2):97-108, 1982.
185. _____. Response Surface Experimentation. *J. Food Process. Pres.*, 6:155-187. 1982.
186. THOMPSON,D. & WOLF, J. Available Lysine losses in real Food System. *Transaction ASAE*, 22:202, 1979.
187. _____; _____; REINECCIUS, G. Lysine retention in food during extrusion-like processing. *Trans. Am. Soc. Agr. Eng.*, 19:989, 1979.
188. TIMBERS,G. & HAYAKAWA,K. Calculations by Digital Computer. I-Comparison of existing procedures. II-Development of a New Method, *Food Technol.*, 21(8):17-24, 1967.
189. UNO,J. & HAYAKAWA,K. A Method for Estimating Thermal Diffusivity of Heat Conduction Food in a Cylindrical Can, *J. Food Sci.*, 45:692-695, 1980a.

190. _____ & _____ Correction Factor of Come-up Heating based on Critical Point in a Cylindrical Can of Heat Conduction Food, *J. Food Sci.*, 45:853-859, 1980b.
191. TSAO, T.; FREY, A.; HARPER, J. Available lysine in heated fortified rice meal. *J. Food Sci.*, 43:1106-1108, 1978.
192. van BUREN, J. The Chemistry of texture in fruits and vegetables. *J. Texture Studies*, 10:1-23, 1979.
193. VINTERS, J.; PATEL, R.; HALABY, G. Thermal Process Evaluation by Programmable Computer Calculator, *Food Technol.*, 29(3):42-48, 1975.
194. VITALI, A.; TEIXEIRA NETO, R.; JARDIM, D.; GONÇALVES, R.; MORELLI, W. Otimização do Processo de Esterilização de Sardinha em Oleo Comestível Enlatada, *Bol. Ital.*, 23(1):127-140, 1986.
195. WILSON, G. The Place of Processed Food in the Modern Diet, *Food Technol. in Australia*, 38(2):71-76, 1986.
196. WOLF, J.; THOMPSON, D.; HEINECCIUS, G. Predicting Available Lysine Losses during Heat Processing. *J. Food Process. Eng.*, 6:201-218, 1982.
197. _____; WARTHESEN, J.; THOMPSON, D.; REINECCIUS, G. Mathematical Model for Predicting Free Lysine and Methionine losses during thermal processing of fortified foods. 1977.

FIGURAS

FIGURAS 1,2 e 3

FOTOGRAFIAS DO BANHO DE OLEO TERMOSTATIZADO UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE NUTRIENTES E DO AMOLECIMENTO DOS GRÃOS DE FEIJÃO

FIGURA 4

ESQUEMA DE MONTAGEM DE UM TERMOPAR UTILIZADO NORMALMENTE EM PROCESSAMENTOS TÉRMICOS

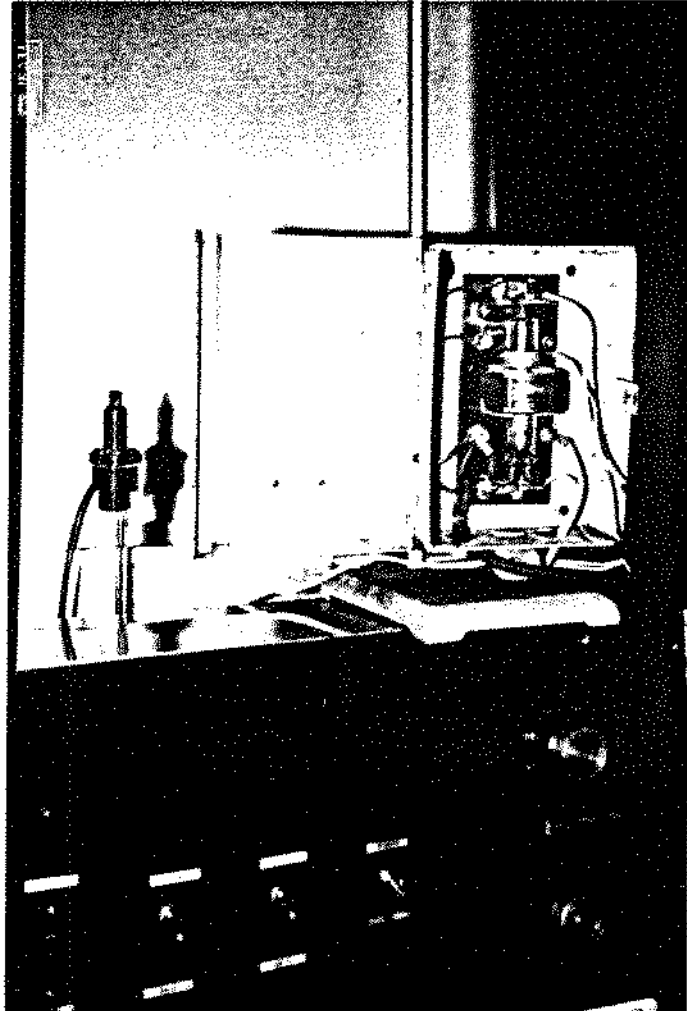


FIGURA 1

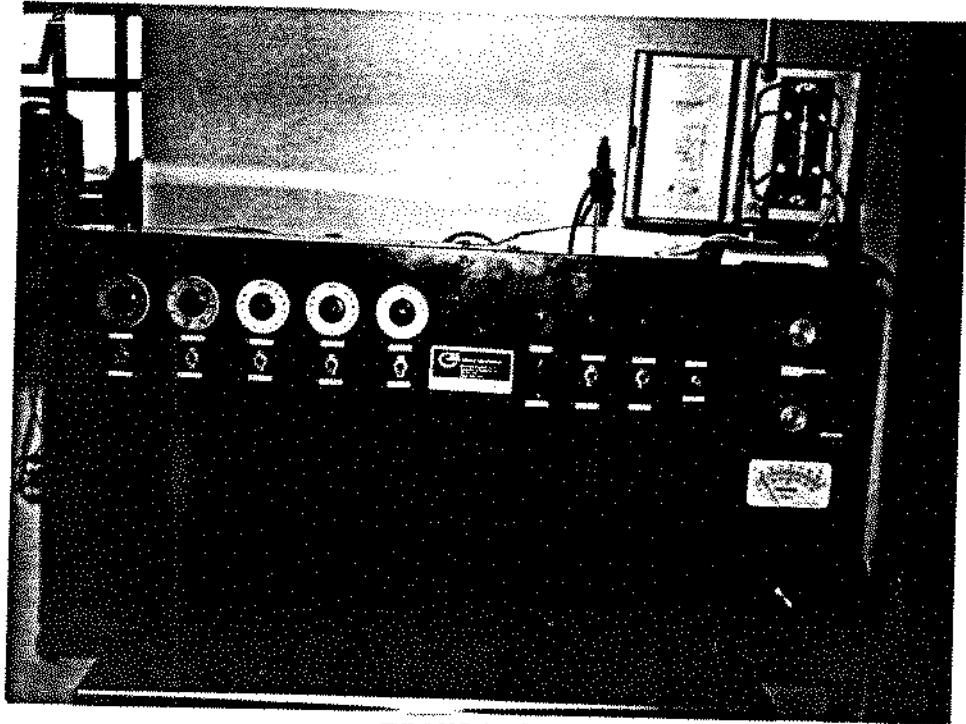


FIGURA 2

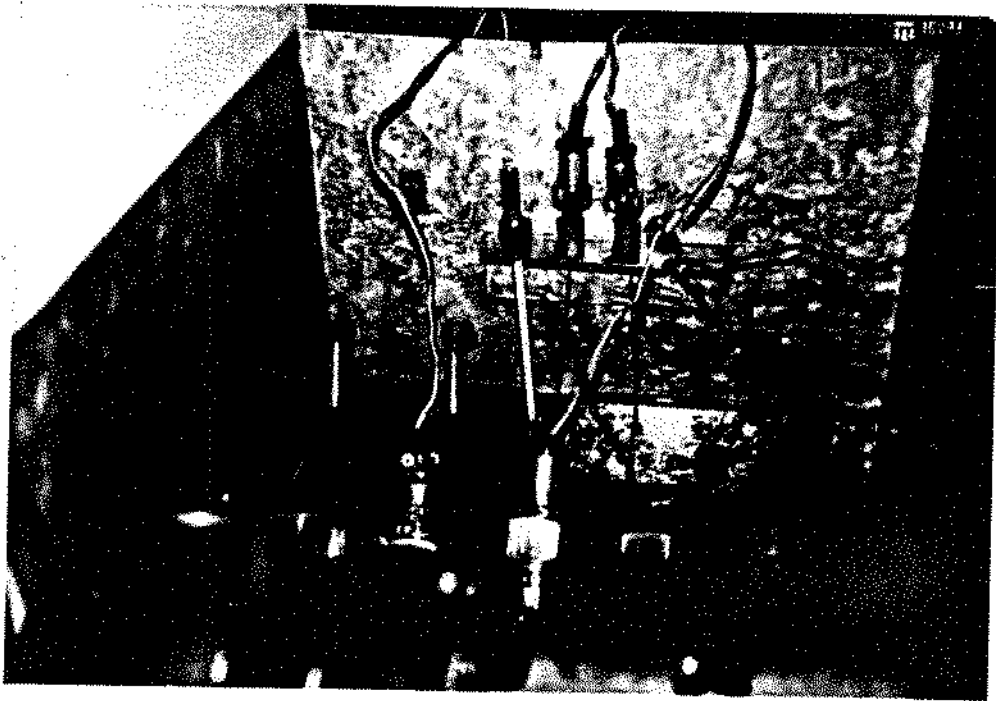


FIGURA 3

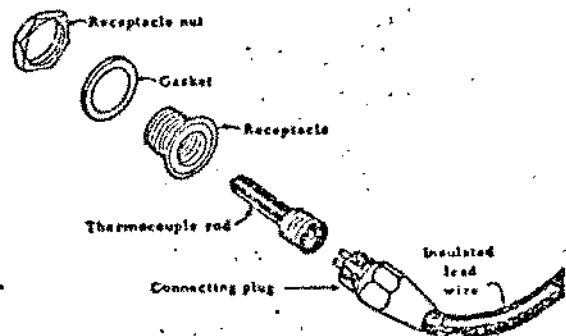


FIGURA 4: MONTAGEM DO TERMOPAR

APENDICES

APENDICE 1
SUPERFICIES DE RESPOSTA

Para medir os efeitos de temperatura e tempo de aquecimento nas diversas respostas, empregou-se a técnica estatística conhecida por superfícies de resposta.

Descrevemos superfícies de resposta brevemente, a seguir, com o objetivo de deixar claros a notação e alguns conceitos especiais que foram empregados neste trabalho. A apresentação é sucinta; o leitor é remetido às duas fontes básicas que consultamos para este trabalho: Box e Draper (1987) e Myers (1972).

Superfícies de resposta consistem de um ajustamento de polinômios de segundo grau, completos nas variáveis independentes, e da análise das superfícies geradas pelos polinômios. Para a obtenção dos dados, usam-se planos especialmente projetados para o ajustamento eficiente dos polinômios.

Planos Experimentais

Os planos adotados devem contemplar o emprego de, pelo menos, tres níveis em cada fator considerado, para permitir o ajustamento de curvas de segundo grau. Um fatorial da série 3^P seria, assim, um candidato, como plano a se empregar. Mas, em que se pesem as muitas propriedades boas desses planos (como, por exemplo, ortogonalidade entre os efeitos), eles podem tornar-se, desnecessariamente, caros para um número de fatores não muito grande. Outra consideração, a ser levada em conta na escolha de um plano, é que nunca se faz um experimento de uma só feita: em geral, estudamos o fenômeno de interesse em planos sucessivos; começa-se por um plano simples (um fatorial 2^P , por exemplo), para determinar-se que fatores tem, realmente, efeito e qual a direção mais promissora para otimizar uma resposta. Em seguida, eliminamos os fatores sem importância e lançamos planos mais elaborados só com os fatores mais promissores e em regiões mais próximas de um ponto ótimo. Isto pode ser feito em várias etapas sucessivas, na busca de um ponto ótimo (ou região).

O tipo de plano que se adota, quando se tem melhor noção de pontos ótimos, tem cinco níveis em cada fator. Dois são de um

fatorial 2^p , ao qual se juntam: um ponto central, que se replica várias vezes, e pontos *estrela*, que são pontos de um fatorial 2^p , rotacionados 45° em relação, ao primeiro fatorial e afastados do centro pela distância α (onde a escala do fatorial original é 1 e -1).

Os planos usados neste trabalho são do tipo *central composto rotacionáveis* (ver, por exemplo, Myers (1972)). Os planos são calculados (escolhendo-se α e o número de replicações no ponto central) de modo a garantir variância do valor ajustado constante sobre os círculos centrados no ponto central do experimento. Isto é, há um tratamento equânime para todas as direções.

Modelo Ajustado

Obtidos os pontos experimentais, ajusta-se um polinômio do segundo grau completo. O modelo pode ser apresentado com apenas dois fatores, como estamos usando aqui, mas presta-se para qualquer número de fatores.

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + 2 b_{12} x_1 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + \varepsilon \quad (1)$$

Onde x_1 : temperatura

x_2 : tempo

ε : erro, com distribuição Gaussiana, de média 0 e variância

1. Os erros são supostos independentes.

As propriedades relativas à distribuição dos erros são garantidas pela aleatorização do experimento, que foi feita escolhendo-se aleatoriamente (com igual probabilidade de seleção) a ordem de realização das provas. Não interessa muito aqui, mas apenas pelo rigor, devemos dizer que o processo de aleatorização somente assegura que se pode trabalhar com as hipóteses de independência e igualdade das variâncias; na verdade, as observações são, pelo próprio processo de aleatorização, dependentes.

O ajustamento é feito por mínimos quadrados, como usualmente em

modelos de regressão.

Comparabilidade Entre X_1 e X_2

Os valores numéricos dos fatores podem ser muito diferentes. Aliás, eles estão expressos em unidades distintas. Para torná-los comparáveis e facilitar a interpretação da superfície, é conveniente transformar, ab initio, as variáveis, reduzindo seu campo de variação a (-1, 1), através de

$$X \leftarrow (X - M) / S,$$

onde M é o ponto médio do fator,

$$M = (\max(X) + \min(X)) / 2,$$

e S é metade da amplitude:

$$S = (\max(X) - \min(X)) / 2.$$

Análise Estatística do Modelo

Diversas análises de variância são calculadas, com diferentes partições das somas de quadrados do modelo e dos resíduos, para responder às questões:

1 - O modelo quadrático é adequado, ou há indicação de erro de especificação?

2 - Qual a contribuição dos componentes lineares e quadráticos ao modelo? Um modelo mais simples, de primeiro grau, pode ser adotado?

3 - São os fatores importantes? Pode-se remover um (ou ambos) do modelo, sem prejudicar a qualidade do ajustamento?

Todas essas questões são respondidas através do ajustamento de

modelos reduzidos por hipóteses apropriadas a cada caso. Os modelos reduzidos, a fortiori, devem dar ajustamentos mais afastados dos dados do que o modelo completo (inflacionam a soma de quadrados dos resíduos); as diferenças entre as somas de quadrados dos resíduos do modelo reduzido e do modelo completo, dá uma soma de quadrados devida à hipótese em teste; se ela for grande, rejeita-se a hipótese; do contrário, não se rejeita. Grande, ou não, verifica-se através de um teste F, dividindo-se o quadrado médio da hipótese pelo quadrado médio dos resíduos do modelo completo. Sob as hipóteses de distribuição com as quais trabalhamos, esses dois quadrados médios são independentes e tem distribuições qui-quadrados (divididos pelo respectivos graus de liberdade); são essas as condições para os testes F.

Assim temos: a) uma análise de variância para a adequabilidade do ajustamento, em que se estima a variância pelas replicações no ponto central, estimativa que não depende do modelo, e, separadamente, pelos resíduos do modelo. b) Outra, em que se eliminam, sucessivamente, os termos lineares e os termos quadráticos do modelo, para testar as respectivas influências, ou contribuições para o ajustamento. c) Uma terceira, em que se eliminam do modelo, sucessivamente, os termos com x_1 e os termos com x_2 , buscando-se avaliar as contribuições de cada fator ao ajustamento.

A avaliação do ajustamento pode, ainda, como em qualquer problema de regressão, ser submetida a extensa análise dos resíduos, através de gráficos. Gráficos dos resíduos contra cada fator e contra os valores ajustados e um gráfico em escala probabilística são feitos, buscando-se pontos aberrantes e outros possíveis defeitos da experimentação ou do modelo, ou do processo de cálculo (p. ex., dados digitados erradamente).

Interpretação e Exploração da Superfície de Respostas

Toda superfície de segundo grau, não degenerada, tem um ponto crítico (ponto onde o vetor de derivadas parciais, em relação aos fatores, se anula). Este ponto é chamado, também, de ponto

estacionário. Este ponto é de interesse especial, porque nele se encontrará um máximo, mínimo, ou ponto de sela. Se a superfície degenerar, pode haver uma região de derivadas nulas.

É difícil a análise da forma da superfície, com a representação na forma (1). Para facilitar-se a interpretação, é conveniente fazer transformações das variáveis, levando a função a ser expressa como uma soma de quadrados nas novas variáveis. Isto pode ser obtido através de uma simples translação dos eixos coordenados para o ponto crítico, seguida de uma rotação, fazendo os eixos coordenados coincidirem com os eixos da superfície do segundo grau. Note-se que cada uma das duas transformações usadas, e, conseqüentemente, ambas em sucessão, preservam forma e distâncias.

Para mostrar como se obtém a forma canônica da superfície de segundo grau, é conveniente escrevê-la em notação matricial:

$$y = b_0 + b'x + x'Bx + \epsilon,$$

$$\text{onde } x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}, \quad b = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{12} & b_{22} \end{bmatrix}.$$

O ponto crítico pode ser escrito:

$$x_0 = -B^{-1}b / 2.$$

O valor do ajustamento no ponto crítico é

$$y_0 = b_0 + b'x_0 + x_0'Bx_0 = b_0 - b'B^{-1}b / 4.$$

Forma Canônica do Tipo A

A equação ajustada é:

$$\hat{y} = b_0 + x'b + x'Bx$$

Seja λ_i um auto-valor e m_i o correspondente auto-vetor da matriz B. Isto é:

$$Bm_i = m_i \lambda_i \quad (i=1, 2).$$

Sejam os auto-vetores padronizados em norma 1, de sorte que a matriz M, cujas colunas são os vetores m_i , seja ortogonal ($MM' = I$). Logo, $M'BM = \Lambda$, onde Λ é uma matriz diagonal, com os auto-valores na diagonal principal. Temos:

$$\hat{y} = b_0 + (x'M)(M'b) + (x'MDM'BM'M'x).$$

$$\hat{y} = b_0 + X'\theta + X'\Lambda X,$$

onde $X = M'x$ e $\theta = M'b$.

Em outra notação,

$$\hat{y} = b_0 + \theta_1 X_{11} + \theta_2 X_{22} + \lambda_1 X_{11}^2 + \lambda_2 X_{22}^2.$$

Fez-se, como se vê, uma rotação dos eixos, através da transformação ortogonal $X = M'x$. Os novos eixos coordenados são paralelos aos eixos da superfície ajustada. Esta forma canônica é centrada na origem do experimento, e é chamada de tipo A (Box e Draper, 1967). Os produtos cruzados são eliminados da representação da função, o que facilita a interpretação.

O ponto crítico da superfície tem coordenadas, nos novos eixos, dadas por

$$X_{i0} = -\frac{\theta_i}{2\lambda_i}.$$

Forma Canônica do Tipo B

Se, depois de fazermos os eixos coordenados paralelos aos da superfície ajustada, quisermos, também, mudar a origem para o

ponto crítico, basta fazer uma translação, dada por:

$$\tilde{X} = (X - X_0).$$

A equação que dá o ponto crítico é $-2Bx_0 = b$, ou, equivalentemente, $-2AX_0 = \theta$.

A forma canônica do tipo B é escrita:

$$\hat{y} = y_0 + \tilde{X}'\Lambda\tilde{X},$$

onde y_0 é o valor da função ajustada, no ponto crítico:

$$y_0 = b_0 + \frac{1}{2} x_0' b$$

ou

$$y_0 = b_0 + \frac{1}{2} x_0' \theta.$$

Em outra notação:

$$\hat{y} = y_0 + \lambda_1 \tilde{X}_1^2 + \lambda_2 \tilde{X}_2^2.$$

Usando a forma canônica vemos que:

1 - ao afastarmos-nos a distância unitária na direção \tilde{X}_1 , a variação de y é λ_1 ; na direção \tilde{X}_2 , a variação correspondente é λ_2 .

2 - Se λ_1 e λ_2 são positivos, a função aumenta, com o afastamento do ponto central; logo, o ponto crítico é o mínimo da função. Se os auto-valores são negativos, o ponto crítico é o máximo. E, se

eles tem sinais trocados, o ponto crítico é um ponto de sela (máximo em uma direção, mínimo na outra).

3 - Os valores numéricos de λ_1 e λ_2 são importantes. Se um deles é muito maior do que o outro, a direção correspondente tem efeito maior sobre a resposta.

Recursos computacionais

Para os cálculos indicados acima, foi empregado o software SAS, versão 6.03 (SAS Institute, Cary, N.C., EUA), em micro-computador compatível com IBM PC.

Análise de Ridge

A superfície de respostas pode degenerar, ou quase, de modos vários. Por exemplo, pode acontecer que um dos auto-valores se anule. Pode acontecer que a superfície seja do tipo (em notação da forma canônica de tipo A):

$$\hat{y} = b_0 + \lambda_1 X_1^2 + \theta_2 X_2.$$

Esta superfície tem contornos parabólicos, para cada valor fixado de X_2 . Além disso, a altura dos contornos varia θ_2 , para cada variação unitária de X_2 (dependendo, ainda, do sinal).

Para melhor observar um sistema de curvas, que podem resultar em um problema prático, é interessante calcular os máximos (ou mínimos) em cada distância fixada do centro do experimento. Isto pode ser feito, buscando-se o ótimo de

$$(x_0 + d)'B(x_0 + d) + b'(x_0 + d),$$

sobre todas as direções d tais $d'd = r^2$.

O problema pode ser resolvido com o emprego de multiplicadores de LaGrange, resultando em

$$d = -(B - \mu I)^{-1}(Bx_0 + b/2),$$

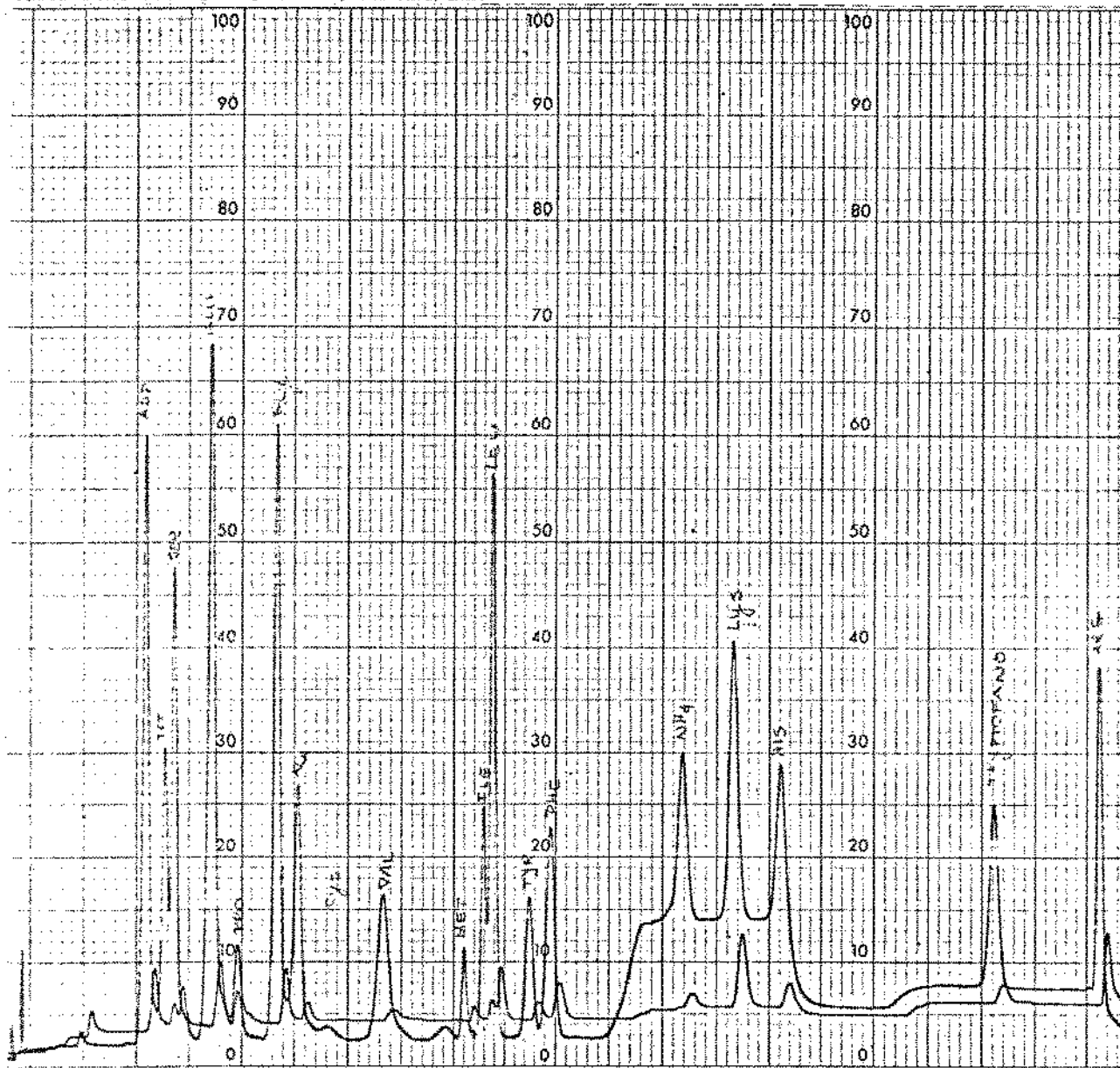
em que I é a matriz identidade e o escalar μ é escolhido de modo a atender à restrição de distância $d'd = r^2$.

Este problema pode ser resolvido para $r=0$ (0.1) 1, por exemplo. Os onze pontos obtidos darão os valores ajustados de y correspondentes e a direção. É possível traçar o caminho dos máximos (ou mínimos), para ajudar na tomada de decisões.

Este tipo de cálculo, e o conseqüente gráfico, ou tabela, são, sobretudo, importantes, quando o ponto estacionário ocorre fora da região experimental, ou quando ocorre alguma forma de degeneração.

APENDICE 2

AMINOGRAMA DO FEIJÃO, EM DUPLICATA, PARA VERIFICAÇÃO DA
EFICIENCIA DO MÉTODO ANALÍTICO

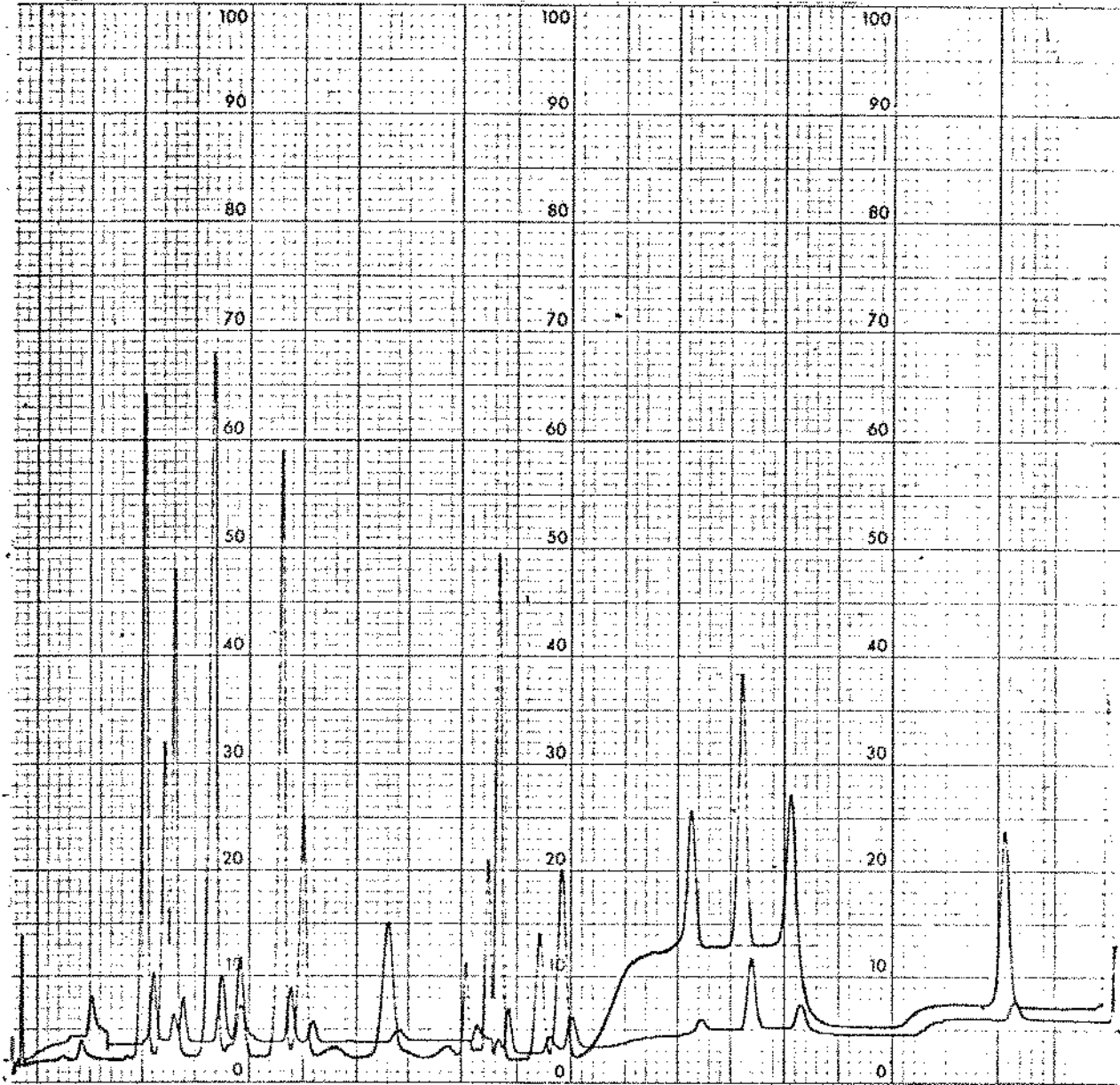


84

02/01/90

A₃ LISINA TOTAL

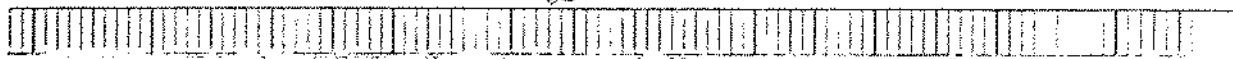
AG 900057



85

LIGNA TOTAL A 2

LS 900056



APENDICE 3

ANALISE DA EFICIENCIA DO PLANO EXPERIMENTAL UTILIZADO

DESENVOLVIMENTO DA ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO PLANO

O estudo das propriedades de um modelo linear depende, sempre, dos espaços associados aos vetores-coluna e aos vetores-linha da matriz do modelo, X .

A visão desses espaços, ou seu entendimento, é facilitada por representações ortogonais, do mesmo modo como fizemos com as superfícies de resposta.

No caso da explicitação dos espaços linha e coluna de uma matriz, emprega-se a decomposição em valores singulares da matriz. O uso da SVD para o estudo de modelos lineares pode ser encontrado em Carvalho (1983).

Basicamente, dada a matriz X ($n \times p$), existem matrizes ortogonais U ($n \times n$) e V ($p \times p$) e uma matriz S ($n \times p$), com $s_{ij} = 0$ ($i \neq j$) e $s_{ii} > 0$ ($i \leq \text{rank}(X)$) e $s_{ii} = 0$ ($i > \text{rank}(X)$). Neste caso, pode-se escrever:

$X = USV'$, onde ' significa transposição da matriz.

Ainda pode-se escrever, com $r = \text{rank}(X)$:

$X = U_1 S_1 V_1'$, onde:

U_1 é $n \times r$, V_1 é $p \times r$ e S é $r \times r$, diagonal.

As colunas de U_1 geram o espaço-coluna de X e as de V o espaço-linha de X .

Mostra-se que, se λ é um vetor de constantes ($p \times 1$), a estimativa de $\lambda'\beta$, no modelo $y = X\beta + e$ é dada por:

$$\lambda'\hat{\beta} = (X'X)^{-1}X'y = V_1 S_1^{-1}U_1'y,$$

com variância:

$$\text{var}(\lambda'\hat{\beta}) = \lambda'(X'X)^{-1}\lambda = \lambda'V_1 S_1^{-2}V_1'\lambda.$$

| | | | | |
|-------|-------|-----------|----------|-----------|
| 17.23 | 121.1 | 296.8729 | 14665.21 | 2086.553 |
| 27.56 | 116.1 | 759.5536 | 13479.21 | 3199.716 |
| 27.56 | 126 | 759.5536 | 15876 | 3472.56 |
| 55.69 | 114.2 | 3101.3761 | 13041.64 | 6359.798 |
| 55.69 | 121.1 | 3101.3761 | 14665.21 | 6744.059 |
| 55.69 | 121.1 | 3101.3761 | 14665.21 | 6744.059 |
| 55.69 | 121.1 | 3101.3761 | 14665.21 | 6744.059 |
| 55.69 | 121.1 | 3101.3761 | 14665.21 | 6744.059 |
| 55.69 | 121.1 | 3101.3761 | 14665.21 | 6744.059 |
| 55.69 | 121.1 | 3101.3761 | 14665.21 | 6744.059 |
| 55.69 | 121.1 | 3101.3761 | 14665.21 | 6744.059 |
| 55.69 | 128 | 3101.3761 | 16384 | 7128.32 |
| 82.56 | 116.1 | 6816.1536 | 13479.21 | 9585.216 |
| 82.56 | 126 | 6816.1536 | 15876 | 10402.56 |
| 93.69 | 121.1 | 8777.8161 | 14665.21 | 11345.859 |

Note-se que as colunas correspondem a tempo, temperatura, o produto cruzado e os respectivos quadrados, em um total de cinco colunas.

As matrizes V e S das respectivas decomposições em valores singulares seguem:

Plano usado:

V =

| | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.0034136 | 0.0050382 | -0.005649 | 0.4208728 | 0.9070817 |
| 0.0072601 | -0.003605 | 0.000719 | 0.9070818 | -0.420876 |
| 0.2174497 | 0.6534868 | 0.7250314 | 0.0002577 | -0.000053 |
| 0.883372 | -0.447653 | 0.1385439 | -0.007363 | 0.003441 |
| 0.4150967 | 0.6103467 | -0.674613 | -0.003792 | -0.007393 |

S =

| |
|-----------|
| 66678.313 |
| 11446.305 |
| 1523.8153 |
| 13.414146 |
| 1.4879059 |

Plano Central Composto:

V =

| | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.00343 | 0.0050596 | -0.005275 | 0.4232027 | 0.9059991 |
| 0.0072738 | -0.003588 | 0.0014623 | 0.9059982 | -0.423201 |
| 0.218403 | 0.6564097 | 0.7220985 | -0.000373 | -0.000114 |
| 0.8827532 | -0.448265 | 0.1404895 | -0.007469 | 0.0034682 |
| 0.4159113 | 0.6067505 | -0.677353 | -0.003287 | -0.007371 |

66349.032
 11420.083
 S = 1529.2518
 15.202795
 2.0390207

Saltam aos olhos as semelhanças nas direções dadas pelas respectivas colunas das matrizes V. Os ângulos, em minutos, entre as respectivas colunas, são:

| Coluna de V | Ângulo (minutos) |
|-------------|------------------|
| 1 | 5 |
| 2 | 16 |
| 3 | 16 |
| 4 | 9 |
| 5 | 9 |

São muito pequenas as diferenças entre o plano usado e o central composto, como se vê.

Inspeção das duas matrizes V mostra que as tres primeiras colunas estão associadas, principalmente, aos tres termos quadráticos, enquanto as duas últimas estão ligadas aos termos lineares.

Finalmente, se considerarmos as matrizes S, vemos que as variâncias das direções principais comparam-se dividindo os valores singulares ao quadrado. Com isto obtemos:

| Coluna de V | Razão |
|-------------|-------|
| 1 | 1.00 |
| 2 | 1.00 |
| 3 | 0.99 |
| 4 | 0.78 |
| 5 | 0.53 |

Razão: s_k^2 / s_k^2 (modelo usado vs pcc)

Aqui nota-se apenas uma direção onde a variância dobra (o desvio-padrão aumenta 40%). Isto justifica o emprego dos resultados, excluindo a necessidade de se refazer os pontos experimentais.



APENDICE 4

ALGUNS PROGRAMAS COMPUTACIONAIS DESENVOLVIDOS PARA A DETERMINAÇÃO
DO VALOR DE ESTERILIZAÇÃO DE PROCESSAMENTOS E AJUSTE DA RETENÇÃO
DE TIAMINA A UM MODELO QUADRÁTICO

 computacional, FVAL4, foi desenvolvido para cálculo
 de esterilização. Ele prevê a leitura de 5 canais do
 r de temperatura, com 99 dados de tempo e 99 dados de
 ara.

DADOS DE ENTRADA: TIME - TEMPO EM QUE E FEITA A LEITURA DA
 TEMPERATURA;
 TEMP - TEMPERATURA MEDIDA;
 LCHAN - NÚMERO DO CANAL DO REGISTRADOR DE
 ONDE OS DADOS DE TEMPERATURA ESTÃO SENDO COLETADOS;
 NHOURL - HORA DA COLETA DO DADO DE
 TEMPERATURA;
 CMIN - MINUTOS DA COLETA DO DADO DE
 TEMPERATURA;
 TR- TEMPERATURA DE REFERÊNCIA;
 LTIMN - NÚMERO DE INTERVALOS DE LEITURA DA
 TEMPERATURA;
 Z - ÍNDICE DE TEMPERATURA (C)
 NR -CANAL DE LEITURA DO REGISTRADOR;
 TON- TEMPO INICIAL DO PROCESSAMENTO;
 TEND - TEMPO FINAL DO PROCESSAMENTO;
 TEMPO- TON - TEND;
 T1 - TEMPRATURA DO PROCESSAMENTO;

DADOS CALCULADOS AO LONGO DO PROCESSAMENTO:
 XTLP E RTLI - SOMA, RESPECTIVAMENTE, DA
 LETALIDADE DOS TERMOS PARES E IMPARES

VALORES DA SAÍDA: F - VALOR DE ESTERILIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO.

```

DIMENSION TIME(99),TEMP(99),CODE(80),LCHAN(5),NHOURL(99),CMIN(99),
*TPR(5),XTLP(99),RTLI(99)
DATA CODE/80*'*/
DO 1 I=1,99
  TIME(I)=0.0
  TEMP(I)=0.0
  NHOURL(I)=0
  CMIN(I)=0.0
  XTLP(I)=0.0
  1 RTLI(I)=0.0
  SLI=0.0
  SLP=0.0
  DO 3 J=1,5
    LCHAN(J)=0
    3 TPR(J)=0.0
  15 FORMAT(/,80A1,/,/,T30,'ESTE PROGRAMA CALCULA F',/,T27,'UTILIZANDO
  * A REGRA DE SIMPSON')
  2 READ(5,2)TR,LTIMN,z,NR,TON,TEND,TEMPO,T1
  WRITE(6,21)T1,TEMPO
  21 FORMAT(/,/,T23,'PROCESSAMENTO A ',F6.2,' C POR ',F6.2,' MIN',/,T24
  *'TEMPERATURA',T51,'LETALIDADE')
  DO71 K=1, LTIMN
  
```

 PROGRAMA FOI DESENVOLVIDO PARA CALCULO DO MODELO QUADRATICO
 MELHOR SE AJUSTA AOS DADOS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE DE
 A ANALISE DE TIAMINA, UTILIZANDO-SE O PACOTE ESTATISTICO SAS. ALEM
 GRAFICO DE RESIDUOS E A ANALISE DE RIDGE. OS UNICOS DADOS
 FORNECIDOS SAO TEMPO, TEMPERATURA (TEMPR) E PORCENTAGEM DE
 TIAMINA REMANESCENTE, QUE ESTAO NO ARQUIVO DADOS.

```

libname in 'A:';
options ps=60;
Title 'Tiamina: Analise dos Resultados - Superficie de Respostas';
data tiamina;
  set in.dados(keep=tiamina tempo tempr) end=fim;
  output;
  if fim then do;
    tiamina=.;
    do tempo=17 to 93 by 2;
      do tempr=115 to 128 by .5;
        output;
      end;
    end;
  end;
proc rsreg data=tiamina out=ptiam;
  model tiamina=tempo tempr/lackfit predict residual;
  ridge outr=ridtiam
    radius=0 to 1 by .025
    max;
proc plot data=ptiam vpercent=50;
  where _type_='RESIDUAL';
  plot (tiamina)*(tempo tempr)/vref=0;
run;
proc plot data=ridtiam;
  plot tempo*tempr;
  title 'Curva da Resposta Maxima Tempo*Temperatura';
run;
title f=swiss h=2 'Tiamina: Superficie de Resposta';
proc gcontour data=ptiam;
  where _type_='PREDICT';
  plot tempo*tempr=tiamina;
run;

```

```

      AD(5,78)IDAY,NHOUR(K),CMIN(K)
      FORMAT(2I3,F5.1)
      DO 88 J=1,5
      READ(5,39)LCHAN(J), TPR(J)
39  FORMAT(I2,F6.1)
      IF(LCHAN(J).NE.NR)GO TO 88
      IF(CMIN(K).EQ.TEND)GO TO 40
      I=K-1
      TEMP(I)=TPR(J)
      IF(TEMP(I).EQ.TEMP(0))GO TO 50
      IF((-1)**(I).GT.0)GO TO 60
      RTLI(I)= 10.**((TEMP(I)-TR)/z)
      SLI=RTLI(I)+SLI
      WRITE(6,4)TEMP(I),RTLI(I)
 4  FORMAT(/,T25,F6.1,14X,F15.8)
      GO TO 88
60  XTLP(I)= 10.**((TEMP(I)-TR)/z)
      SLP=XTLP(I) + SLP
      WRITE(6,4)TEMP(I),XTLP(I)
      GO TO 88
50  TLO= 10.**((TEMP(I)-TR)/z)
      WRITE(6,14)TEMP(I),TLO
14  FORMAT (/,T25,F6.1,14X,F15.8)
      GO TO 88
40  TLN= 10.**((TPR(J)-TR)/z)
      WRITE(6,4)TPR(J),TLN
      GO TO 26
88  CONTINUE
71  CONTINUE
26  F=0.0
      H=0.0
      H=(TEND-TON)/(LTIMN-1)
      F=((H/3)*(TLO+4*SLI+2*SLP+TLN))
      WRITE(6,77)TR,TEMPO,F
77  FORMAT(///,T10,'VALOR DE ESTERILIZACAO A ',F6.2,'C POR ',F6.2,
      *' MIN: ',F15.8)
      WRITE(6,10)CODE
10  FORMAT(/,80A1)
      STOP
      END

```