

CINETICA DA DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA

DE BANANA NANICA

11/92

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

"CINÉTICA DA DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA DE BANANA NANICA"

Parecer

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Maria Aparecida Mauro e aprovada pela comissão julgadora em 20.03.92.

MARIA APARECIDA MAURO

ENGENHEIRA DE ALIMENTOS




ORIENTADORA: Profa. Dra. FLORENCIA CECILIA MENEGALLI†

"Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção de título de MESTRE em Engenharia de Alimentos."

Março
Campinas (SP), 1992

50.92.03.92

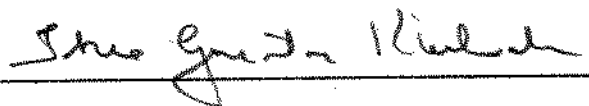
BANCA EXAMINADORA




Prof. Dra. Florencia Cecilia Menegalli, Orientadora



Prof. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles Petenate, Membro



Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch, Membro



Prof. Dr. Morris William Montgomery, Membro

Campinas, 20 de março de 1992.

Agradecimentos

À minha Família, que me apoiou constantemente

À Florência, pela orientação

À Isaura, à Jane e ao Márcio, do Laboratório de Engenharia de Processos, que auxiliaram-me na realização da parte prática

Ao Departamento de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, que cedeu o uso dos laboratórios

Ao pessoal do Laboratório de Bioengenharia, pela utilização do espectrofotômetro

Aos colegas do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos do IBILCE (S.J. Rio Preto), que direta e indiretamente sempre colaboraram

Ao CAPES, que ofereceu bolsa para deslocamento

À Secretaria de Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo, que financiou parte da pesquisa

À Associação Brasileira de Indústrias de Alimentos (ABIA), que custeou as fotocópias da tese.

Para o Alexandre

NOMENCLATURA

a_v = atividade de água (adimensional)

α = distância entre placa e limite do recipiente (L)

a = raio do cilindro (L)

A = área (L^2)

\bar{A} = constante (adimensional)

b = coeficiente global de difusão (L^2/t)

B = coeficiente de transporte (t^{-1})

c_A = concentração molar do componente A (MM/L^3)

C = concentração mássica no instante t (M/L^3)

C_a = razão entre a massa de água e a massa total da solução desidratante, em porcentagem (adimensional)

C_g = razão entre a massa de glicerol e a massa total da solução desidratante, em porcentagem (adimensional)

C_s = razão entre a massa de sacarose e a massa total da solução desidratante, em porcentagem (adimensional)

d = espessura da epiderme (L)

D = difusividade (L^2/t)

D_{AB} = difusividade binária para o sistema A-B (L^2/t)

D_{im} = difusividade binária efetiva do componente i numa mistura de vários componentes (L^2/t)

e = 2,71828...

j = densidade de fluxo de matéria com relação à velocidade média mássica (M/tL^2)

K = coeficiente de transporte de massa ($t^{-1/2}$)

K' = constante (adimensional)

k = número de variáveis independentes da equação ajustada

l = meia espessura da placa plana (L)

M = concentração média residual (adimensional)

M_v = variação da concentração de água na placa durante o tempo t

M_{∞} = variação da concentração de água na placa durante um tempo infinito

n = densidade de fluxo de matéria com respeito a coordenadas estacionárias (M/tL^2)

N = número de observações

NSH = conteúdo de sólidos normalizado, razão entre sólidos totais no instante t e sólidos totais iniciais (adimensional)

q_n = raízes positivas não nulas de $\tan q_n = \alpha q_n$

r = distância radial em coordenadas cilíndricas (L)

r = coeficiente de correlação

r_A = velocidade de produção da espécie A (M/tL^3)

$RMQR$ = raiz das médias dos quadrados dos resíduos

$RMQR(\%)$ = raiz das médias dos quadrados dos percentuais dos resíduos

T = temperatura, T

t = tempo, t

v = velocidade mássica média (L/t)

v_A = velocidade da espécie A (L/t)

w = fração mássica

x = coordenada retangular (L)

y = coordenada retangular (L)

z = coordenada retangular (L)

..

α = α/l , relação dos volumes de solução e placa

ΔP = força motriz

ψ = função

ρ = densidade do fluido (M/L^3)

ρ_i = concentração de massa da espécie i (M/L^3)

ϕ = função

..

Operações matemáticas

∇ = operador vetorial "nabla" ou "del"

..

Subíndices

a = espécie A

b = espécie B

c = calculado

e = cilindro infinito

e = experimental

eq = equilíbrio

i = espécie i

p = placa plana

o = instante inicial, fruto

i = instante inicial, solução osmótica

∞ = tempo infinito

..

Índices superiores

***** = base solução interna ao fruto

..

Linhas superiores

— = medio

..

INDICE

Abstract.....	1
Resumo	2
1.Introdução	3
1.1.Banana	5
1.1.1.Botânica	5
1.1.1.a.Classificação.....	5
1.1.1.b.Anatomia do fruto.....	7
1.1.2.Composição do fruto	12
1.2.Atividade de água	15
1.3.Desidratação Osmótica e Modelagem	18
1.4.Estabilidade microbiana	27
1.5.Estabilidade bioquímica	31
1.6.Inativação enzimática	35
1.7.Agentes preservantes	39
2.Materiais e Métodos	41
2.1.Equipamentos	41
2.1.1.Cortador	41
2.1.2.Vaso de Desidratação osmótica.....	44
2.1.3.Cestos de Amostragem	44
2.1.4.Sistema de Inativação a Vapor	46
2.2.Métodos Analíticos	48
2.2.1.Determinação de Umidade e Sólidos Totais.....	48
2.2.2.Análise de Açúcares Totais e Redutores...48	
2.2.3.Análise de Glicerol	48
2.2.4.Análise Quantitativa de SO_2	50
2.2.5.Análise Quantitativa de Sorbato de Potássio....	51

2.2.6. Análise de Atividade de Água	51
2.3. Desenvolvimento Experimental	52
2.3.1. Procedimento	52
2.3.2. Determinação das Condições de Equilíbrio	56
3. Análise dos Resultados	57
3.1. Ensaio Preliminares	57
3.1.1. Influência do Branqueamento a Vapor sobre a Desidratação Osmótica	57
3.1.2. Determinação do Tempo de Branqueamento a Vapor	59
3.1.3. Influência do Grau de Maturação do Fruto sobre o Processo de Desidratação Osmótica	61
3.2. Dados de Equilíbrio	63
3.3. Cinética da desidratação Osmótica	70
3.3.1. Influência da Concentração e da Temperatura da Solução Desidratante	81
4. Equações para a Cinética da Desidratação Osmótica.....	98
4.1. Equação Exponencial.....	98
4.4.1. Coeficientes de Transporte.....	108
4.2. Equação de Fick.....	113
4.2.1. Coeficientes de Difusão Efetivos.....	120
4.2.2. Discussão Sobre as Considerações na Determinação dos Coeficientes de Difusão Efetivos	124
4.3. Comparação entre os Coeficientes Obtidos e os Coeficientes Reportados na Literatura	132
4.4. Análise Comparativa dos Resultados Tomados em Base Massa Total e em Base Solução Interna ao Fruto...136	
4.5. Sobre Atividade de Água	141
4.6. Sobre Aw e Agentes Preservantes - Considerações quanto a Conservação	145

5. Conclusões e Sugestões.....	149
6. Referências Bibliográficas	153
Apêndice	
Apêndice 1.	161
Apêndice 2.	165
Apêndice 2.a.	165
Apêndice 2.b.	165
Apêndice 2.c.	169
Apêndice 2.d.	172
Apêndice 2.e.	173
Apêndice 3	175
Apêndice 4	181

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Desenvolvimento do fruto	8
Figura 2: Células da polpa do fruto	11
Figura 3: Facas múltiplas do cortador	42
Figura 4: Base do cortador	43
Figura 5: Vaso de desidratação osmótica	45
Figura 6: Fluxograma do processo	52
Figura 7: Concentração de equilíbrio de água no fruto em função da concentração de água nas soluções desidratantes compostas de água-sacarose e água-sacarose-glicerol	67
Figura 8: Concentração de equilíbrio de sacarose no fruto em função da concentração de água nas soluções desidratantes compostas de água-sacarose	68
Figura 9: Concentração de equilíbrio de glicerol no fruto em função da concentração de glicerol nas soluções desidratantes compostas de água-sacarose-glicerol.....	69
Figura 10: Fração mássica dos componentes em função do tempo, base massa total. Ensaio 11	72
Figura 11: Variação da massa dos componentes entre o instante inicial $t=0$ e o instante t , em porcentagem sobre a massa inicial do fruto. Ensaio 11	74
Figura 12: Fração mássica residual em função do tempo, base massa total. Ensaio 11	79
Figura 13: Fração mássica residual em função do tempo, base solução. Ensaio 11	80
Figura 14: Influência da temperatura sobre a variação da fração mássica de água em base massa total, nos ensaios em	

soluções aquosas de sacarose a 47,16%	83
Figura 15: Influência da temperatura sobre a variação da fração mássica de sacarose em base massa total, nos ensaios em soluções aquosas de sacarose a 47,16%	84
Figura 16: Influência da temperatura sobre a variação da fração mássica de água em base massa total, nos ensaios em soluções aquosas de sacarose e glicerol ($C_s=47,16\%$, $C_g=13,21\%$).....	85
Figura 17: Influência da concentração das soluções desidratantes sobre a variação da fração mássica de água em base massa total, nos ensaios conduzidos a 30°C	86
Figura 18: Influência da concentração das soluções desidratantes sobre a variação da fração mássica de sacarose em base massa total, nos ensaios conduzidos a 30°C e 40°C ..	87
Figura 19: Influência da concentração das soluções desidratantes sobre a variação do resíduo de fração mássica de água com o tempo, a 50°C (base massa total)	91
Figura 20: Influência da concentração das soluções desidratantes sobre a variação do resíduo de fração mássica de água com o tempo, a 50°C (base solução)	92
Figura 21: Influência da temperatura sobre a variação do resíduo de fração mássica de água com o tempo, em soluções desidratantes aquosas de sacarose a 47,16% (base massa total).....	93
Figura 22: Influência da concentração das soluções desidratantes sobre a variação do resíduo de fração mássica de sacarose com o tempo, a 50°C (base massa total)	94
Figura 23: Influência da concentração das soluções desidratantes sobre a variação do resíduo de fração mássica	

de sacarose com o tempo, a 50°C (base solução).....	95
Figura 24: Influência da temperatura e da concentração de glicerol em soluções desidratantes com $C_g=47,16\%$, sobre a variação do resíduo de fração mássica de glicerol com o tempo (base massa total)	96
Figura 25: Influência da temperatura e da concentração de glicerol em soluções desidratantes com $C_g=47,16\%$, sobre a variação do resíduo de fração mássica de glicerol com o tempo (base solução).....	97
Figura 26: Influência da concentração de sacarose sobre os coeficientes B para água e sacarose determinados em soluções desidratantes aquosas de sacarose-água (base solução).....	103
Figura 27: Influência da concentração de sacarose sobre os coeficientes B para água, sacarose e glicerol determinados em soluções desidratantes aquosas de água-sacarose-glicerol (base solução).....	104
Figura 28: Comparação entre os dados experimentais e as curvas obtidas para a fração mássica residual como função do tempo segundo a eq.6 (base solução). Ensaio 11	107
Figura 29: Influência da concentração de sacarose sobre os coeficientes B para água determinados em soluções desidratantes aquosas de sacarose	112
Figura 30: Comparação entre os dados experimentais e as curvas obtidas para a fração mássica residual como função do tempo, segundo a eq.16 (base solução) Ensaio 11	119
Figura 31: Influência da concentração de sacarose sobre os coeficientes de difusão efetivos de água determinados em soluções desidratantes aquosas de sacarose, e respectiva comparação com as curvas graficadas segundo a eq.19	122

Figura 32: Coeficientes de difusão efetivos de água determinados em soluções desidratantes aquosas de sacarose, e respectivas curvas segundo a eq.19, em função do inverso da temperatura	123
Figura 33: Esquema dos fluxos dos componentes	125
Figura 34: Resíduos de atividade de água para ensaios em soluções aquosas de sacarose, a 30°C e 50°C	143
Figura 35: Resíduos de atividade de água para ensaios em soluções aquosas de sacarose e glicerol, a 30°C	144

INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre as concentrações de equilíbrio (base massa total e base solução), e as concentrações das soluções desidratantes	64
Tabela 2: Numeração dos ensaios	70
Tabela 3: Constantes A e B determinadas segundo a eq. 5, e correspondentes coeficientes de correlação (r). Base massa total	100
Tabela 4: Constantes A e B determinadas segundo a eq.5, e correspondentes coeficientes de correlação (r). Base solução	101
Tabela 5: Coeficientes de difusão efetivos determinados segundo a eq.15. Base massa total.....	116
Tabela 6: Coeficientes de difusão efetivos determinados segundo a eq.15. Base solução.....	117
Tabela 7: Teor médio inicial de sólidos insolúveis para cada ensaio	139

ABSTRACT

Osmotic dehydration of Dwarf Cavendish (disc cuts, 11 mm thickness), using sucrose solutions or sucrose plus glycerol aqueous solutions with the addition of preservative agents are considered.

The kinetics of osmotic dehydration and the solutes interchange between fruits and dehydrating solutions were monitored as a function of time, temperature and composition of the solution. The process was also followed by the decrease of water activity.

Rate parameters in terms of mass transport coefficients obtained by fitting the data to exponential type empirical expression are reported. In addition, effective diffusion coefficients for the water and the main solutes involved in the process (sucrose and glycerol) are obtained according to Fick's Law applied to a two-dimensional body. The mass transport coefficients were correlated with the temperature and the concentration of the osmotic solution.

The effective diffusion coefficients, calculated by considering the liquid phase imbibing the fruit, showed values similar to the diffusion coefficients for pure sucrose solutions.

RESUMO

No presente trabalho estudou-se a desidratação osmótica da banana nanica (fatias de 11 mm de espessura) em soluções aquosas de sacarose, ou sacarose e glicerol, em diferentes proporções, com adição de agentes preservantes.

Determinou-se a cinética da desidratação osmótica e o intercâmbio de solutos entre fruto e solução desidratante em função da temperatura, tempo de exposição e composição da solução. Acompanhou-se o processo também pelo abaixamento da atividade de água.

Apresentam-se como resultados da pesquisa coeficientes de transferência de massa, sob a forma de um simples parâmetro de velocidade obtido a partir de uma equação empírica do tipo exponencial, bem como de coeficientes de difusão efetivos obtidos a partir da Lei de Fick, para os componentes principais envolvidos no processo, que são a água, a sacarose e o glicerol. Apresentam-se também correlações empíricas entre os coeficientes de transferência de massa, a temperatura e a concentração da solução desidratante.

Os coeficientes de difusão efetivos, calculados considerando-se a fase líquida que embebe o fruto, mostraram-se semelhantes aos coeficientes de difusão para soluções puras de sacarose.

1. INTRODUÇÃO

Durante as duas últimas décadas têm-se realizado muitos estudos com respeito à desidratação osmótica de frutas, legumes, e até de carnes, tendo em vista a obtenção de produtos estáveis microbiologicamente, sem requerimentos especiais quanto à embalagem ou estocagem, com possibilidade de serem consumidos sem reidratação, e organolepticamente agradáveis.

Sendo o Brasil o maior produtor mundial de banana, com uma porcentagem de perdas altíssima, isso sugere a busca de alternativas econômicas para o aproveitamento de excedentes de produção.

Além disso, o Brasil é grande produtor de açúcar, o que torna interessante o emprego de soluções de sacarose na desidratação.

O processo de desidratação osmótica é tecnologicamente simples, podendo envolver baixos investimentos, além de reduzido consumo de energia. A compactação resultante do produto diminui também os custos de transporte.

Observa-se, no entanto, muitas lacunas na considerável literatura sobre desidratação osmótica. A maioria dos trabalhos desenvolvidos é de aspecto bastante tecnológico, sendo reduzido o número de estudos mais elaborados em termos de tratamento matemático dos dados.

Em vista disso, o objetivo deste trabalho é ampliar a compreensão efetivamente do intercâmbio de componentes entre fruto e solução desidratante durante o

processo osmótico, de forma que os resultados possam ser fonte útil de dados para futuros projetos.

Porém, a preocupação com a estabilidade do produto foi uma constante durante a pesquisa. A atividade de água é um dos fatores fundamentais, relacionando-se fortemente com a estabilidade microbiana e bioquímica dos alimentos. Além disso, nos níveis de atividade de água que se trabalha, surge a necessidade da inativação de enzimas, do controle da reação de Maillard, e do uso de agentes inibidores de fungos e leveduras. Essas considerações podem ser examinadas a seguir, sendo antecedidas pela caracterização da matéria prima em questão.

1.1. BANANA

1.1.1. BOTANICA

1.1.1.a. CLASSIFICAÇÃO

Com o intuito de se classificar a cultivar banana nanica, parte-se da ordem *Scitamineae*, cuja subdivisão *Monocotiledoneae* tem como membro a família *Musaceae*. Esta, por sua vez, compreende três subfamílias: *Musoideae*, *Strelitzoideae* e *Heliconoideae*. A subfamília *Musoideae* compõe-se de dois gêneros: *Musa* e *Ensete*. Ao gênero *Musa* se filiam todas as cultivares produtoras de frutos partenocárpicos, isto é, frutos de polpa abundante, comestíveis, sem sementes ou com sementes estéreis, pois não há fecundação prévia dos óvulos. As espécies do gênero *Musa* são agrupadas em quatro seções: *Australimusa*, *Callimusa*, *Eumusa* e *Rodachlamys*. A seção *Eumusa* (ou simplesmente *Musa*), com dez espécies, é a que mais de perto interessa, pois a ela estão vinculadas todas as cultivares de frutos partenocárpicos de importância econômica que se conhecem no mundo. Das espécies desta seção, a mais importante, sem dúvida, é a *Musa acuminata* Colla, porque foi ela a origem de todas as bananeiras de frutos comestíveis, quer sozinha, quer com a participação de outra espécie dessa seção, a *Musa balbisiana* Colla, originando híbridos dessas espécies. Em decorrência disso, uma série de cultivares podem ser classificadas em dois grupos, segundo as plantas tenham mais característica de *acuminata* do que *balbisiana*, ou vice-versa.

Todas as bananeiras atualmente cultivadas derivam dessas duas espécies selvagens, que possuem os

6
genomas AA e BB respectivamente. A partenocarpia e a esterilidade são resultado de mutações diversas, bem como a formação de triplóides e mesmo tetraplóides é resultado da ausência de meiose ao nível dos gametas femininos (Bleinroth, 1985).

A cultivar banana nanica é um mutante triplóide do grupo AAA, com fenótipo exclusivamente *acuminata* do subgrupo Cavendish.

A banana nanica, na nomenclatura inglesa, é Dwarf Cavendish. Recebe ainda diversos nomes: *Musa Cavendish* Lambert, *Musa sinensis* Sweet ex Sagot, *Musa nana* Lour (Simmonds, 1959). No Brasil também é conhecida pelo nome de baé (Nordeste), banana-d'água, verde, anã, caturra, cambota e banana-da-china.

1.1.1.b. ANATOMIA DO FRUTO

Baga é uma fruta na qual o pericarpo é carnudo e suculento, e no qual três camadas distintas podem ser observadas: uma camada externa (exocarpo), uma camada abaixo relativamente grossa (mesocarpo) e uma camada interna membranosa (endocarpo).

O exocarpo, que forma a casca da fruta, constitui-se de epiderme, hipoderme e arenquima. O mesocarpo, que constitui-se da parte comestível da fruta, desenvolve-se a partir das epidermes internas das paredes que delimitam os lóculos (endocarpo). O endocarpo se estende radialmente do centro para a periferia do fruto maduro, e então, segue principalmente a direção paralela à superfície (Fahn, 1982).

A linha divisória entre casca e polpa é aproximada, encontrando-se células individuais unidas frouxamente em cordões longitudinais com espessura de uma ou duas células, e com grandes espaços vazios. A casca é facilmente separada da polpa, e nessa separação costumam ficar aderidos na superfície da polpa pequenos pedaços do tecido interno da casca. (Loesecke, 1950).

Ram et alii (1962) dão uma narrativa bastante completa e bem ilustrada da anatomia do fruto durante seu desenvolvimento. Nos frutos partenocárpicos, o principal crescimento ocorre por duas vias. Uma delas é o crescimento do tecido que reveste os lóculos internamente. A outra se dá pela expansão da placenta e do septo. O eixo placentário consiste de um tecido esponjoso, abundante de espaços com ar. Pode-se ver na **Figura 1** uma ilustração para o diplóide

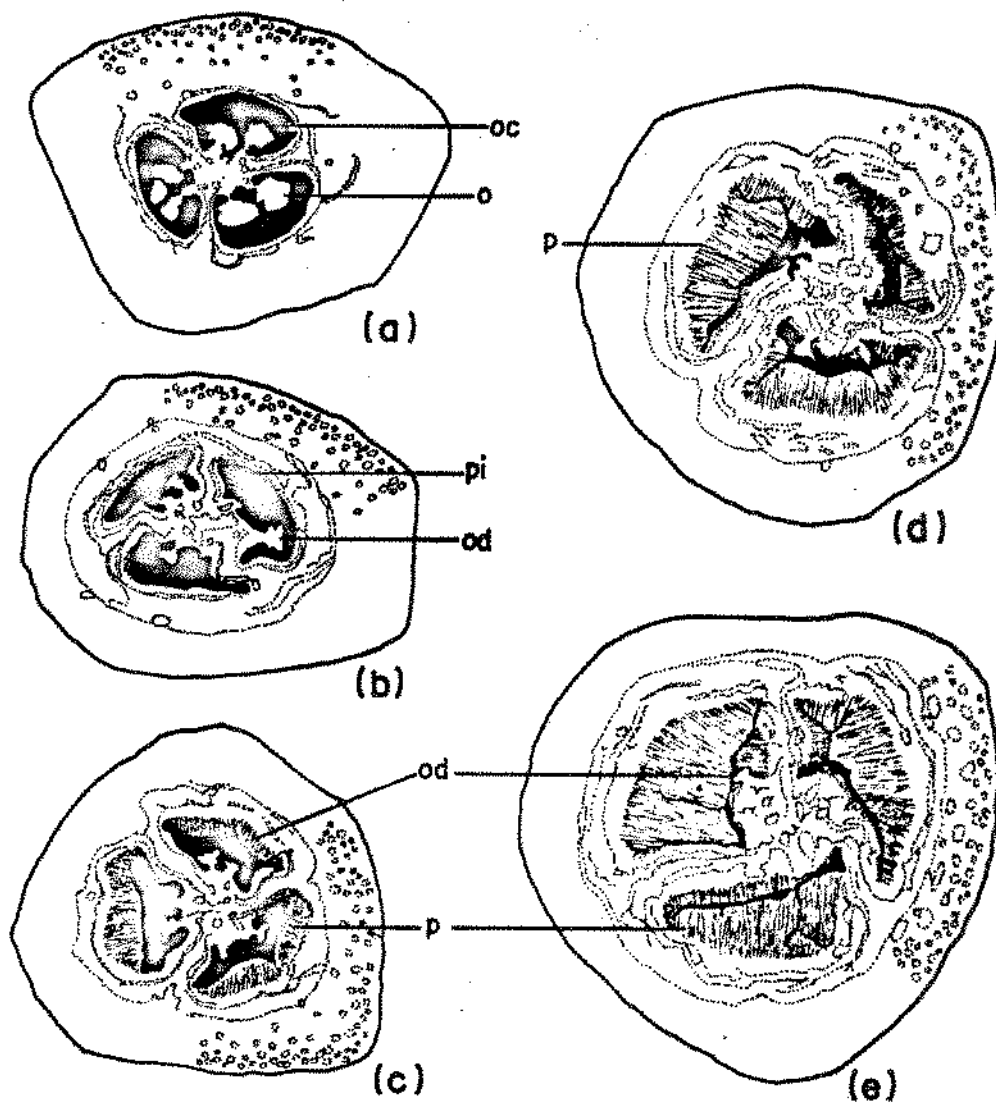


Figura 1.

Desenvolvimento do fruto (Ram et alii 1962).

Secções a zero(a), duas(b), quatro(c), oito(d) e doze(e) semanas.

o: óvulos

od: óvulos degenerados

oc: cavidade ovárica

p: polpa

pi: camada inicial da polpa

comestível 'Pisang lilin' (AA). Examinando-se, numa seção transversal do fruto que acabou de despontar, seus ovários, e novamente após uma semana (Figura 1a), detecta-se pouca variação. Entretanto, semanas mais tarde o número de células de polpa está definitivamente maior por divisão celular. Paralelamente há um crescimento, em tamanho, das células de todo o resto do pericarpo. A essa altura, os óvulos já estão degenerados (Figura 1b). O aumento do número de células de polpa continua até aproximadamente quatro semanas após o despontar do fruto. A partir daí o crescimento se dá pela expansão das células. A polpa apresenta uma formação irregular, devido à atividade das células iniciantes de polpa ser maior ou menor em diferentes locais. Entre oito e doze semanas o lóculo está quase cheio por polpa que cresceu internamente (Figuras 1d e 1e).

Segundo Loesecke (1950), Wolfson (1928), em seus estudos sobre a morfologia da polpa da fruta, descreve as células da polpa mais central da banana verde como longas, parede fina e contendo numerosos grãos de amido em adição ao citoplasma e ao núcleo (Figura 2a). Há pouco ou nenhum espaço intercelular, e as células aderem-se firmemente umas às outras. Nos tecidos da banana madura, os grãos de amido desaparecem quase que totalmente. Um núcleo e o citoplasma são presentes em cada célula, indicando que o tecido ainda está vivo nesse estágio de desenvolvimento (Figura 2b).

Tecido da porção periférica da polpa mostra células de formato diferente, porém com as mesmas características das células da porção central do fruto. Na

fruta verde (Figura 2c), as células são unidas por pectina. A Figura 2d mostra as células correspondentes na fruta madura.

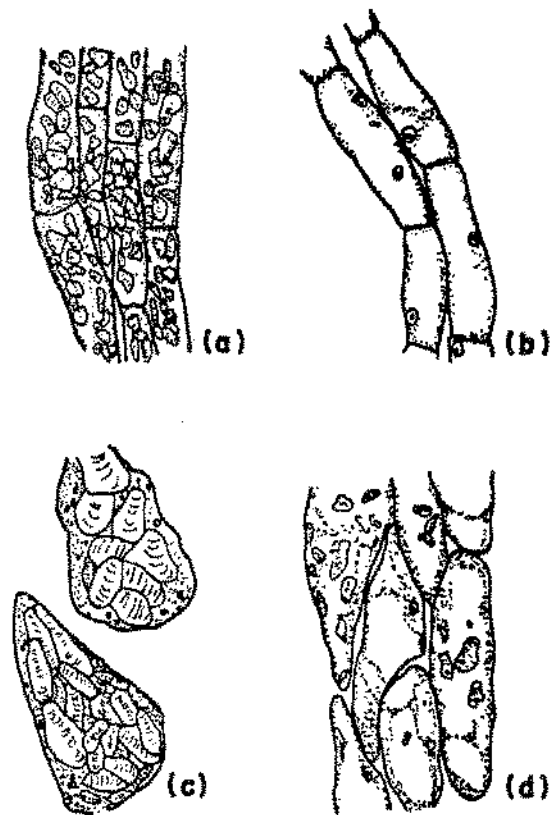


Figura 2.

Células da polpa do fruto (Wolfson, 1928).
Fruto verde: porção central(a) e periférica(c).
Fruto maduro: porção central(b) e periférica(d).

1.1.2. COMPOSIÇÃO DO FRUTO

As células da polpa da banana verde possuem uma rígida membrana, composta principalmente de substâncias insolúveis, conhecidas como protopectina. Internamente encontram-se numerosos grãos sólidos de amido. Na maturação a protopectina é parcialmente transformada pela ação de enzimas, formando pectina solúvel, o que causa o amolecimento das células da membrana (Bleinroth, 1985).

A banana verde contém alto teor de amido, que se situa em torno de 20%. A enzima amilase converte o amido em açúcares, durante a maturação. A porcentagem de amido na banana completamente madura é muito baixa, em torno de 0,5 a 2%. Quando madura, os açúcares predominantes são os redutores glicose e frutose, encontrados na proporção de 8 a 10%, e a sacarose, na proporção de 10 a 12% da polpa. A enzima invertase transforma a sacarose em açúcares redutores. Sua atividade é acelerada quando a polpa é desintegrada (Bleinroth, 1985).

Os ácidos encontrados na banana são o oxálico, o málico e o cítrico, além de outros inúmeros ácidos orgânicos de pouco significado, dado as baixas quantidades. A acidez da banana verde é baixa, aumentando com a maturação até atingir um máximo, quando a casca está totalmente amarela, para depois decrescer (Bleinroth, 1985). No trabalho de Sgarbieri & Figueiredo (1965/66), onde eles estudam variações na composição da banana nanica durante o amadurecimento, pode-se observar que o pH da banana varia com o grau de maturação entre 4,8 e 5,6.

Quanto a enzimas, além da amilase e invertase já citadas, encontra-se muitas outras na banana. Uma enzima oxidativa muito importante é a polifenoloxidase, responsável pelo escurecimento do fruto. Essa enzima causa reações com compostos fenólicos naturais da fruta, quando a estrutura celular é rompida por uma ação física, e ela é liberada. Ela oxida os compostos fenólicos, formando ortoquinonas, que são compostos que polimerizam facilmente, formando as melaninas, de coloração escura.

As oxidases do ácido ascórbico são as responsáveis pelo decréscimo dessa vitamina durante o amadurecimento.

São identificadas ainda uma série de outras enzimas: protease, lipase, oxigenase, peroxidase e fosfatase.

As proteínas estão presentes em baixa porcentagem, sendo representadas pela albumina e globulina.

Sgarbieri (1967/68) identifica dezesseis amino ácidos para a variedade nanica na fração solúvel, e quatorze amino ácidos na composição das proteínas (fração insolúvel), sendo predominantes amino ácidos essenciais.

Os minerais são encontrados em grande quantidade na banana. Os que se destacam em maior proporção são o potássio (350 a 400 mg/100 g de matéria seca), o fósforo (25 a 30 mg), o cálcio (8 a 10 mg), o sódio (40 a 50 mg) e o magnésio (25 a 35 mg) (Bleinroth, 1985).

A banana contém também elevadas proporções de vitaminas. A vitamina C na banana atinge seu máximo teor (0,15 a 0,20 mg/100 g de matéria seca) na primeira fase de

maturação, e decresce rapidamente quando a casca vai ficando amarelada (0,10 a 0,11 mg). Porém, com a vitamina A ocorre o inverso: aumenta na maturação de 160-200 UI para 450-500 UI em 100 g. Encontram-se ainda, na banana madura, a vitamina B1 (0,40 a 0,60 mg/100 g de matéria seca), a vitamina B2 (0,80 a 0,90 mg/100 g), além de outras vitaminas presentes em menor porcentagem (Bleinroth, 1985).

O tanino, um glicosídeo, está presente em maior quantidade na casca da banana do que na polpa. Localiza-se principalmente nos vasos onde flui o látex. Ele tende a decrescer com a maturação, como pode ser visto no trabalho de Barnell & Barnell (1945).

Com respeito a componentes voláteis, estes são inúmeros na banana. Constituem-se, segundo Bleinroth (1985), de aldeídos e cetonas, ésteres, álcoois metílicos, etílicos e isoamílicos.

O conteúdo de umidade da polpa de banana verde está, em média, por volta de 70%, se elevando para 75% quando completamente madura (Bleinroth, 1985). Durante a maturação, essa variação de umidade se dá devido à transferência de água da casca para a polpa, e provavelmente também do engaço. Por essa razão surge o chamado coeficiente de maturação, que é a relação entre a massa da polpa e a massa da casca. A fruta geralmente está ótima quando apresenta coloração totalmente amarela e um coeficiente de maturação igual a 2,0. A polpa da fruta climatizada retém mais água durante o amadurecimento, o que acarreta valores mais altos que para uma fruta não climatizada (Loesecke, 1950).

1.2. ATIVIDADE DE ÁGUA

Segundo Van Den Berg (1986), a água é um dos mais importantes fatores que governam os processos de deterioração, onde a deterioração microbiológica é usualmente a mais rápida. Desde a antiguidade já se conhecem métodos para a preservação de alimentos, como a concentração, secagem, defumação e infusão em sal e açúcar, cujo princípio é a redução do conteúdo de água. Entretanto, não é apenas o conteúdo de água que determina a vida de prateleira do alimento, mas ao invés disso, alguns fatores relacionados à disponibilidade da água para certas reações de deterioração. A questão da disponibilidade da água é complexa, e isso depende de algumas formas diferentes que a água constituinte do alimento pode tomar. Uma apreciação dos fatores que afetam o estado da água no alimento torna-se importante.

Segundo o mesmo autor, não há nenhum parâmetro único que possa ser usado como um guia confiável para prever a deterioração do alimento ou determinar o ponto final de secagem requerido para um produto estável. O parâmetro mais útil é a atividade de água (a_w), e muitos progressos têm sido feitos no que diz respeito às relações de água dos alimentos, desde que as pesquisas sobre a_w começaram. Novos procedimentos de secagem e estocagem têm sido desenvolvidos, bem como novos produtos como os chamados alimentos de umidade intermediária.

A relação entre conteúdo de água e a_w ou pressão de vapor relativa é conhecida como isoterma de sorção da água, e esse conceito é usado para especificações da

estabilidade do produto para a secagem efetiva, embalagem e estocagem de alimentos. Cabe recordar que a atividade de água de um alimento, a pressões e temperaturas moderadas, é aproximadamente igual à razão entre a pressão de vapor da água no alimento e a pressão de vapor da água no estado de referência (água pura), pois o coeficiente de fugacidade do vapor de água, nessas condições, varia pouco em torno da unidade, indicando desvio negligenciável da idealidade.

O mesmo autor discute também o conceito de estabilidade do alimento. Seguindo da temperatura, a_w é considerada provavelmente como o parâmetro mais importante em processamento e preservação de alimentos. Enquanto a_w é um conceito útil em preservação de alimentos, há limitações quanto a sua aplicação na prática, especialmente onde alimentos exibem comportamento fora do equilíbrio. Grande parte dos produtos alimentícios são sistemas multicomponentes constituídos de muitas fases. A altos níveis de umidade, os componentes são parcialmente dissolvidos, e podem existir como géis. Componentes não dissolvidos usualmente constituem a massa total de sólidos secos no sistema. Eles são materiais de peso molecular relativamente alto, polissacarídeos e proteínas, que formam a rede estrutural na qual a fase líquida está contida. Quando óleos ou gorduras estão presentes, muito mais fases coexistem, e é difícil caracterizar a estrutura desses sistemas. Quando secos, a situação é posteriormente complicada pelos efeitos de tardia cristalização ou tardia dissolução. A baixos níveis de umidade a mobilidade dos componentes é grandemente diminuída.

A longo prazo, todas as substâncias amorfas tendem a deslocar-se em direção a um estado cristalino termodinamicamente mais estável. Devido a que muitos cristais não ligam nenhuma água ou menos que o estado amorfo, a pressão de vapor produzida muda para valores mais altos na cristalização. Em sistemas alimentícios, histereses entre secagem e umidificação são frequentemente observadas. Num estudo recente, Johnston (1984, 1985) observou importantes discrepâncias no comportamento da pressão de vapor para misturas idênticas preparadas por diferentes caminhos. Isso mostra que muitos sistemas alimentícios não são verdadeiramente estáveis mas estão sim num estado de pseudo equilíbrio.

1.3. DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA E MODELAGEM

Para a produção de alimentos desidratados osmoticamente, utiliza-se a imersão do produto em solução desidratante. A solução, sendo mais concentrada que o produto, e conseqüentemente, com pressão de vapor inferior, provoca transferência de massa entre os mesmos, buscando atingir o equilíbrio. Porém, como a parede celular do produto atua como uma membrana parcialmente seletiva, que permite a saída de água mais facilmente que a entrada de solutos, o produto perde mais água do que ganha solutos, e a esse fenômeno dá-se o nome de desidratação osmótica. Cabe observar que se evita o termo "semi-permeabilidade" para a membrana, já que, teoricamente, este significa a passagem somente do solvente através da mesma.

Para se preparar a solução osmótica, pode-se usar como soluto, açúcares, álcoois polihídricos como o glicerol, ou sais neutros como o cloreto de sódio e potássio. A escolha do soluto se faz considerando-se a palatibilidade do produto final, sendo que pode-se empregar combinações de solutos para se aumentar a velocidade da osmose, sem prejuízo das propriedades organolépticas do produto final.

Na desidratação osmótica de frutos, recomenda-se o emprego de açúcares que alteram positivamente o sabor do produto final, pela elevação da doçura e redução da acidez. O uso de álcoois polihídricos como o sorbitol e o glicerol, é recomendado para um abaixamento da atividade de água em nível inferior ao obtido com soluções de açúcar exclusivamente.

A utilização de soluções com sacarose e glicerol

também produzem bons resultados organolépticos, segundo Ramanuja & Jayaraman (1980), bem como Miguel & Wirth (1981). Nesses dois trabalhos, banana nanica foi desidratada osmoticamente em soluções aquosas de sacarose e solução aquosa de sacarose ou glicerol, com adição de agentes preservantes. Nesse último trabalho se realiza uma comparação entre os cromatogramas do 'headspace' do produto desidratado na solução contendo glicerol, e da banana ao natural, e o resultado mostra que as substâncias mais voláteis, responsáveis pelo sabor e aroma do fruto, se mantêm no fruto processado.

Deve-se observar que o glicerol atua como agente umectante, sendo largamente utilizado em produtos de confeitaria para conferir textura agradável aos mesmos. A Legislação brasileira prevê um limite máximo de 5g/100g em frutas dessecadas (Resolução no.04/88-CNS/MS, Compêndio da Legislação de Alimentos, 1988). Deve-se destacar que, por falta de legislação específica com respeito a alimentos a umidade intermediária, tomou-se como referência frutas dessecadas (teor máximo de 25% de umidade, base úmida), para as quais há permissão do uso tanto de glicerol quanto de sorbitol como agentes umectantes.

Cabe citar alguns outros trabalhos a respeito de desidratação osmótica de banana. Adambounou & Castaigne (1983) desidrataram fatias de 0,6 mm de espessura de banana mediante osmose, completando o tratamento com uma secagem em estufa a 65°C com 584 mm Hg de vácuo. O processo foi conduzido a 40°C e a 60°C, em soluções de sacarose a 70%

(p/p), com uma relação entre fruta e solução de 1:4. A 40°C, as fatias perdem 60% da água inicial, em quatro horas, enquanto que ganham 13% de sacarose. A 60°C, a perda de água é de 65% em três horas, e o ganho de sacarose, neste mesmo período, é ao redor de 14%. Os autores apresentam isotermas de sorção da banana a 16°C, 25°C e 35°C.

Um estudo com frutas tropicais (banana, abacaxi e mamão) foi realizado comparando alguns processos de secagem: (1) osmose mais secagem com ar quente; (2) secagem com ar quente; (3) osmose mais secagem a vácuo; (4) secagem a vácuo (Garcia et alii, 1974). A desidratação osmótica foi conduzida em solução de sacarose a 65% (p/p), nas temperaturas de 25°C, 47°C e 60°C. Análises físicas e químicas foram feitas antes e após o processo, sendo que apenas o teor de umidade foi acompanhado ao longo do processo de desidratação osmótica. Os autores realizaram um breve estudo econômico, comparando os principais custos envolvidos nos processos convencionais e no processo combinado de desidratação osmótica com posterior secagem a ar quente. Os resultados mostram que o processo envolvendo desidratação osmótica apresenta custos mais altos que os convencionais, sendo que a melhoria na qualidade é muito pequena. No entanto, os autores não descartam a possibilidade de economia em decorrência de um melhor desenho do equipamento de desidratação osmótica, bem como do reaproveitamento do xarope utilizado.

Bongirwar & Sreenivasan (1977) também estudaram a desidratação osmótica para redução parcial do teor de

umidade de banana, com posterior secagem a vácuo. O processo foi conduzido em xarope de sacarose 70%, e em sacarose anidra. Foi analisada a influência da temperatura, da relação entre fruta e xarope, e fruta e sacarose anidra, e da agitação, sobre a taxa de desidratação osmótica. O estudo foi conduzido em escala laboratorial, e também em escala semi-piloto, de forma a analisar a viabilidade do processo em grande escala. Os autores se mostram bastante otimistas quanto ao potencial de tal processo ser aplicado em escala comercial, devido à alta qualidade dos produtos obtidos.

Apesar da abundância de trabalhos publicados sobre desidratação osmótica, existe uma escassez de estudos mais elaborados em termos de tratamento matemático dos dados.

Encontram-se na literatura alguns estudos sobre desidratação osmótica de frutos em soluções aquosas de açúcares e sais, onde a mesma é acompanhada apenas através da variação de concentração dos sólidos totais ao longo do tempo. Isso acontece essencialmente pela grande dificuldade em se conduzir um elevado número de análises químicas, para acompanhar a variação dos diversos componentes transferidos entre fruto e solução ao longo do processo.

Hawkes & Flink (1978) são os precursores de uma série de trabalhos como os de Magee *et alii* (1983), Tomasicchio *et alii* (1986), Torreggiani *et alii* (1986), Dalla Rosa *et alii* (1982), dentre outros. Os primeiros autores desidrataram osmoticamente fatias de maçã em diversas soluções compostas de açúcares e sais. A proposta deste trabalho, seguida pelos demais autores citados, é

correlacionar os dados segundo uma expressão empírica, na qual a concentração de sólidos é proporcional à raiz quadrada do tempo de desidratação. O coeficiente de proporcionalidade, que é uma constante, seria equivalente a um coeficiente de transporte de massa, segundo a equação:

$$NSH = K(t)^{1/2} \quad (\text{eq.1})$$

onde NSH é o conteúdo de sólidos normalizado, definido como o teor de sólidos totais num instante t dividido pelo teor de sólidos totais no instante inicial t=0; K é o coeficiente de transporte de massa, determinado pela inclinação de reta obtida do gráfico de NSH contra $(t)^{1/2}$.

Os autores consideram tal equação uma simplificação das soluções analíticas da Segunda Lei de Fick do tipo séries infinitas, com a condição de contorno de concentração da solução externa constante ao longo do tempo. Em função do grande volume de solução osmótica relativo à quantidade de fruto, a condição parece válida. A expressão proposta pelos autores é a simplificação da solução para tempos curtos. Porém, na equação final não aparece a concentração de equilíbrio, ou seja, a concentração na superfície do fruto.

Magee *et alii* (1983) utilizam o mesmo modelo (eq. 1) para estudar a desidratação osmótica de fatias de maçã em soluções aquosas de sacarose, e, variando as concentrações e temperaturas da solução desidratante, conseguem relacionar significativamente o coeficiente de transporte de massa com essas duas variáveis.

O mesmo tratamento é utilizado por Tomasicchio *et alii* (1986), ao desidratarem osmoticamente abacaxi, morango e ameixa em soluções compostas de diversos açúcares.

Torreggiani *et alii* (1986), que realizaram a desidratação osmótica de variedades de cereja em soluções compostas de diversos açúcares, se utilizam do mesmo modelo (eq. 1) para descrever o processo. Esse trabalho destaca-se pelo fato de os autores acompanharem a variação dos açúcares transferidos entre o fruto e a solução, através de análises por cromatografia líquida (HPLC, revelação por índice de refração). Infelizmente nenhum tratamento matemático é dirigido a esses componentes, e somente a variação da concentração de sólidos totais é utilizada para a determinação do coeficiente de transferência de massa.

Dalla Rosa *et alii* (1982) desidrataram osmoticamente pedaços de pera, abacaxi, banana, e também morangos inteiros e pela metade, em soluções de sacarose a 70%, e em sacarose anidra. Os experimentos foram realizados a pressão atmosférica e sob vácuo (70 mm Hg). Os dados foram tratados segundo a eq. 1, e os autores concluem que, quando a permeabilidade dos tecidos é alta, o modelo ajusta-se significativamente. A desidratação do morango, especialmente inteiro, não é bem representada pelo modelo citado, e então, os autores propõem a utilização da Lei de Fick, considerando toda a resistência na casca da fruta:

$$\frac{dw}{dt} = b A \frac{\Delta P}{d} \quad (\text{eq. 2})$$

dw/dt representa o fluxo de água removida do

fruto, A a superfície de transferência, ΔP a força motriz, d a espessura da epiderme do fruto que funciona como uma membrana semi-permeável, e b um coeficiente global de difusão. Para exprimir a força motriz, foi considerado o gradiente de concentração, bem como o gradiente de atividade de água, este último não muito bem esclarecido pelos autores. O coeficiente b sofre, ao longo do processo, uma sensível diminuição. Segundo os autores, isso se deve provavelmente a um acúmulo de sólidos ganhos na superfície. A respeito do emprego de baixa pressão, este provoca uma elevação no nível de transferência de massa, tanto em perda de água quanto em ganho de soluto da solução.

Farkas & Lazar (1969) desenvolveram um trabalho bastante interessante a respeito do efeito da temperatura e da concentração do xarope sobre as taxas de desidratação osmótica de pedaços de maçã. Os experimentos foram realizados em escala laboratorial e numa planta piloto. Dados para tempo, temperatura, concentração e redução de peso foram correlacionados e apresentados em um nomograma. Um estudo comparativo entre pedaços de maçã deidrocongelados⁽¹⁾, com e sem pré-tratamento osmótico, foi avaliado em termos sensoriais (sabor e textura), sendo que o produto com o pré-tratamento apresentou melhores resultados. Uma estimativa de custos, no entanto, mostrou um acréscimo de 25-50% sobre o processo convencional.

(1) Produto congelado depois de secagem parcial a 50% do peso original (Andreotti et alii, 1989).

Com um tratamento matemático mais rigoroso, temos o trabalho de Conway *et alii* (1983) e o de Beristain *et alii* (1990). O primeiro desidrata fatias de maçã em soluções aquosas de sacarose, e o segundo tem como objeto de estudo fatias de abacaxi em idênticas soluções, considerando geometria de placa plana. Os dois trabalhos determinam os coeficientes efetivos da água segundo a lei de difusão de Fick (Apêndice 1), através de solução analítica da equação.

A condição inicial é que a concentração de água na placa é C_0 para $-l < x < l$ (l =meia espessura da fatia do fruto) e C_1 na solução osmótica. A condição de contorno leva em conta a variação da concentração na superfície do fruto (concentração de equilíbrio) com o tempo, pelo fato de ser utilizada uma baixa relação fruto-xarope. Tal condição expressa o fato de que a taxa com que o soluto deixa a solução é sempre igual àquela com que o soluto atravessa as superfícies da placa $x = \pm l$. A solução é limitada espacialmente por $-l-\alpha \leq x \leq l$, $l \leq x < l+\alpha$, onde α é a distância que vai da placa até o limite do recipiente. Sua concentração é sempre uniforme. Portanto, a condição de contorno é representada por

$$\alpha \frac{\partial C}{\partial t} = \pm D \frac{\partial C}{\partial x} \quad x = \pm l \quad t > 0 \quad (\text{eq.3})$$

A solução analítica utilizada pelos autores é dada por Crank (1975), como se segue:

$$\frac{M_v}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \alpha (1+\alpha)}{1 + \alpha + \alpha^2 q_n^2} e^{(-D q_n^2 t/l^2)} \quad (\text{eq.4})$$

onde M_v = variação da concentração de água na placa

durante o tempo t , $(\bar{C} - C_0)$

M_{∞} = variação da concentração de água na placa durante um tempo infinito, $(C_{\infty} - C_0)$

\bar{C} = concentração média de água na placa no instante t

C_0 = concentração inicial de água na placa

C_{∞} = concentração de água na placa após um tempo infinito

$\alpha = a/l$, relação dos volumes de solução e placa, quando o coeficiente de partição é unitário

q_n = raízes positivas não nulas de $\tan q_n = \alpha q_n$

\mathcal{D} = coeficiente de difusão

l = meia espessura das placas

1.4. ESTABILIDADE MICROBIANA

A atividade de água (a_w) é um dos principais fatores intrínsecos de um alimento, que tem importância crítica na estabilidade biológica e bioquímica do mesmo.

As bactérias são usualmente mais exigentes quanto à disponibilidade de água livre, seguidas dos bolores e leveduras. A possibilidade de deterioração microbiana cessa em alimentos apresentando a_w abaixo de 0,60, embora não significando necessária destruição do microorganismo contaminante (Leitão, 1987).

Com o abaixamento de a_w a níveis de umidade intermediária (0,90 - 0,60) espera-se uma razoável estabilidade biológica em condições de estocagem e comercialização a temperatura ambiente e sem embalagens especiais.

Porém, um produto de umidade intermediária não tem um teor de água livre tão baixo que impeça qualquer desenvolvimento microbiológico, sendo necessária a combinação de outros fatores, tal como pH, agentes preservantes, frio, etc.

Além disso, deve-se considerar que os solutos afetam a proliferação microbiana em alimentos por três mecanismos. Um mecanismo envolve sua capacidade de abaixar a a_w , um segundo envolve diminuição de conteúdo de umidade, e um terceiro é devido a um efeito microbiano independente da a_w ou da umidade (Sinskey, 1976).

A respeito dos dois primeiros mecanismos, Sinskey (1976) preparou cubos de carne de porco a umidade

intermediária, com o mesmo valor de a_w (0,88), mas com diferentes conteúdos de umidade. Foram obtidas diferentes respostas biológicas quando *Staphylococcus aureus* foi o microrganismo testado, segundo o método de preparação, isto é, desorção ou adsorção. Utilizando glicerol como umectante, e, com amostras preparadas via desorção, há crescimento durante a estocagem, o que não acontece com as preparadas por via adsorção. Por outro lado, em amostras preparadas com igual conteúdo de umidade nenhuma diferença é observada no comportamento de *S. aureus*.

Marshall et alii (1971) comparam os efeitos inibidores do NaCl e do glicerol sobre dezesseis espécies de bactérias. Apenas três espécies respondem identicamente a ambos os solutos. Quando comparados a níveis similares de a_w , glicerol é mais inibidor que NaCl a bactérias relativamente tolerantes ao sal, e menos inibidor que o NaCl com espécies sensíveis a sal. Em NaCl, os valores limites para o crescimento dessas espécies ficam na faixa de 0,97 e 0,83, enquanto que em glicerol a faixa é de 0,97 a 0,89.

Horner & Anagnostopoulus (1973) mostram que leveduras são marcadamente mais tolerantes em meios ajustados por glicerol do que em meios ajustados por sacarose.

Labuza et alii (1972) prepararam carne de porco e banana a umidade intermediária através de desorção e adsorção para diferentes valores de a_w . As isotermas de sorção desses sistemas apresentam grande efeito de histerese. Amostras com 0,3% de sorbato de potássio, e sem o mesmo

agente preservante, são inoculadas com *Aspergillus niger*, *Candida utilis*, *Pseudomonas fragi* e *S. aureus*. Concluem que, a respeito dos sistemas de desorção, o valor mínimo de a_w para crescimento de microrganismos como apresentado na literatura pode ser usado como referência na determinação da estabilidade microbiológica de alimentos a umidade intermediária, sem a necessidade de inibidores químicos. Entretanto, em amostras preparadas pelo sistema de adsorção, o mínimo valor de a_w para crescimento de microrganismo é mais alto que 0,90.

A literatura, de uma forma geral, apresenta o valor de 0,90 como sendo suficiente para inibir o crescimento da maioria das bactérias com exceção de *S. aureus* e bactérias halófilas. As primeiras podem produzir intoxicações pela elaboração de toxinas antes de o alimento ser ingerido. Segundo Troller & Stinson (1975), *S. aureus* é capaz de se desenvolver em alimentos com a_w oscilando entre 0,83 e 0,86. Porém, não se evidencia produção de enterotoxinas A e B em alimentos com a_w inferior a 0,91.

Entretanto, em trabalhos citados por Barraud & Grimault (1980) constata-se que a toxinogenese de *S. aureus* do tipo A ainda é possível a a_w 0,87, e a do tipo B, a 0,90, o que nos coloca diante de uma controvérsia.

Na prática, conclusões com vistas à segurança e às especificações econômicas para desidratação e estocagem de um determinado produto devem ser tiradas apenas depois de cuidadosas considerações sobre as pertinentes relações de água, e da condução de estudos de vida de prateleira. Assim,

para cada diferente meio, a cinética das reações de deterioração deve ser determinada especificamente.

1.5. ESTABILIDADE BIOQUÍMICA

A água influi direta ou indiretamente em diversos fenômenos que podem ter lugar nos produtos alimentares, dentre os quais se destacam a oxidação de lipídios, o escurecimento oxidativo enzimático, dentre outras oxidações enzimáticas, e as hidrólises enzimáticas. A velocidade das reações bioquímicas depende, principalmente, da mobilidade e da concentração dos compostos envolvidos. Reações enzimáticas, de um modo geral, decrescem com a_w na medida em que diminui a mobilidade do substrato e dos enzimos, exceptuando-se certas lipases, cuja atividade se manifesta já em meios de baixa a_w , quando o substrato é lipídeo, sendo possível que este difunda para a enzima. Já o escurecimento não enzimático, apresenta um comportamento típico em função da atividade de água: geralmente alcança um máximo na faixa entre 0,5 a 0,7, para em seguida diminuir com o aumento de a_w , em face da redução da concentração dos "reativos" (Labuza, 1970).

O escurecimento não enzimático não é uma simples reação, mas um conjunto de reações muito complexas envolvendo compostos carbonilados com grupo aldeído ou cetona, e compostos com grupo amino, que produzem pigmentos escuros. Escurecimento não enzimático é também chamado de reação tipo Maillard (Williams, 1976).

Segundo Eichner & Karel (1972), citados em Labuza (1980), aumentando-se a_w , pode-se causar um decréscimo na reação de Maillard sob certas condições. Os autores atribuem esse efeito à diluição das espécies reatantes.

Labuza também faz menção a Warmbier *et alii* (1976), que elucidaram tal questão, usando umectantes líquidos em um modelo sólido de sistema alimentício. Nesse trabalho, os autores concluem que a adição de glicerol diminui a faixa de a_w que provoca máximo escurecimento não enzimático, sendo vantajoso para alimentos a umidade intermediária, pois, como a faixa passa a ser baixa (0,40 - 0,55), o escurecimento sofre redução. Posteriormente, Labuza desenvolveu um trabalho mostrando a atuação de umectantes líquidos que dissolvem espécies reatantes a conteúdos de umidade bastante baixos. As taxas de reação porém podem ser maiores que as esperadas, em valores de a_w baixos. No entanto, decrescem significativamente em valores maiores de a_w , como é o caso do glicerol, cujo efeito marcante se dá acima de a_w 0,70. Além disso, substâncias de alta viscosidade, como é o caso do sorbitol, podem decrescer violentamente a taxa de reação a todos os valores de a_w . Essa pesquisa não está publicada, tendo sido desenvolvida no Laboratório da Universidade de Minnesota. Resultados parciais são apresentados no já citado artigo de Labuza (1980), que trata do efeito da atividade de água sobre a cinética de reações de deterioração de alimentos.

McWeeny (1981) admite ser o dióxido de enxofre o aditivo químico mais usado para retardar a reação de Maillard. Ele é capaz de afetar os estágios iniciais da reação, combinar com compostos intermediários ativos e clarear parcialmente a coloração final. Os mecanismos químicos envolvidos ainda não estão completamente

identificados.

Geralmente, a taxa de redução da glucose e da lisina disponível é função da atividade de água. Também é observado que a máxima taxa de diminuição desses reatantes ocorre à mesma a_w de máxima taxa de escurecimento.

Loncin *et alii* (1968) mostram que a maior perda de lisina em alimentos desidratados ocorre a a_w maior que aproximadamente 0,6. Esses sistemas são bastante similares ao modelo desenvolvido por Warmbier *et alii* (1976), exceto que o glicerol não é adicionado. Portanto, concluem esses últimos, o deslocamento para menos, do valor de a_w relativo à máxima perda de lisina e glucose, e simultaneamente ao máximo escurecimento, deve ser causado pelo glicerol, coincidindo com as observações de Eichner & Karel (1972), de que tal composto leva à inibição do escurecimento em alimentos de umidade intermediária.

Petriella *et alii* (1988), referindo-se a sistemas líquidos e com alta atividade de água (0,925), afirmam o contrário dos trabalhos citados anteriormente - nesses sistemas, diferentes poliálcoois testados não inibem o escurecimento não enzimático. Pelo contrário, provocam escurecimento acima do ocorrido no sistema padrão de glucose e lisina. Ainda mais, nesses sistemas líquidos a viscosidade tem efeito inverso, isto é, os poliálcoois de maior peso molecular causam um ligeiro aumento na taxa de escurecimento.

Tal controvérsia vai mais longe ainda, tendo em vista que já foi detectada a participação do glicerol e do sorbato no escurecimento não enzimático, reagindo com amino

grupos de amino ácidos ou proteínas em soluções com a_v 0,85
(Obanu & Ledward, 1986).

1.6. INATIVAÇÃO ENZIMÁTICA

Alimentos de umidade intermediária são bastante suscetíveis a alterações por reações enzimáticas (Acker, 1969), daí a necessidade de inativar as enzimas responsáveis pelo escurecimento (polifenolases) e pela degeneração da textura (pectolases). O escurecimento oxidativo de frutas é catalizado pela polifenoloxidase, e para que ele ocorra, três componentes devem existir juntos: enzima, substrato e oxigênio (Ponting, 1960). Esse escurecimento é um dos problemas mais graves encontrados na banana.

A inativação enzimática pode ser realizada através de meio físico (tratamento a quente), e de meio químico (substâncias químicas).

Efeitos de cocção e mudanças na permeabilidade do tecido da banana foram observados em tratamentos a ebulição, em períodos longos (6 - 7 minutos) por Levi *et alii* (1980).

Uma forma de preservar mais as propriedades texturais da fruta, quando se aplica o tratamento a quente, é o uso combinado deste com sulfitação, estudado também por Levi *et alii* (1980). Eles obtiveram banana com firmeza crescente em função da crescente concentração de sulfito. Essa firmeza foi medida com um texturômetro.

Mowlah *et alii* (1981) estudaram o branqueamento a vapor de rodela de banana de 1,2 cm de espessura. Dez minutos inativaram completamente as isozimas de peroxidase. Foram necessários cinco minutos para inativar totalmente a polifenoloxidase (fração-A e fração-B), sendo que a fração-A

foi inativada completamente em três minutos.

O branqueamento em água em ebulição e a sulfitação em soluções com dióxido de enxofre causam problemas de adstringência na banana a umidade intermediária, segundo observaram Ramirez-Martinez *et alii* (1977). Porém, os autores concluíram que bananas tratadas em solução de 1000 ppm de SO_2 e branqueadas por dez minutos são aceitáveis.

Soma-se a essa informação o estudo a respeito do resíduo de SO_2 remanescente no produto final, após a desidratação osmótica da banana em solução desidratante de sacarose e glicerol, realizado por Ramanuja & Jayaraman (1980). Os autores observaram que para 1000 ppm de SO_2 utilizados na solução, durante desidratação osmótica a $25^\circ C$, o teor residual no produto final banana desidratada foi de 300 ppm. Da mesma forma, 2000 ppm em solução resultaram em 500 ppm no produto final. E ainda, 3000 ppm em solução resultaram em 800 ppm no produto final.

Com respeito à influência do branqueamento sobre a taxa de desidratação osmótica, temos alguns estudos publicados.

Ponting (1973), ao estudar a desidratação osmótica de damascos em xarope de glicose por 6 horas, observou que o branqueamento de damasco por 2 minutos em vapor resultava numa perda de peso percentual bastante reduzida, a partir de duas horas de processo, quando comparado ao fruto não branqueado. A causa foi atribuída à perda da semi-permeabilidade pela morte das células. Porém, deve-se destacar que o autor analisa apenas a variação de

massa do fruto, sem, no entanto, apresentar o ganho de açúcar e a perda de água durante o processo. Ou seja, os dados são insuficientes para se afirmar se a transferência de componentes sofreu ou não redução, pois se a saída de água estivesse sendo compensada em grande parte pela entrada de açúcares no fruto, quase não se observaria variação no peso. Ele recomenda que o branqueamento seja feito após o processo osmótico, quando a fruta, parcialmente desidratada, encontra-se mais rígida.

Redução na perda de água e incremento no ganho de sólidos foram observados por Islam & Flink (1982), em batata tratada por quatro minutos em vapor, previamente à desidratação osmótica em solução salina (20% NaCl), ao compararem com batata não branqueada.

Karel (1976) comparou as taxas de perda de água e ganho de sólidos nas três primeiras horas de desidratação osmótica de fatias de maçã imersas em xarope, para amostras branqueadas e não branqueadas. As primeiras perderam água mais rapidamente nas fases iniciais do processo, embora as taxas finais não tenham se apresentado consideravelmente diferentes. A quantidade de açúcar ganho foi aproximadamente duas vezes maior para as fatias branqueadas, ao longo do processo, sendo que a taxa foi acelerada nos trinta minutos iniciais, e a partir daí, os níveis se mantiveram praticamente invariáveis.

Há fortes indícios de que tecidos vegetais branqueados em vapor perdem consideravelmente a seletividade, o que torna bastante livre a transferência de solutos da

solução osmótica para o vegetal. Isso poderá ser desejável ou não, dependendo do produto e dos solutos em questão.

1.7. AGENTES PRESERVANTES

Como foi discutido no item 1.4., um produto de umidade intermediária necessita de outros métodos de tratamento além da redução de a_w , já que o teor de água livre não é tão baixo que impeça qualquer desenvolvimento microbiológico.

Porém, deve-se voltar a atenção para os fungos e leveduras, já que o abaixamento de a_w a níveis intermediários é suficiente para inibir a maioria das bactérias. Uma das técnicas é o uso de agentes preservantes. São produtos químicos que, adicionados ao alimento, aumentam sua vida de prateleira.

O SO_2 , um agente preservante largamente utilizado, tem ação inibidora no crescimento de fungos, leveduras e bactérias aeróbias. Mantém a vitamina C, mas inativa a vitamina B1 (Adolfo Lutz, 1976).

Ácido sórbico, sorbatos de sódio, potássio e cálcio têm ação mais efetiva sobre fungos e leveduras que sobre bactérias, e agem melhor em meio ácido, até um pH de 6,5. Comparado aos benzoatos, que atuam bem até um pH de 4,5, e aos propionatos, que atuam bem em pH até 5,5, os sorbatos, para o caso da banana, cujo pH está em torno de 5,0-5,5, são mais recomendáveis.

A Legislação Brasileira não prevê limites para o teor residual dos agentes em frutas a umidade intermediária. Por não ser específica para o produto em questão, toma-se a legislação para frutas dessecadas, apesar de o teor de umidade previsto para as mesmas (25%, base úmida) ser bem

inferior ao teor de umidade de frutos desidratados osmoticamente. O Compêndio de Legislação de Alimentos, na sua 3a. Revisão (1988), estabelece que o ácido sórbico e seus sais, o dióxido de enxofre, o glicerol e o sorbitol são aditivos intencionais permitidos em frutas dessecadas. Os limites máximos para os agentes preservantes são:

Ácido sórbico e seus sais - P IV - 0,05g/100g

Dióxido de enxofre - P V - 0,01g/100g

(Resolução no. 04/88 - CNS/MS).

É importante destacar que essa pesquisa foi planejada em meados de 1988, quando então a legislação vigente não se referia ao uso de sorbato em produtos desidratados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. EQUIPAMENTOS

2.1.1. CORTADOR DE BANANA

No presente trabalho a matéria-prima foi cortada em fatias de espessura média igual a 1,1 cm. Para a obtenção de fatias de fruto com espessura semelhante, utilizou-se um instrumento constituído de um cortador com facas múltiplas e uma base para apoiar a banana.

O cortador é um instrumento composto de uma chapa retangular (6 x 10 cm) com oito lâminas (3,5 x 3,5 cm) soldadas perpendicularmente à chapa (Figura 3.a.). O posicionamento das lâminas é mostrado na Figura 3.b., observando-se uma curvatura de eixo imaginário que atravessa as oito lâminas perpendicularmente, passando pelo centro de massa das mesmas. Essa curvatura foi determinada por nós, através de uma amostragem de algumas bananas do cultivar nanica.

Sete fatias de espessura conhecida eram obtidas pressionando-se o cortador de facas sobre o fruto, que era disposto sobre a base do cortador.

A base constitui-se de uma chapa metálica de 17 x 17 cm (Figura 4.a. e Figura 4.b.). Perpendicularmente à base, observa-se quatro cantoneiras, delimitando um retângulo de 6 x 10 cm, com o objetivo de posicionar o cortador de facas, que deve manter suas lâminas perpendiculares à base durante o corte do fruto. Ainda na base, observa-se sete pequenas lâminas, soldadas perpendicularmente à chapa. Elas descrevem um curva, servindo para apoiar o fruto, evitando

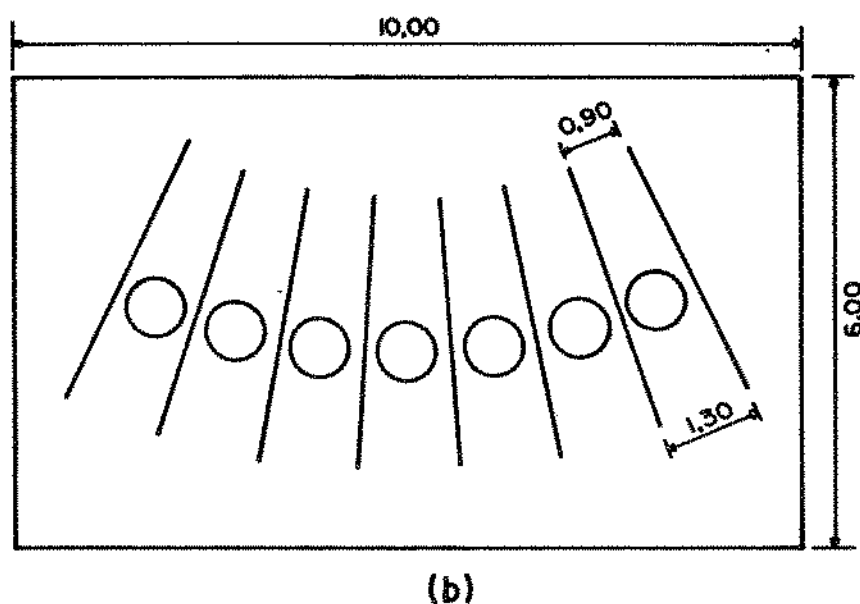
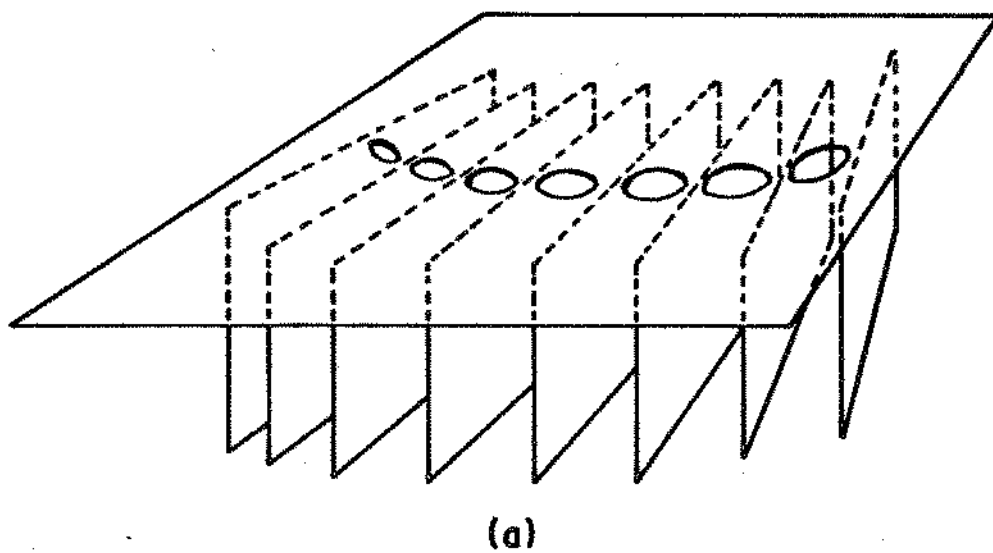


Figura 3.
Facas múltiplas do cortador.
Perspectiva (a) e vista inferior da peça (b).

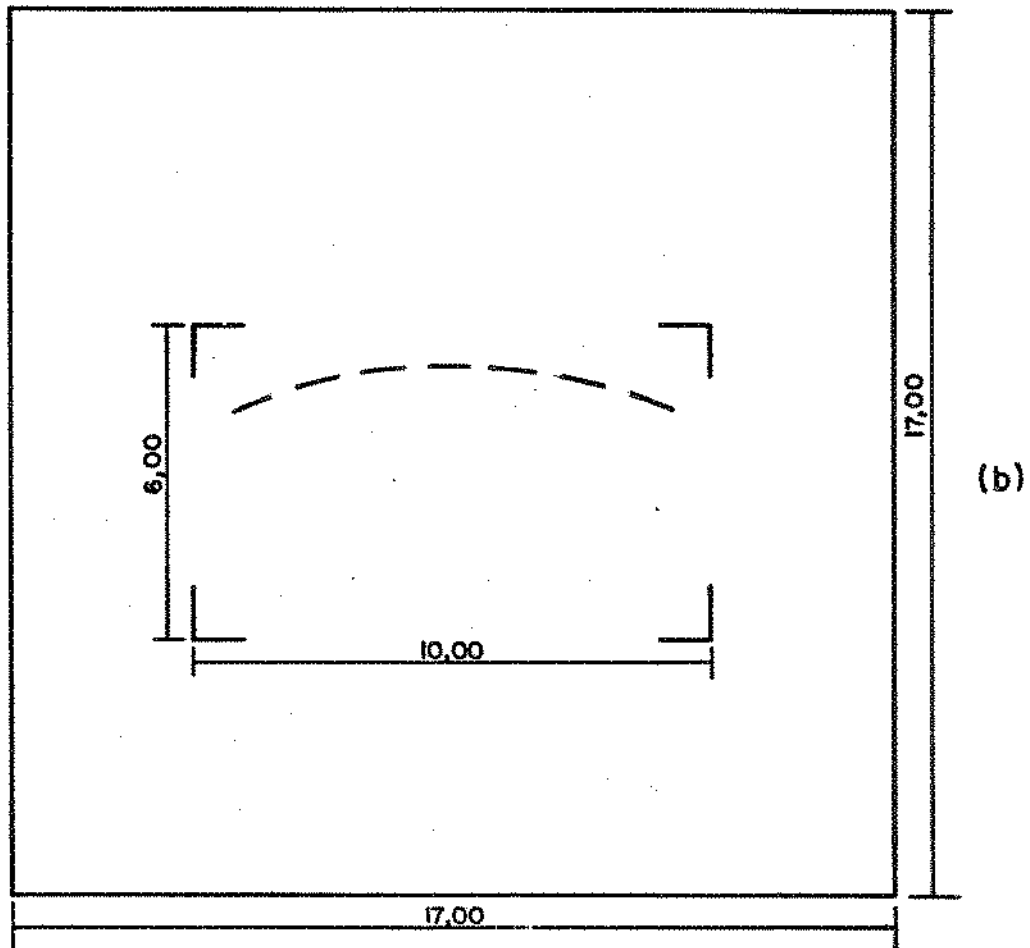
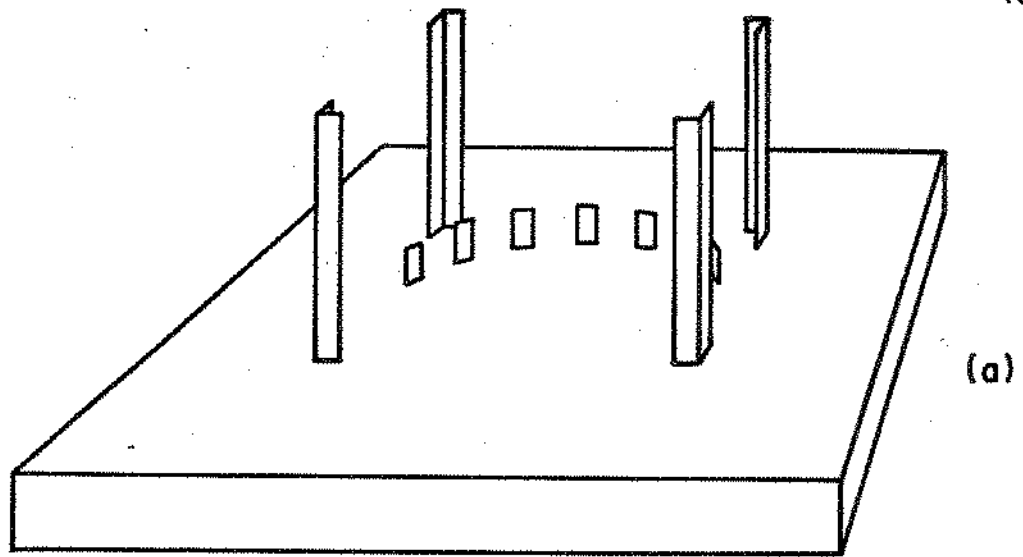


Figura 4.
Base do cortador.
Perspectiva (a) e vista superior (b).

sua movimentação durante a operação de corte.

2.1.2. VASO DE DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA

A desidratação foi realizada em um vaso (Figura 5), dentro do qual era colocada a solução desidratante, e as fatias de frutos contidas em cestos de malha metálica ou de nylon.

Este equipamento é constituído de um vaso de vidro de aproximadamente 20 litros (diâmetro = 30 cm), com resistências blindadas internas, e com controle termostático feito através de um sensor localizado sobre as resistências. A parede do recipiente é isolada termicamente com poliestireno expandido (camada de 2 cm de espessura), material aceitável para a faixa de temperatura de trabalho. Um agitador mecânico é acoplado ao sistema, com objetivo de homogeneizar a solução durante o processo. O vaso é fechado com uma tampa de alumínio, com aberturas para um termômetro, para a haste do agitador mecânico e para as resistências elétricas.

2.1.3. CESTOS DE AMOSTRAGEM

Seis cestos em tela galvanizada foram utilizados para conter uma amostra específica de fruto. Esses cestos tinham uma altura próxima à espessura das fatias, de forma que as mantinha distribuídas no plano, sem que houvesse sobreposição das mesmas. O volume era suficiente para armazenar 150g de banana ao natural. Foi fixado um peso de 60g em aço inoxidável em cada um para evitar que os cestos cheios de fruto flutuassem na solução desidratante. A dimensão dos cestos era de 16,0 cm x 16,0 cm x 1,3 cm, sendo

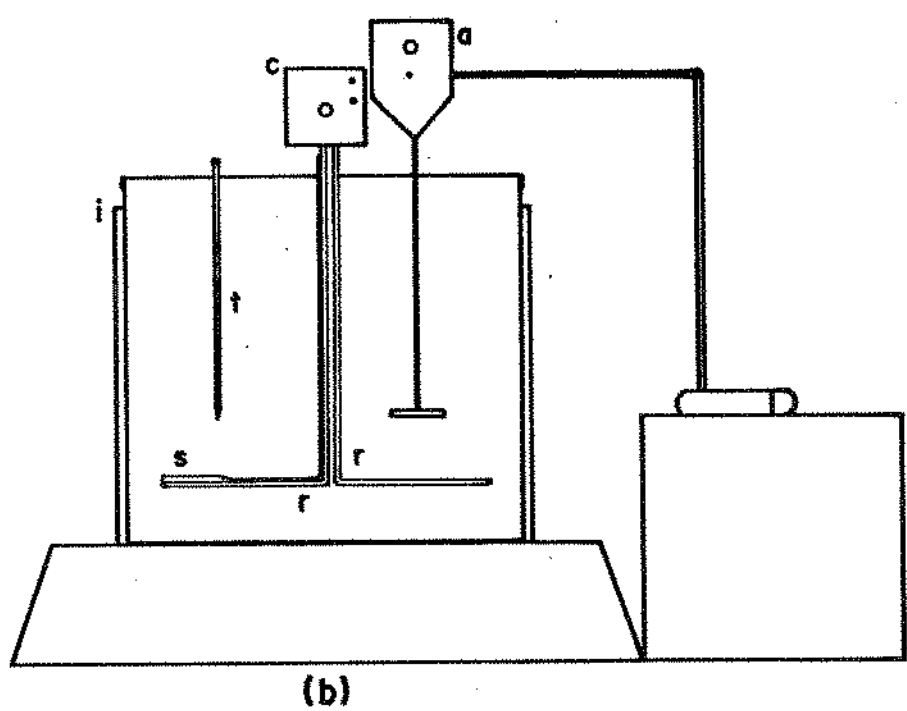
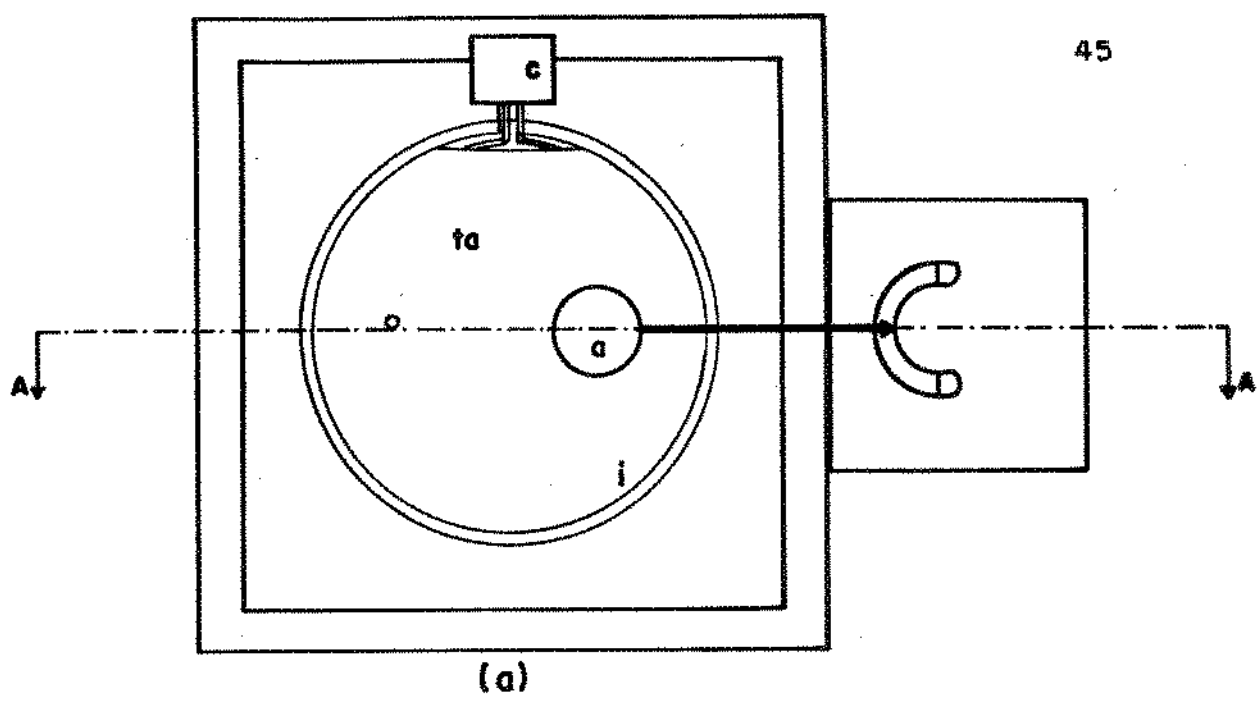


Figura 5.

Vaso de desidratação osmótica.

Vista superior (a) e corte A-A (b).

- i: Camisa de isolamento do vaso
- ta: tampa do vaso
- a: agitador mecânico
- c: controle termostático
- s: sensor de temperatura
- t: termômetro
- r: resistências de aquecimento

que uma das faces maiores abria como uma tampa. O material era bastante flexível, o que possibilitou a confecção do cesto inteiro em tela, sem necessidade de qualquer estrutura.

Um segundo jogo de cestos em nylon, com as bordas de plástico, também foi utilizado nos ensaios em que a solução desidratante era mais diluída (soluções da sacarose a 47,16% e 60,00%, p/p), especificamente nos ensaios de número 4, 5, 6, 7 e 8. A numeração dos ensaios pode ser encontrada no capítulo 3, item 3.3.. A necessidade de modificação do material apareceu após o ensaio número 9, realizado em solução desidratante a 47,16% de sacarose, p/p, a 50°C, quando se observou um início de oxidação dos cestos. Cada cesto foi confeccionado da seguinte forma: encaixou-se duas peneiras de nylon chatas, de diferentes tamanhos, uma maior que a outra, e os bordos da menor foram cortados de forma que a distância média entre as telas ficasse em torno de 1,3 centímetros. Para unir os dois cestos, utilizou-se uma estrutura externa, em arame galvanizado, que praticamente não entrava em contacto com o fruto. O diâmetro do cesto interno era de aproximadamente 15 centímetros, enquanto que o externo, de 18 centímetros. Num primeiro aquecimento em vapor, as duas peneiras unidas sofreram igualmente uma deformação, para o formato de cela, o que quase não alterou o distanciamento entre as telas. A forma manteve-se inalterada durante os subsequentes aquecimentos.

2.1.4. SISTEMA DE INATIVAÇÃO A VAPOR

Este sistema é constituído de um jogo de três painelas empilhadas e uma tampa. A painela inferior continha

água em ebulição, enquanto as superiores, sendo dotadas de furos, ficavam saturadas de vapor.

Durante a inativação, um cesto previamente preparado era introduzido na panela superior, e o sistema era fechado e pressionado firmemente com o auxílio de cintas de borracha, de forma a minimizar as fugas de vapor.

2.2. MÉTODOS ANALÍTICOS

2.2.1. DETERMINAÇÃO DE UMIDADE E SÓLIDOS TOTAIS

MÉTODO: Secagem em estufa a vácuo (25 pol Hg) com injeção de ar seco, a 60°C, por 48 horas. (Vide APÊNDICE 2.a.).

2.2.2. ANÁLISE DE AÇÚCARES TOTAIS E REDUTORES

MÉTODO: Titulação de oxiredução (A.O.A.C., 1970,31.030).

Neste método, uma solução alcalina de CuII na forma de um complexo com tartarato, é titulada com a solução do açúcar redutor, formando Cu_2O e o ácido do açúcar. O indicador óxido-redutor é o azul de metileno. Sua forma reduzida é incolor. Uma solução fervente é usada por duas razões: aumentar a velocidade de reação e prevenir a entrada de oxigênio (que pode oxidar o azul de metileno) pela formação de vapor de água. Da primeira titulação, é obtido o conteúdo de açúcares redutores. Uma segunda porção, então, é aquecida com ácido, para hidrolizar os açúcares não redutores, que passam à forma de redutores. Faz-se então uma segunda titulação dos açúcares totais. (Vide APÊNDICE 2.b.).

2.2.3. ANÁLISE DE GLICEROL

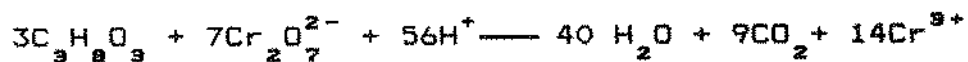
MÉTODO: Titulação por dicromato de potássio (Jacobs,1965).

Neste método, uma solução de dicromato de potássio em meio fortemente ácido oxida o glicerol e todos os outros materiais passíveis de oxidação. Posteriormente titula-se uma solução de sulfato de amônio ferroso com o dicromato remanescente na solução problema.

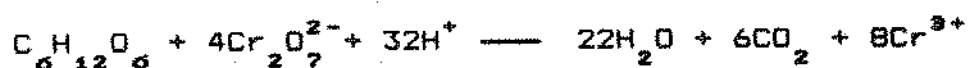
Fora os açúcares, o sorbato e o metabissulfito, pode-se ter ainda outros materiais que se oxidam em presença da solução ácida de dicromato. Por essa razão, além de se determinar o teor de açúcar em cada amostra, e deduzi-lo, deve-se também proceder à análise do fruto ao tempo zero de processo (após o branqueamento), para que se possa deduzir os "outros materiais" oxidáveis de cada amostra titulada. O sulfito e o sorbato são quantidades pouco significativas, e não causam interferência, como comprovado através de alguns testes preliminares. Com as devidas deduções, e aplicando-se as equações de balanço, chega-se à quantidade de glicerol adquirida ao longo do processo. Obviamente o balanço implica na consideração das massas iniciais e finais das amostras, que são determinadas.

Deve ficar claro que, ao se deduzir de cada amostra os "outros materiais oxidáveis", determinados na amostra inicial, supõe-se que os mesmos não variam ao longo do processo. Por estarem presentes no extrato, obviamente são solúveis, e a tendência é abandonarem o fruto. Mas esses teores são muito baixos, não ultrapassando 2%. Como a variação absoluta de compostos muito diluídos é bastante lenta, acredita-se ser essa consideração perfeitamente plausível.

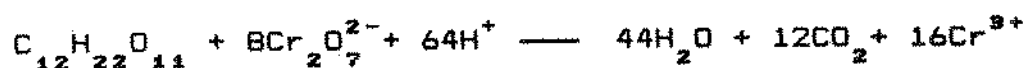
A glicerina é oxidada de acordo com a reação:



Os açúcares redutores são oxidados segundo a reação:



A sacarose é oxidada segundo a reação:



(Vide APÊNDICE 2.c.).

2.2.4. ANÁLISE QUANTITATIVA DE SO₂

MÉTODO: Método direto de titulação com iodo :

Método modificado de Potter (1954)

Um método para determinação de dióxido de enxofre em vegetais desidratados foi desenvolvido por Prater *et alii* (1944). Esse método envolve duas titulações com iodo, que oxida substâncias redutoras mediante condições adequadas. Uma alíquota da amostra é titulada para medir o material redutor total. Acetona é adicionada a outra alíquota para ligar-se ao dióxido de enxofre, e a seguir titula-se os outros materiais redutores, que não o sulfito. A diferença entre as titulações é a quantidade de dióxido de enxofre. Porém, o complexo bissulfito-acetona não é completamente estável, sendo que bons resultados dependem da velocidade de titulação, da velocidade da mistura, da pureza do iodo usado e do julgamento do analista.

Potter e Hendel (1951) trabalham com um complexo mais estável: formaldeído-bissulfito.

O presente método, desenvolvido para repolho, é uma modificação do método de titulação por iodo. Para a determinação do material redutor que não o sulfito, ao invés de se usar um agente ligante para formar o complexo de sulfito, adiciona-se peróxido de hidrogênio para oxidar o

sulfito a sulfato. Supera-se desta forma o problema da instabilidade do complexo. (Vide APÊNDICE 2.d.).

2.2.5. ANÁLISE QUANTITATIVA DE SORBATO DE POTÁSSIO

MÉTODO: Análise por emissão espectroquímica- Adaptação do método da A.O.A.C., 1984, 20.043.

O método baseia-se na leitura em espectrofotômetro de emissão na faixa de comprimento de onda ultravioleta (Vide APÊNDICE 2.e.).

2.2.6. ANÁLISE DE ATIVIDADE DE ÁGUA

MÉTODO: Determinação em higrômetro elétrico.

Utiliza-se um higrômetro elétrico de marca comercial NOVASINA.

Este aparelho emprega um circuito de aquecimento integral que permite a leitura direta de medidas de a_w e temperatura em um indicador digital. Ele mede a passagem de uma corrente elétrica através de um eletrólito higroscópico contido no elemento sensor. Este é exposto à amostra, para entrar em equilíbrio com a mesma. Como o eletrólito hidrata ou desidrata, a condutividade aumenta ou diminui, respectivamente, permitindo a medida. O tempo de equilíbrio varia de 0,5 a 2 horas, em função do material a ser analisado. Porém, o mesmo deve se encontrar na temperatura aproximada de medida, e não apresentar significativos gradientes de umidade.

2.3. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

2.3.1. PROCEDIMENTO

Apresenta-se a seguir, na Figura 6, um fluxograma com as etapas principais do processo, e a indicação das análises realizadas.

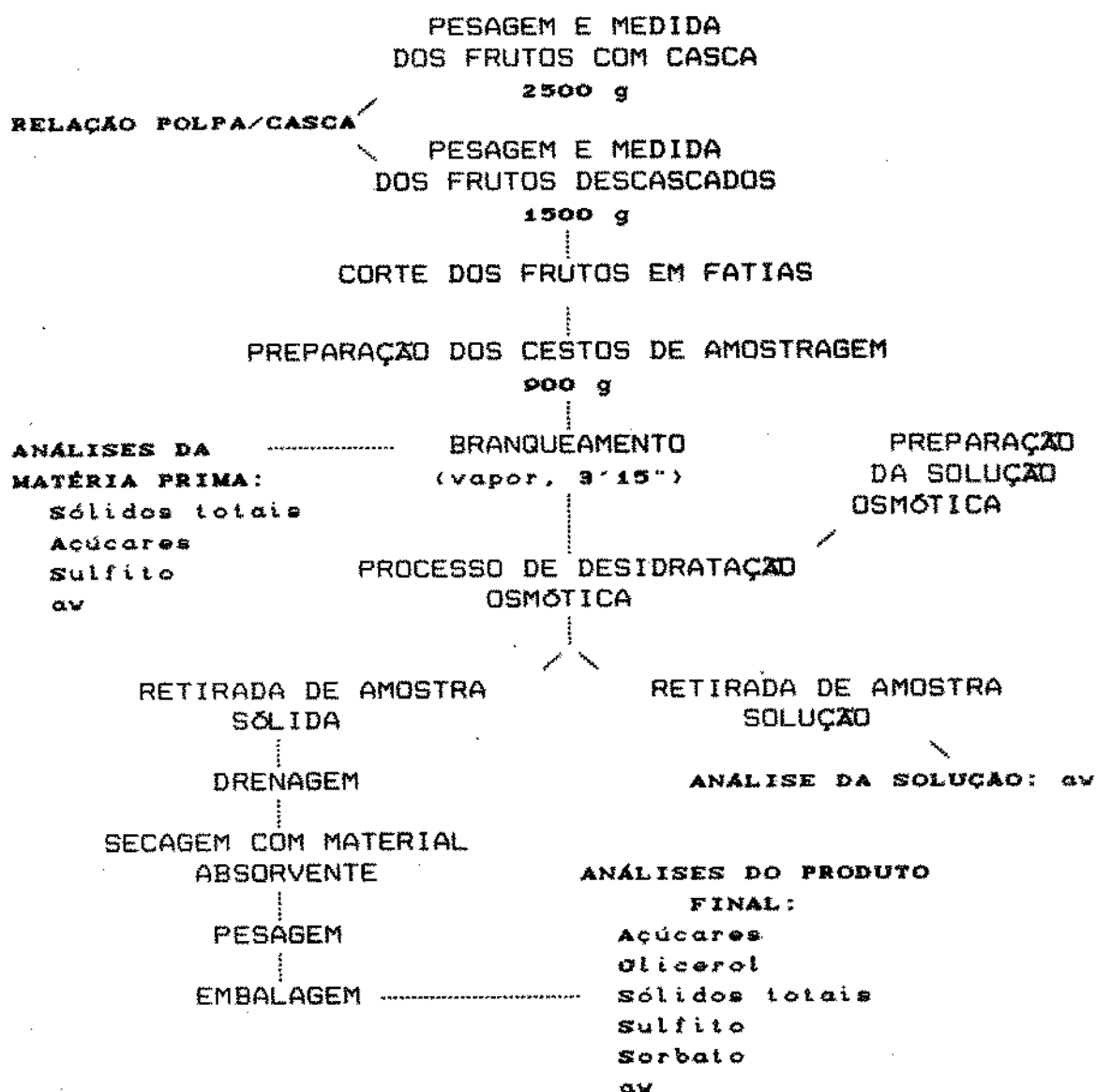


Figura 6
Fluxograma do Processo

Os frutos, adquiridos no comércio local, eram bananas nanica climatizadas, isto é, com amadurecimento e armazenamento em atmosfera controlada, o que resulta em cachos uniformemente maduros.

O estágio de amadurecimento escolhido para o processamento foi definido pela coloração da casca mais amarela que verde, pelas saliências nos ângulos, e pelo sabor levemente adocicado e não adstringente, o que corresponde a um teor de açúcares totais entre 8 e 12%.

Os frutos eram mantidos a 10°C, previamente ao processo, de forma a retardar o amadurecimento.

Cada amostra era preparada da seguinte maneira: retirado o fruto da penca, pesava-se o mesmo com a casca, com o objetivo de se conhecer a relação polpa/casca, forma bastante difundida na literatura para controlar o estágio de amadurecimento. No entanto, constatou-se, ao longo dos ensaios realizados, que essa relação era menos útil do que a aparência e o sabor do fruto, para se definir o grau de maturação do mesmo.

Prosseguindo, media-se o diâmetro maior e menor da banana descascada, com o objetivo de conhecer o diâmetro médio de cada fruto. Cortava-se o mesmo em fatias, com auxílio do cortador, e desprezava-se as pontas. Pesava-se, num cesto de amostragem, um número de fatias para perfazer um total entre 100 e 150 gramas. Levava-se o cesto ao sistema de inativação enzimática, expondo-o por 3 minutos e 15 segundos ao vapor.

Após a inativação, mergulhava-se o cesto em 15

quilos de solução desidratante, previamente preparada e equilibrada à temperatura de processo, e sujeita a agitação mecânica.

A colocação dos cestos devidamente identificados era distribuída ao longo do tempo, de forma que apenas dois cestos permaneciam simultaneamente dentro do vaso, por razões de espaço físico e facilidade de manuseio.

As amostras desidratadas, perfazendo um total de cinco, permaneciam por 30, 60, 120, 240 e 360 minutos em solução.

Retirado o cesto, drenava-se o produto por 10 minutos, enxugava-se em material absorvente, pesa-se e acondicionava-se o mesmo em frascos com tampa até o dia seguinte, quando então eram preparadas as amostras para as análises de sólidos totais, açúcares, glicerol, sulfito, sorbato e a_v . Algumas vezes as amostras apresentavam acúmulo de solução no fundo do frasco, durante o período prévio à análise. Como havia dúvidas quanto a ser esta solução superficial ou fruto de exudação, procedeu-se a uma padronização. Para facilitar a separação da solução, utilizou-se um suporte feito de plástico que era colocado no interior dos frascos, de forma a manter as amostras acima do fundo. O suporte, perfurado, permitia que a solução ficasse separada da amostra sólida, a qual era posteriormente descartada. O descarte não ultrapassava 2% da massa total.

No caso da amostra inicial, isto é, aquela apenas inativada enzimaticamente pelo vapor, acondicionava-se a mesma rapidamente em frascos herméticos, a fim de não

perderem a umidade para o ambiente enquanto esfriavam. As mesmas análises feitas para o produto processado eram conduzidas também aqui.

Utilizaram-se soluções desidratantes de água-sacarose e de água-sacarose-glicerol, em diferentes proporções. Além disso, acrescentou-se metabissulfito de potássio (0,1%, p/p) e sorbato de potássio (0,2%, p/p).

2.3.2. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO

Com o objetivo de se obter a concentração dos componentes água, sacarose, açúcares redutores e glicerol, no fruto, quando este atinge o equilíbrio com a solução desidratante, deixou-se, por dez dias, fatias de banana nas soluções desidratantes. Meio litro de solução foi introduzido em erlenmeyers de 500 ml. Cinco fatias do fruto, após branqueamento a vapor, foram adicionadas aos frascos, e pesadas. Os frascos foram tampados, para evitar qualquer evaporação, e então deixados em banhos termostáticos com temperatura controlada. Ao fim dos dez dias, retiravam-se as fatias de cada frasco, drenavam e secavam-se em material absorvente para posteriormente serem pesadas. Foram preparadas as amostras para as análises de açúcares totais e redutores, sólidos totais e glicerol.

3. ANÁLISE DOS RESULTADOS

3.1. ENSAIOS PRELIMINARES

3.1.1. INFLUÊNCIA DO BRANQUEAMENTO A VAPOR SOBRE A DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA

Existe uma controvérsia com respeito à influência da inativação enzimática a vapor sobre a taxa de desidratação osmótica de um vegetal, como já se comentou no item 1.6. Isso leva a crer que o branqueamento prévio ao processamento pode causar aumento ou redução das taxas de desidratação, para diferentes produtos desidratados osmoticamente. Diante disso, foram realizados ensaios preliminares, de forma a esclarecer a questão para o fruto estudado neste trabalho.

ENSAIO NÚMERO 1

Condições:

- solução aquosa de glicerol a 25%, saturada com sacarose (59 %), com 0,1% de metabissulfito de potássio e 0,2% de sorbato de potássio.

- sem agitação
- temperatura ambiente
- tempo de desidratação: 4 horas
- relação fruto - solução: 1:10
- fatias de 1,1 cm de espessura média
- tempo de branqueamento: 1'30''

A amostra branqueada a vapor antes do processo de desidratação, foi drenada após o mesmo, e dividida em duas partes. Em uma delas, determinou-se a umidade, que resultou num teor de 51,7%. Na outra, procedeu-se a uma rápida lavagem

com água destilada, e posterior secagem em material absorvente. A determinação da umidade desta resultou num teor de 53,7%. Uma segunda amostra foi inativada após o processo de desidratação. Seu teor de umidade resultou em 60,2%. Ao se considerar a inativação posterior ao processo de desidratação como uma "lavagem", pode-se comparar essa amostra com aquela inativada antes do processo de desidratação, e lavada.

Comparando-se o teor de umidade da amostra inativada após o processo, com o teor daquela inativada antes, tendo sido lavada ou não, conclui-se que, em termos de redução de umidade, a inativação enzimática deve anteceder o processo de desidratação osmótica.

Um segundo ensaio foi realizado por um período mais longo, e procedeu-se à pesagem das amostras antes e depois do processamento, com o objetivo de determinar a quantidade de água perdida e de ganho de sólidos.

ENSAIO NÚMERO 2

Condições:

- solução aquosa de glicerol a 20%, saturada com sacarose (61 %), com 0,1% de metabissulfito de potássio e 0,2% de sorbato de potássio
- sem agitação
- temperatura ambiente
- tempo de desidratação: 6 horas
- relação fruto - solução: 1:10
- fatias de 1,1 cm de espessura média
- tempo de branqueamento: 3 minutos

A amostra branqueada a vapor previamente à

desidratação osmótica, apresentou 43,9% de umidade após o processo, constatando-se uma perda de 22,9% de água e outros solutos (percentual sobre a massa inicial total), e um ganho de 43,8 % de sacarose e glicerol, considerando-se a mesma base. A amostra inativada posteriormente apresentou 60,4% de umidade, sendo que a perda de água foi de 28,4% (sobre a massa inicial total), e o ganho de sacarose e glicerol, 7,2%, na mesma base. Isso mostra que a saída de água do fruto branqueado anteriormente foi um pouco inferior à do fruto branqueado após o processo de desidratação. Por outro lado, o ganho de solutos foi bem superior, e o resultado líquido apresentou então teores menores de umidade.

Em concordância com esse resultado, espera-se que a difusão dos agentes preservantes seja inferior no fruto não branqueado previamente. Realmente a observação das amostras ao longo de um mês mostrou escurecimento apenas naquela branqueada após o processamento, provável escurecimento não enzimático devido ao menor teor de SO₂.

Conclui-se que a seletividade parcial das membranas é drasticamente afetada pela temperatura. Essa seletividade parcial propicia a transferência do solvente, e dificulta a transferência dos solutos. É possível que a temperatura altere bastante a estrutura sólida do fruto, tanto em termos de porosidade e tortuosidade, quanto na sua capacidade de interagir com os elementos em solução.

3.1.2. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE BRANQUEAMENTO A VAPOR

A intenção, ao desenvolver-se esse processo de

desidratação osmótica da banana nanica, foi de se utilizar meio químico e meio físico para a inativação das enzimas do fruto. O meio químico se deu pelo uso de metabissulfito de potássio, bastante útil devido à ocorrência de escurecimento não enzimático do produto. O meio físico foi o calor.

Realizou-se uma série de testes de forma a definir um tempo mínimo de inativação a vapor. O critério de análise foi o aparecimento de escurecimento visível no fruto, posteriormente à inativação.

O ensaio consistiu em se inativar amostras por diversos períodos de tempo, a partir de um minuto e meio, de trinta em trinta segundos. Após a inativação, observou-se por sessenta minutos o aparecimento ou não de escurecimento. Este aconteceu até dois minutos e meio, e, portanto, estabeleceu-se três minutos para o branqueamento a vapor. Esse tempo foi elevado para os frutos a baixa temperatura, saídos da geladeira a 10°C, para três minutos e quinze segundos. Posteriormente verificou-se que, ao se proceder ao teste com solução de catecol, que reage intensamente provocando cor escura em presença da polifenoloxidase, o tempo estabelecido era suficiente.

Obviamente a preocupação com a manutenção da estrutura dos tecidos existiu. Por essa razão esse simples critério de observação visual foi por nós considerado como suficiente, tendo em vista que, se não houvesse total desnaturação das enzimas, ou se houvesse posterior regeneração das mesmas (Guyer & Holmquist, 1954), ainda haveria o enxofre presente, que atuaria simultaneamente como

inibidor.

Como se estudou a transferência de açúcares durante o processo de desidratação osmótica, existiu o grande interesse, de nossa parte, de inativar a enzima invertase, que hidrolisa a sacarose. Sabe-se que a atividade da invertase é acentuada quando o fruto é desintegrado, e mais acentuada ainda durante a extração dos açúcares a frio, quando a amostra é diluída (Bailey, 1912). Portanto, procedeu-se ao seguinte ensaio: rodela de fruto foram inativadas por três minutos, preparando-se duas amostras, desintegradas e diluídas, para extração de açúcar. Uma delas foi aquecida por cinco minutos, em chama. A análise de açúcares das duas amostras resultou em teores semelhantes de sacarose e açúcares redutores, mostrando que os três minutos de inativação a vapor foram suficientes para inativar a invertase.

3.1.3. INFLUÊNCIA DO GRAU DE MATURAÇÃO DO FRUTO SOBRE O PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA

Uma outra questão, que nos preocupou bastante nas fases preliminares, foi a definição do grau de maturação do fruto. Frutos muito maduros, por terem reduzido teor de sólidos insolúveis, perdem sua integridade durante a inativação, dificultando o estudo cinético, já que o fruto chega a perder sua forma. Os resultados em termos tecnológicos não são bons pelo mesmo motivo.

Na tentativa de se definir um grau de maturação ideal, realizaram-se alguns testes com bananas verdes, meio

maduras e maduras. Os ensaios constaram de observações visuais e sensoriais do fruto ao natural, e subsequente branqueamento a vapor de fatias de 1,1 centímetros de espessura média, por 3 minutos. Constatou-se que frutos verdes e meio maduros mantêm a integridade, o que não acontece com os maduros, que amolecem, chegando a formar uma abertura na área central.

As diferentes fatias, ao serem deixadas em soluções desidratantes, sempre adquiriram mais firmeza. Porém, as fatias de frutos maduros, meio desintegradas, ficaram enxarcadas, e obviamente, não retornaram à forma original. Conseqüentemente, a etapa crítica é a inativação.

Por outro lado, a fruta muito verde, mesmo ganhando açúcar durante o processo, não perdeu o gosto adstringente, decorrente da presença acentuada dos taninos.

Definiu-se, então, como grau de maturação ideal, a fruta com casca mais amarela que verde, ainda com arestas salientes, sabor levemente adocicado, e não adstringente, o que corresponde a um teor de açúcar total entre 8 e 12%.

3.2. DADOS DE EQUILIBRIO

Na Tabela 1 são apresentadas as concentrações de equilíbrio para água, sacarose e glicerol, determinadas segundo procedimento descrito no item 2.3.2., para as soluções em diferentes composições.

As concentrações de equilíbrio, no fruto, são apresentadas em duas bases de cálculo: sobre a massa total do fruto, e sobre a massa de solução apenas. A massa de solução, no caso, é hipoteticamente composta por sacarose, açúcares redutores e água, e, quando presente na solução desidratante, o glicerol também aparece na composição da solução interna ao fruto. Aqui o material insolúvel é desconsiderado, como se constituísse uma matriz sólida inerte. Obviamente estão inclusos outros materiais solúveis na diferença entre a massa total e a massa dos compostos considerados solução. Esse percentual é desprezado.

Nota-se, especialmente em soluções aquosas desidratantes de sacarose, que os valores de equilíbrio em base solução são bastante próximos aos da solução desidratante. Isto permite concluir que o tecido perde quase que totalmente sua característica de seletividade (semi-permeabilidade), e se comporta como um sólido inerte. Porém, observa-se que, quase na totalidade dos ensaios, o teor de água de equilíbrio é ligeiramente superior ao da solução desidratante, e o de sacarose, assim como o de glicerol, ligeiramente inferior.

A presença do amido no fruto pode ser uma das causas dessas pequenas diferenças, sendo ele um agente que

Tabela 1

Comparação entre as concentrações de equilíbrio (base massa total e base solução) e as concentrações das soluções desidratantes

ENSAIO		CONC. EQUIL. NO FRUTO BASE MASSA TOTAL	CONC. EQUIL. NO FRUTO BASE SOLUÇÃO	CONC. SOLUÇÃO DESIDRATANTE
1	água	22,00 ^(a)	27,50 ^(a)	27,96
	sacarose 50°C	58,00 ^(a)	72,50 ^(a)	72,04
2	água	24,00 ^(a)	30,00 ^(a)	29,98
	sacarose 40°C	56,00 ^(a)	70,00 ^(a)	70,02
3	água	26,44	33,24	31,82
	sacarose 30°C	53,35	66,76	68,18
4	água	24,62	31,75	31,82
	sacarose 50°C	56,65	68,25	68,18
5	água	33,76	42,01	40,00
	sacarose 30°C	49,09	57,99	60,00
6	água	34,77	40,31	40,00
	sacarose 50°C	51,48	59,69	60,00
7	água	46,57	54,42	52,84
	sacarose 30°C	39,01	45,58	47,16
8	água	47,19	54,14	52,84
	sacarose 40°C	39,98	45,86	47,16
9	água	46,32	53,19	52,84
	sacarose 50°C	40,77	46,81	47,16
10	água	36,97	43,66	39,63
	sacarose 30°C	38,71	45,71	47,16
	glicerol	9,00	10,63	13,21
11	água	38,63	44,51	39,63
	sacarose 40°C	39,35	45,34	47,16
	glicerol	8,81	10,15	13,21
12	água	38,60	43,41	39,63
	sacarose 50°C	39,88	44,85	47,16
	glicerol	10,43	11,73	13,21
13	água	26,24	30,69	26,42
	sacarose 30°C	39,65	46,37	47,16
	glicerol	19,62	22,94	26,42
14	água	26,08	29,95	26,42
	sacarose 50°C	39,54	45,41	47,16
	glicerol	21,46	24,64	26,42

(a) Valores obtidos por extrapolação dos outros dados experimentais, ao se graficar os teores de equilíbrio em base massa total contra os teores da solução desidratante

liga água.

No caso dos ensaios onde o glicerol está presente, a justificativa para o aumento das diferenças entre o teor de água no fruto na base solução e o teor de água na solução desidratante já não se mostra tão evidente. O glicerol está presente na solução interna e externa ao fruto, e por isso não cabe uma explicação tomando-se como hipótese a higroscopicidade do mesmo. Porém, de alguma forma, o glicerol parece influir na menor disponibilidade da água, indiretamente, interferindo na estrutura da matriz, que por sua vez, passa a ligar mais água do que nos casos em que não se encontra presente.

Na Figura 7, plota-se a concentração de equilíbrio de água no fruto contra a concentração de sacarose em soluções desidratantes compostas de água-sacarose, bem como de água-sacarose-glicerol. Observa-se que para as soluções aquosas de sacarose, obtém-se praticamente uma única reta para as três temperaturas, com coeficiente angular aproximadamente igual a 1. No caso das soluções com presença de glicerol, a inclinação é ligeiramente menor.

Procede-se da mesma forma para a sacarose, na Figura 8, onde se apresenta as concentrações de equilíbrio do composto em função do seu teor na solução desidratante de água-sacarose. Omitiram-se as concentrações de equilíbrio da sacarose para os frutos desidratados em soluções de água-sacarose-glicerol. Pela Tabela 1 pode-se observar que esses teores são muito semelhantes entre si, bem como aos teores de equilíbrio determinados em soluções compostas

apenas de água-sacarose a 47,16%.

Na Figura 9 plota-se a concentração de glicerol no fruto em função da concentração de glicerol nessas mesmas soluções desidratantes compostas de água-sacarose-glicerol.

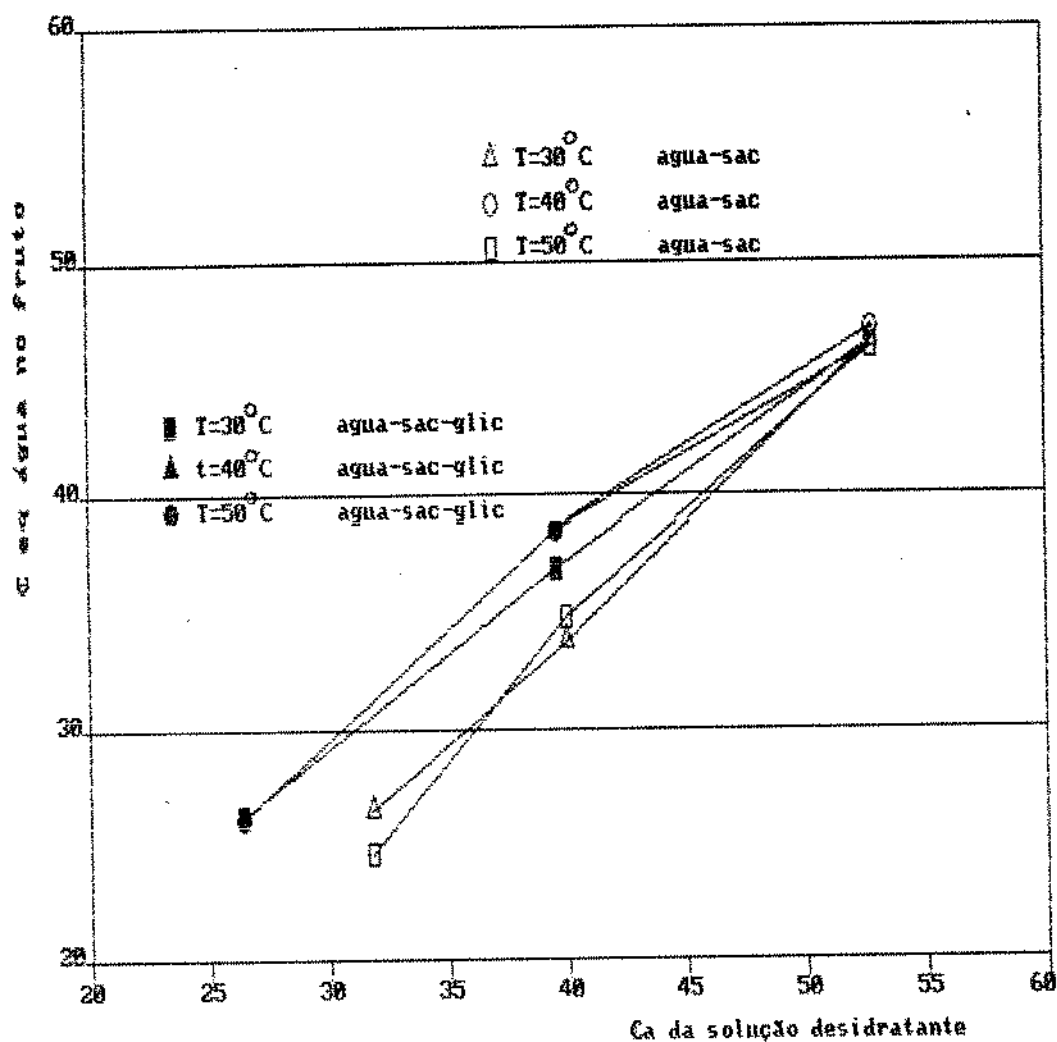


Figura 7

Concentração de equilíbrio de água no fruto em função da concentração de água nas soluções desidratantes compostas de água-sacarose e água-sacarose-glicerol.

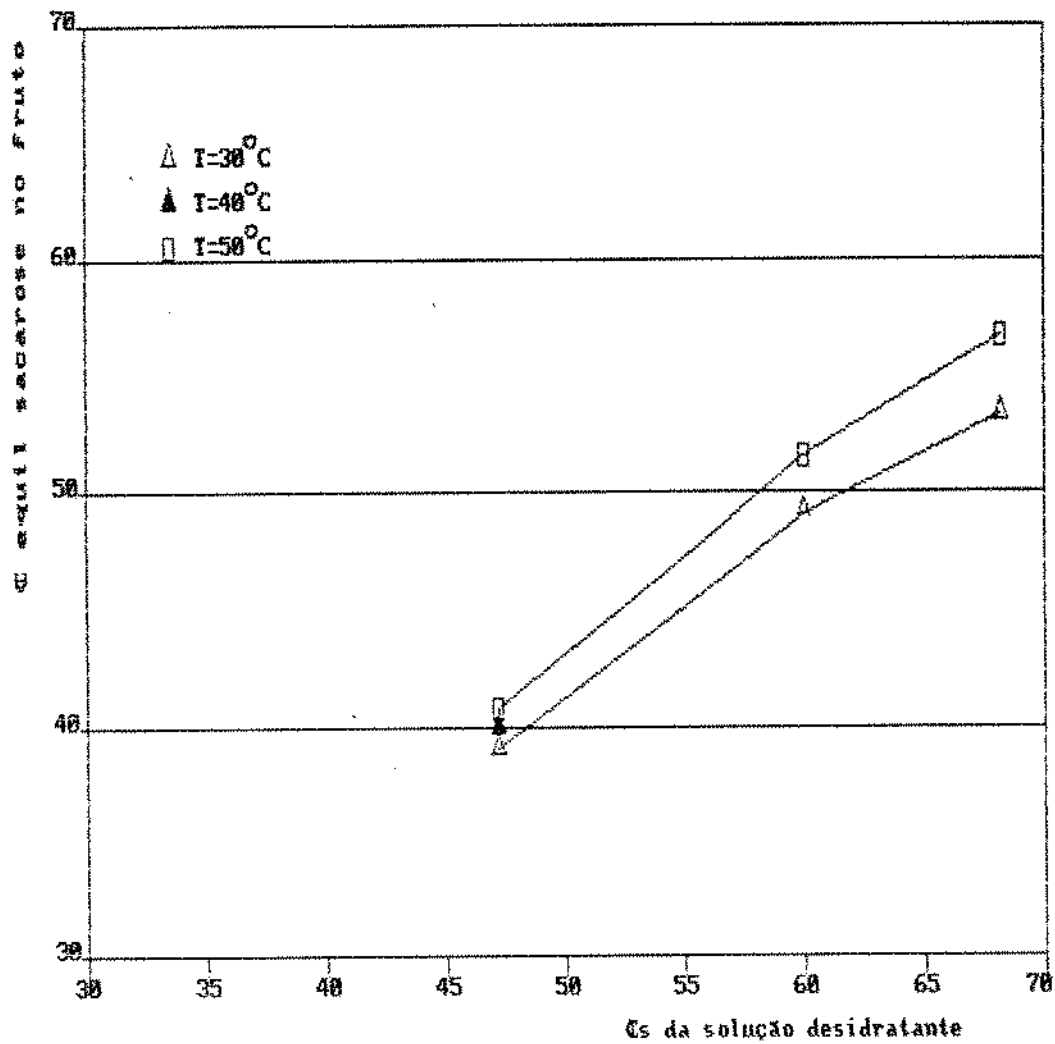


Figura 8

Concentração de equilíbrio de sacarose no fruto em função da concentração de sacarose nas soluções desidratantes compostas de água-sacarose.

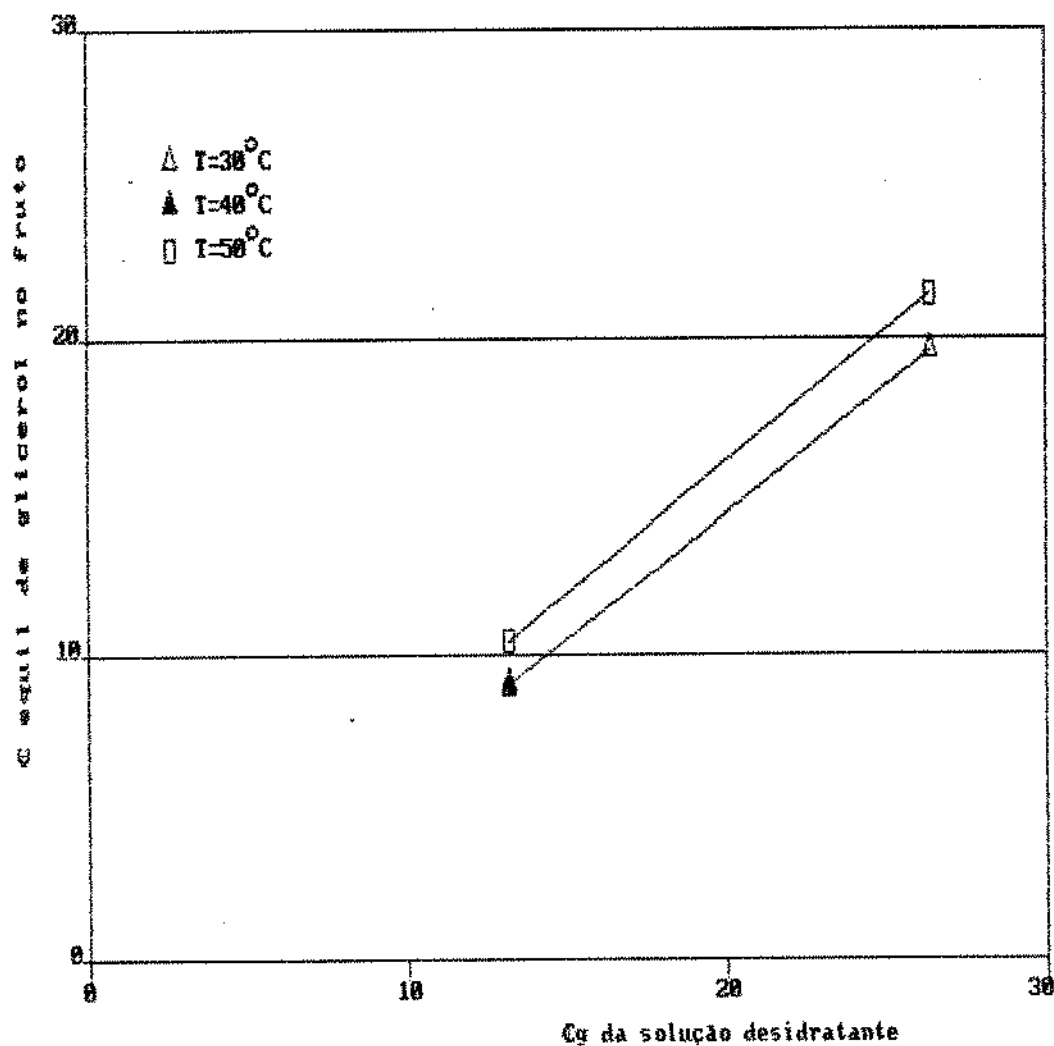


Figura 9

Concentração de equilíbrio de glicerol no fruto em função da concentração de glicerol nas soluções desidratantes compostas de água-sacarose-glicerol.

3.3. CINÉTICA DE DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA

Na condução dos ensaios, analisou-se a influência de dois fatores: concentração da solução e temperatura. Os ensaios em soluções aquosas de sacarose foram realizados em três níveis de concentração: 47,16%, 60,00% e 68,18%⁽¹⁾ de sacarose com respeito à solução. Da mesma forma, na presença de glicerol, os ensaios foram realizados nos níveis de concentração de 13,21% e 26,42% de glicerol, sendo que a concentração de sacarose é mantida constante, em 47,16% sobre a solução. Utiliza-se também três níveis de temperatura: 30°C, 40°C e 50°C.

As amostras de fruto são retiradas aos 30, 60, 120, 240 e 360 minutos de processamento.

Segue-se abaixo, na Tabela 2, a identificação das condições de cada ensaio.

T(°C) \	C _s (%)	72,04	70,02	68,18	60,00	47,16	47,16	47,16
	C _g (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,21	26,42
30				3	5	7	10	13
40			2			8	11	
50		1		4	6	9	12	14

Tabela 2
Numeração dos ensaios.

(1) Dois experimentos foram realizados em concentrações bastante próximas de 68,18%, sendo úteis no estudo em questão.

Os resultados obtidos para os diversos ensaios com a discussão dos erros experimentais das medidas podem ser encontrados no APÊNDICE 3.

Selecionou-se o ensaio número 11 para apresentar todas as medidas experimentais levantadas em função do tempo, bem como a forma de cálculo .

Este ensaio foi realizado em solução desidratante aquosa de sacarose ($C_s=47,16\%$) e glicerol ($C_g=13,21\%$), e conduzido à temperatura de 40°C . Representa-se por C_s a porcentagem de massa de sacarose sobre a massa total de solução desidratante, e por C_g a porcentagem de glicerol sobre a mesma massa de solução.

As frações mássicas (w) são calculadas como sendo a massa do componente sobre a massa total do fruto no instante t . A Figura 10 apresenta a fração mássica dos componentes determinados analiticamente ao longo do processo, em função do tempo (t): água, sacarose, açúcares redutores, sólidos totais e glicerol.

Os percentuais desses componentes para os demais ensaios podem ser encontrados no APÊNDICE 3.

O comportamento geral de variação desses teores é reproduzido em todos os ensaios. Nos primeiros trinta minutos observa-se que a variação do teor de sacarose é acelerada, para a seguir apresentar-se relativamente constante, e em alguns casos, tendendo a se estabilizar. Os teores iniciais estão por volta de 10%, e chegam, ao fim de seis horas de processo, em teores entre 20 e 40% de sacarose.

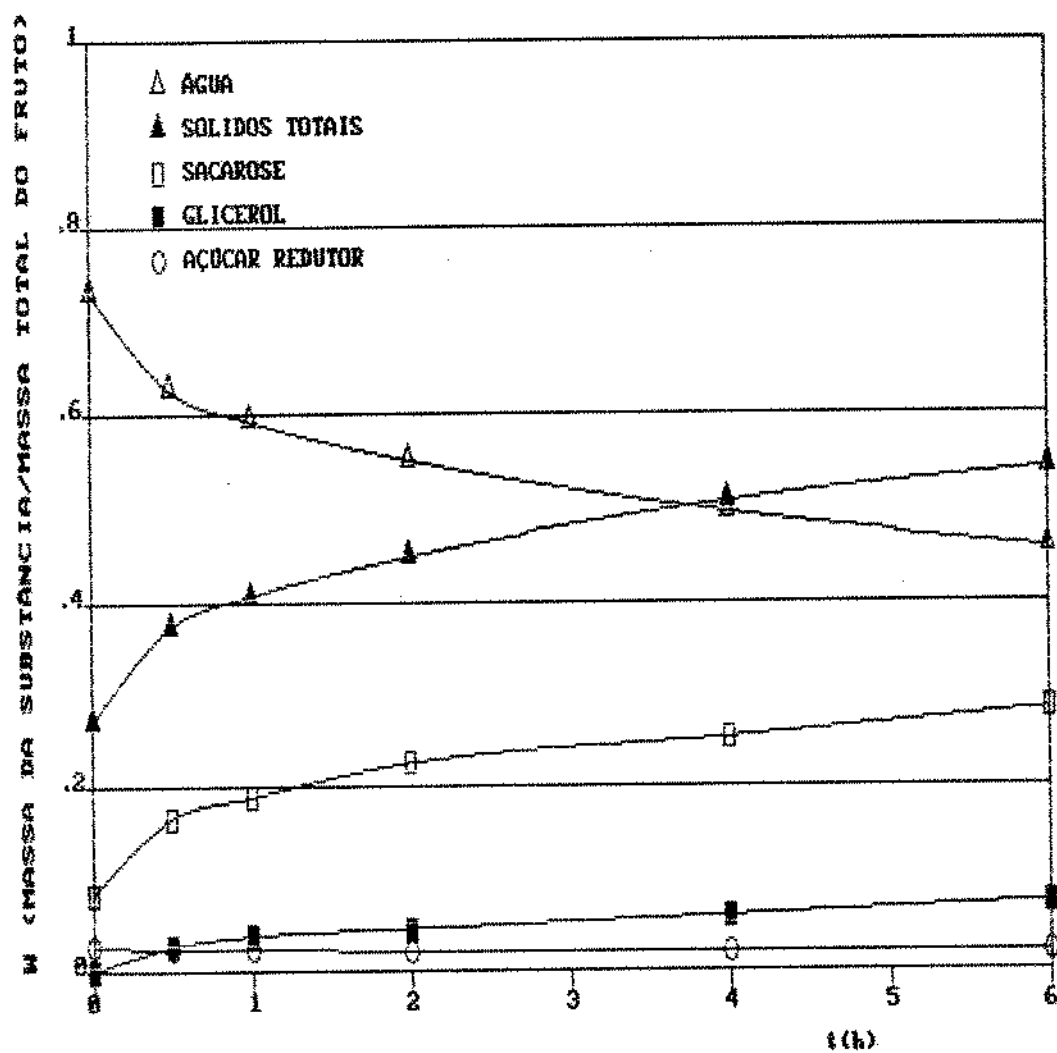


Figura 10
 Fração mássica dos componentes em função do tempo,
 base massa total.
 Ensaio 11 ($C_s=47,16\%$, $C_g=13,21\%$, $T=40^\circ\text{C}$).

O mesmo comportamento de taxas aceleradas no início do processo se repete para o componente glicerol, porém, não tão aceleradas quanto para sacarose. O glicerol chega, ao fim de seis horas de processo, em teores que variam de 5 a 16%.

Os açúcares redutores variam muito pouco, na faixa de 1 a 5%, apresentando, na maioria das vezes, um leve decréscimo.

As curvas de teores de sólidos totais refletem essencialmente a variação do teor de sacarose, mais a variação do glicerol, quando presente, já que os açúcares redutores pouco variam. Esse comportamento era esperado, na medida em que os açúcares redutores pouco influenciam, e que também outros sólidos solúveis são pouco significativos.

A Figura 11 apresenta a variação de massa dos mesmos componentes, calculada da seguinte forma:

$$\frac{\text{massa do componente no instante } t \quad - \quad \text{massa do componente em } t=0}{\text{massa total do fruto em } t=0}$$

As variações para os demais ensaios podem ser encontradas no APÊNDICE 4.

As curvas apresentadas nessa figura refletem o comportamento mais geral da água, sacarose, glicerol e açúcares redutores. Analisando-se as outras experiências (APÊNDICE 4), pode-se observar que os pontos, em alguns ensaios, são um tanto dispersos. Deve-se recordar que para tal determinação, necessita-se da massa inicial e final de

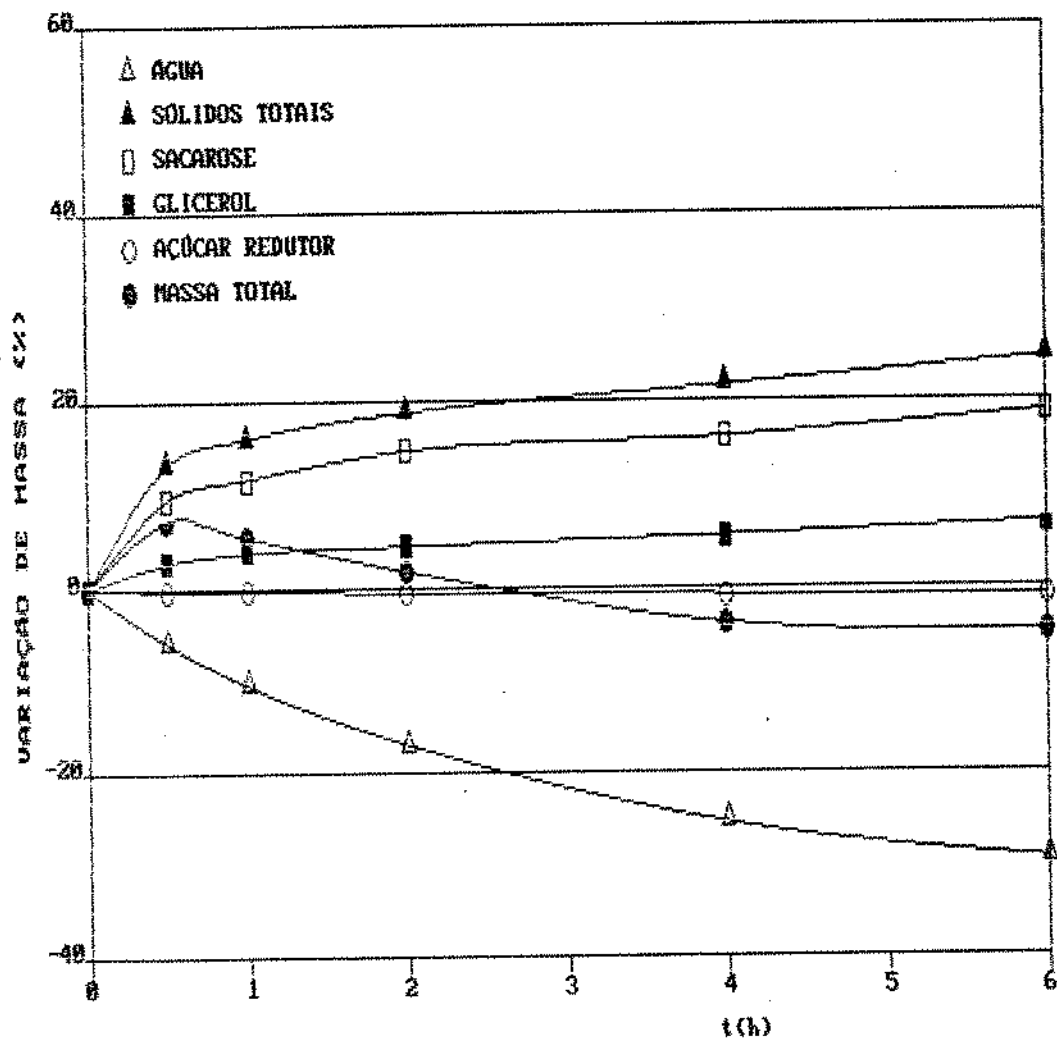


Figura 11

Variação da massa dos componentes entre o instante inicial $t=0$ e o instante t , em porcentagem sobre a massa inicial do fruto.

Ensaio 11 ($C_s=47,16\%$, $C_g=13,21\%$, $T=40^\circ\text{C}$).

cada amostra, o que pode conduzir a erros mais grosseiros.

Em seis horas de processo observa-se que a massa de água decresce no mínimo 20% de seu valor inicial, e no máximo 50%. Já os sólidos totais aumentam no mínimo 13%, e no máximo 33%. A variação de massa da sacarose é praticamente idêntica à variação dos sólidos totais nos ensaios em soluções desidratantes de água-sacarose, já que a variação dos açúcares redutores mostra-se pouco significativa. Nos ensaios com soluções desidratantes de água-sacarose-glicerol, cuja concentração de sacarose é constante em todas as combinações (47,16%), a massa de sacarose tem variação um pouco inferior àquela observada na desidratação em soluções de água-sacarose a 47,16%, p/p.

A variação do glicerol, em seis horas de processo, está entre 4 e 13%. E mais uma vez, porque os açúcares redutores variam muito pouco, a soma da variação da sacarose e do glicerol é praticamente a variação dos sólidos totais.

A variação de massa total apresentada na Figura 11, referente ao ensaio número 11, representa o comportamento de aproximadamente 50% das experiências. Observa-se que há aumento de massa no início do processo, para decrescer ao longo do mesmo, não ocasionando variações consideráveis. Os outros 50% dos ensaios apresentam redução de massa, alguns decrescendo em até 30% de sua massa inicial. Deve ser destacado que em nosso trabalho a entrada de soluto no fruto foi bastante significativa. Isso parece estar relacionado com

a redução da seletividade da membrana, devido ao efeito do vapor durante o branqueamento. Quando os solutos superaram a saída de água, observou-se ganho de massa.

Ao desejar-se comparar a velocidade com que o teor de um componente se aproxima de seu teor de equilíbrio, faz-se necessário plotar os adimensionais de fração mássica contra o tempo. A Figura 12 é apresentada em termos de fração mássica residual, através do adimensional

$$(w - w_{eq}) / (w_0 - w_{eq})$$

plotado contra o tempo onde o subscrito eq significa equilíbrio, e o subscrito 0 significa o instante zero. A base de cálculo das frações mássicas é a massa total do fruto no instante considerado.

O gráfico representa o comportamento mais geral dos constituintes estudados. A concentração dos açúcares redutores, em seis horas de processo, mostra-se muito distante do equilíbrio. Por outro lado, a concentração de equilíbrio determinada para tal componente, depois de dez dias de equilibração, foi nula. Se existe uma forte interação entre os açúcares redutores e outras substâncias da matriz sólida, é estranho que a concentração de equilíbrio dos mesmos seja nula. Existe a possibilidade desses açúcares terem servido de substrato para o crescimento de microorganismos durante o período de equilibração. No entanto, a presença de sorbato deveria descartar a possibilidade de desenvolvimento de fungos e leveduras, assim como as soluções mais concentradas não possibilitariam desenvolvimento de bactérias.

A desidratação do fruto em soluções mais diluídas poderia ocasionar proliferação destas últimas, dado o alto nível de a_v . Porém, não foram detectados açúcares redutores em qualquer das amostras, independente da concentração. A resposta pode estar na sensibilidade do método analítico a baixas concentrações, que não foi determinada. Porém, o que mais surpreende é a reduzida variação de açúcares redutores ao longo do tempo de desidratação. Em alguns casos o teor desses açúcares aumentou, consequência da grande redução de massa do fruto (vide APÊNDICE 3 e APÊNDICE 4). Os açúcares redutores apresentam coeficiente difusivo ligeiramente superior ao da sacarose, em soluções puras (Chandrasekaran & King, 1972). Pensando-se na estrutura puramente física da matriz sólida (porosidade e tortuosidade), esse fato não justificaria a diferença tão grande observada entre sacarose e açúcares redutores.

Os componentes que mais se aproximam do equilíbrio são a água e o glicerol, seguidos pela sacarose. As curvas dos resíduos podem ser expressas por uma variação logarítmica com o tempo.

A Figura 13 é semelhante à anterior. Porém, a base de cálculo dos teores é a solução interna ao fruto, e o adimensional é representado como

$$(w^* - w_{eq}^*) / (w_o^* - w_{eq}^*),$$

onde o índice superior * representa base solução, como definido no item 3.2. Um comportamento geral observado é o de redução da taxa de variação do resíduo de água, bem como um

incremento nas taxas de variação da sacarose e de glicerol, quando se muda da base massa total para a base solução.

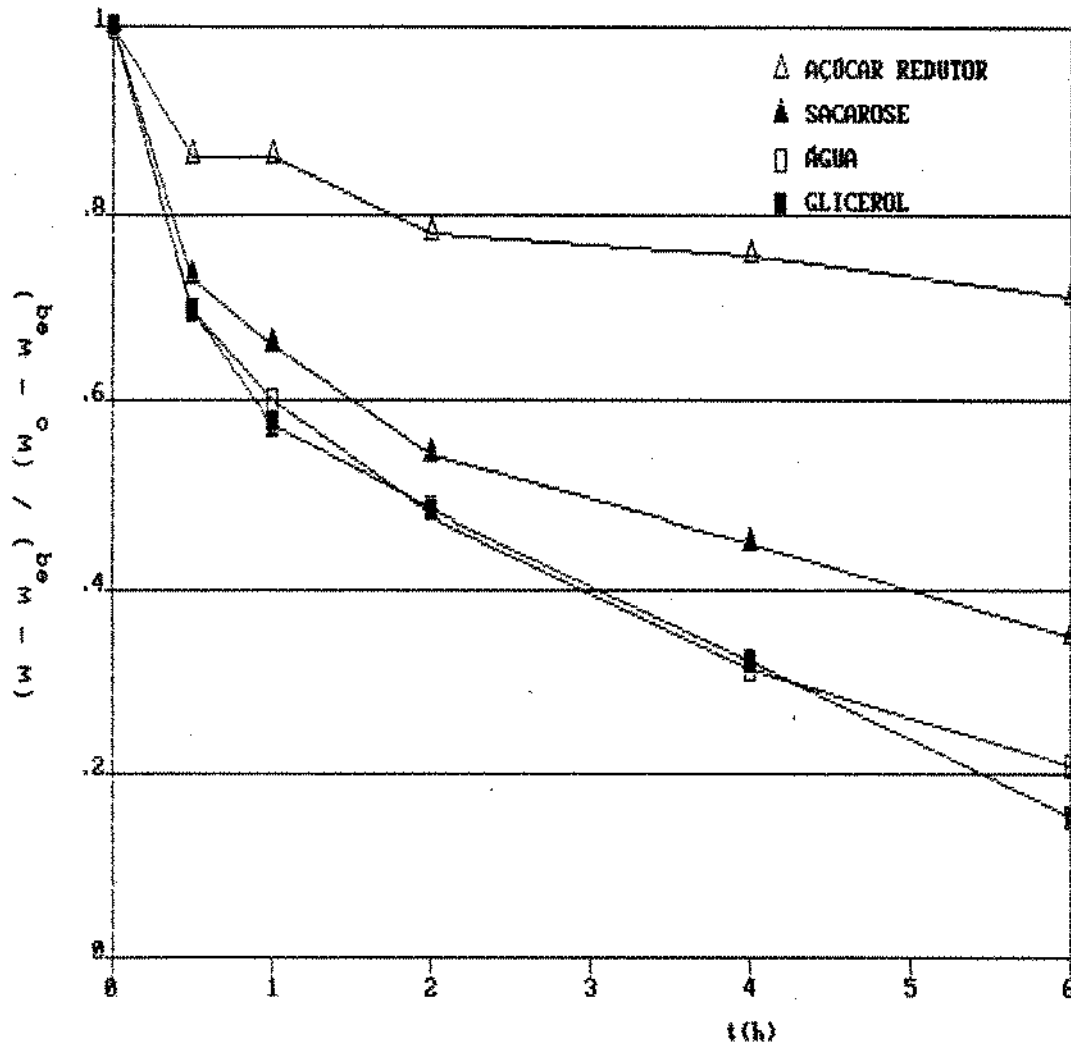


Figura 12

Fração mássica residual em função do tempo, base massa total.
 Ensaio 11 ($C_s=47,16\%$, $C_g=13,21\%$, $T=40^\circ\text{C}$).

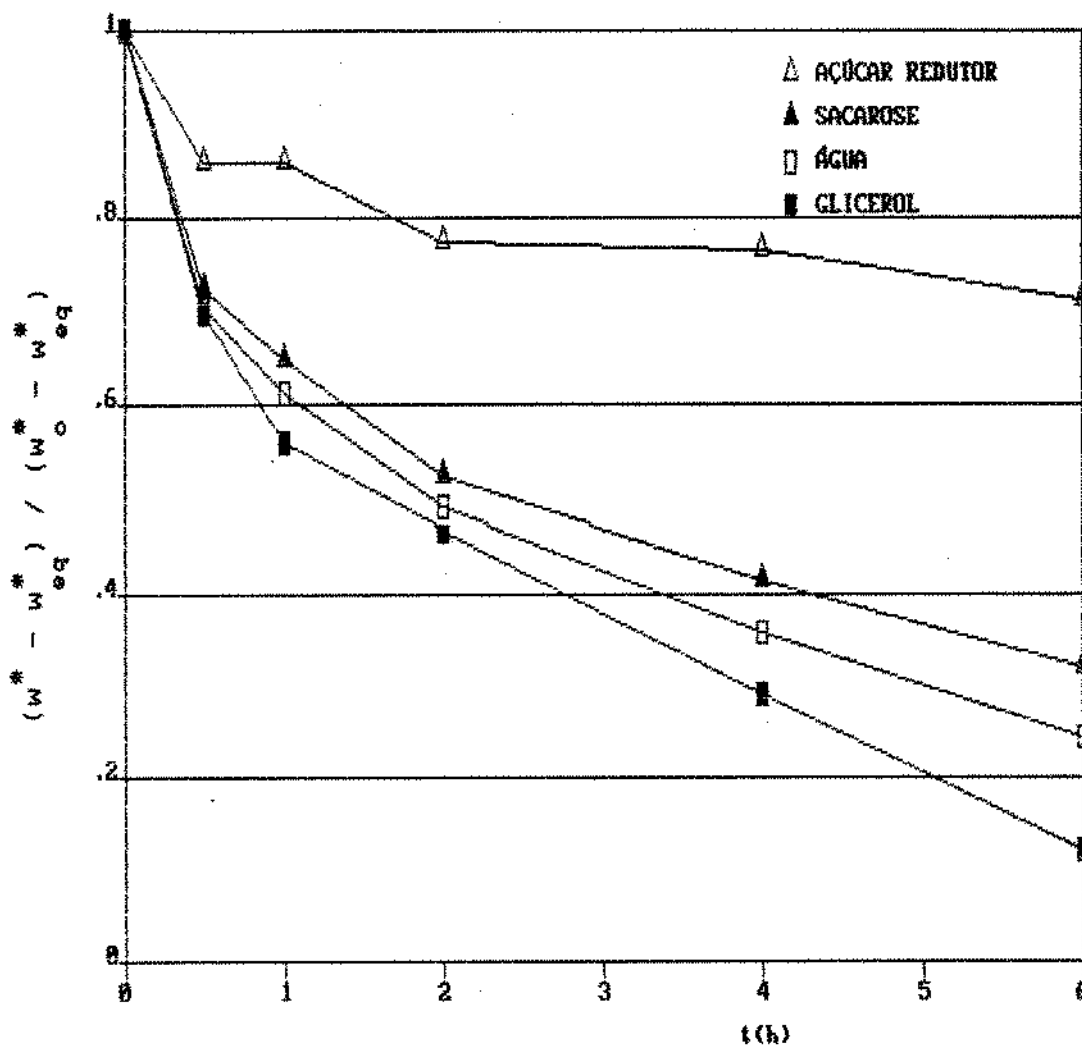


Figura 13

Fração mássica residual em função do tempo, base solução.
 Ensaio 11 ($C_s=47,16\%$, $C_g=13,21\%$, $T=40^\circ\text{C}$).

3.3.1. INFLUENCIA DA CONCENTRAÇÃO E DA TEMPERATURA DA SOLUÇÃO DESIDRATANTE

Na Figura 14 plota-se a fração mássica de água contra o tempo, para ensaios realizados a uma mesma concentração de sacarose ($C_s=47,16\%$), em diferentes temperaturas. A base de cálculo da fração é a massa total. Na realidade, tomar como base a massa total do fruto ou a solução interna para o cálculo das frações mássicas plotadas nos gráficos, não resulta em grandes diferenças. Há um deslocamento das curvas, claro, mas a ordem das mesmas não se altera.

Como esperado, as taxas de variação da fração mássica de água crescem com o aumento da temperatura.

Comportamento semelhante é observado com a sacarose, como pode ser visto na Figura 15, onde plota-se, para os mesmos ensaios da figura anterior, a fração mássica de sacarose contra o tempo (base massa total).

A Figura 16 apresenta as frações mássicas de água (base massa total) contra o tempo para ensaios realizados em soluções desidratantes de água - sacarose - glicerol, com $C_s=47,16\%$ e $C_g=13,21\%$. Constata-se mais uma vez que, quanto maior a temperatura, mais altas são as taxas de variação da fração mássica de água com o tempo. Tal fato também é reproduzido para a sacarose e para o glicerol.

Com respeito à influência da concentração da solução desidratante composta de água-sacarose, constata-se, como esperado, que quanto mais concentradas as soluções, maior a variação nas taxas de água e sacarose. Na Figura 17

plota-se o teor de água (base massa total) contra o tempo, para soluções desidratantes de água-sacarose a diversas concentrações, na temperatura de 30°C.

Para soluções desidratantes constituídas de água-sacarose-glicerol, com $C_{sac}=47,16\%$, quanto maior a concentração do glicerol, maior a elevação do teor deste componente no fruto, e maior é a redução no conteúdo de água. O teor de sacarose decresce ligeiramente com o glicerol. Porém, isso foi observado a 50°C. A 30 e 40°, as curvas de fração mássica plotadas contra o tempo praticamente não variam com a concentração de glicerol. Isso pode ser observado na Figura 18, onde plota-se todas as curvas dos teores de sacarose contra o tempo para $C_g=0\%$, $C_g=13,21\%$ e $C_g=26,42\%$, a 30°C e 40°C.

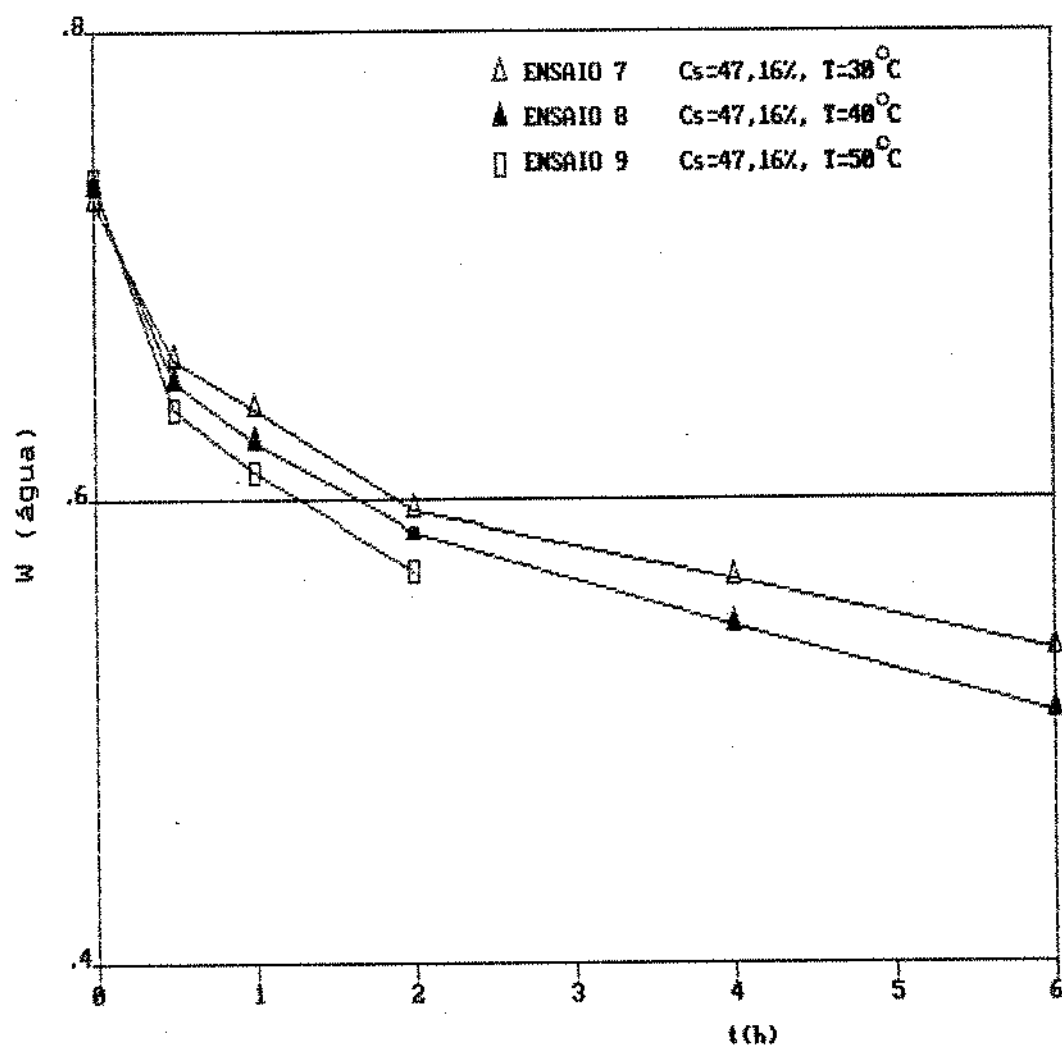


Figura 14
Influência da temperatura sobre a variação da fração mássica de água em base massa total, nos ensaios em soluções aquosas de sacarose a 47,16%.

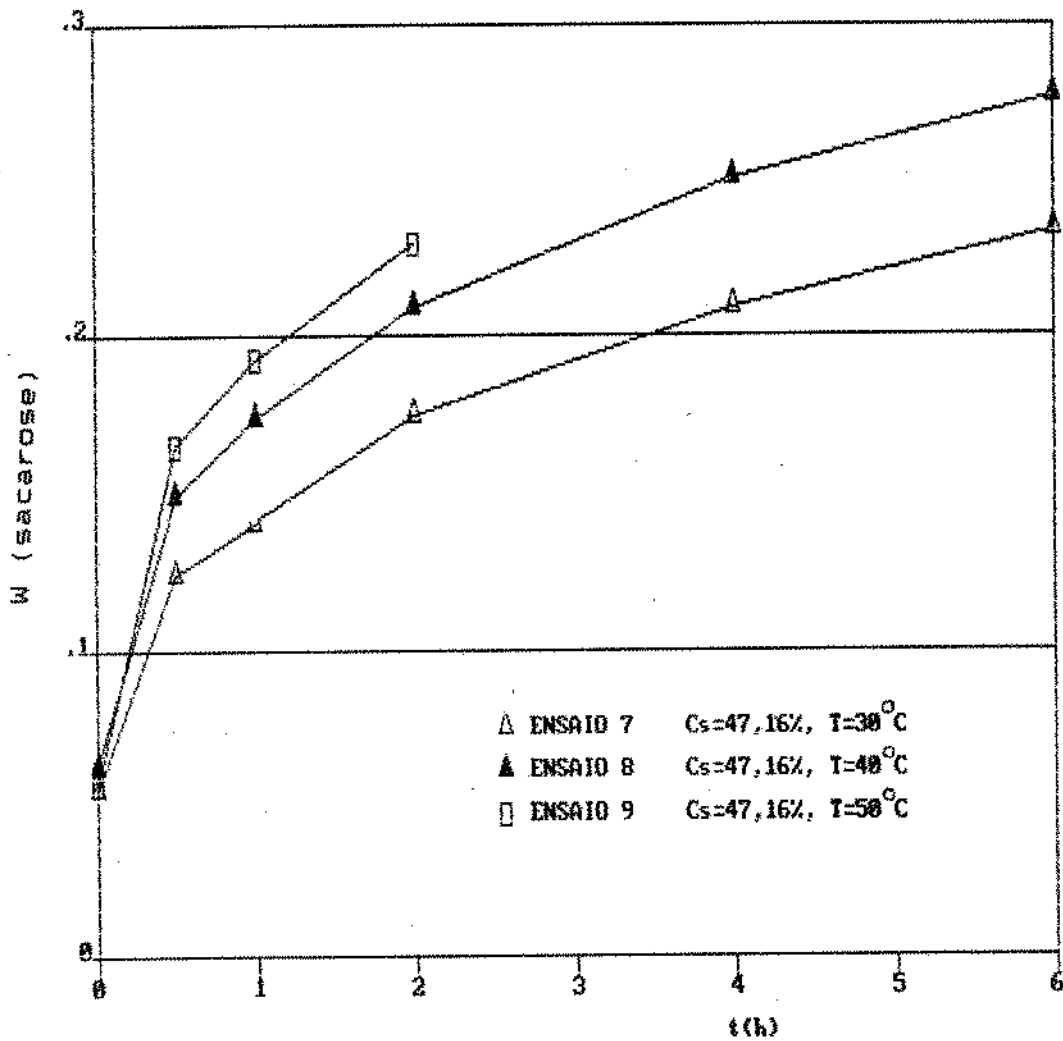


Figura 15

Influência da temperatura sobre a variação da fração mássica de sacarose em base massa total, nos ensaios em soluções aquosas de sacarose a 47,16%.

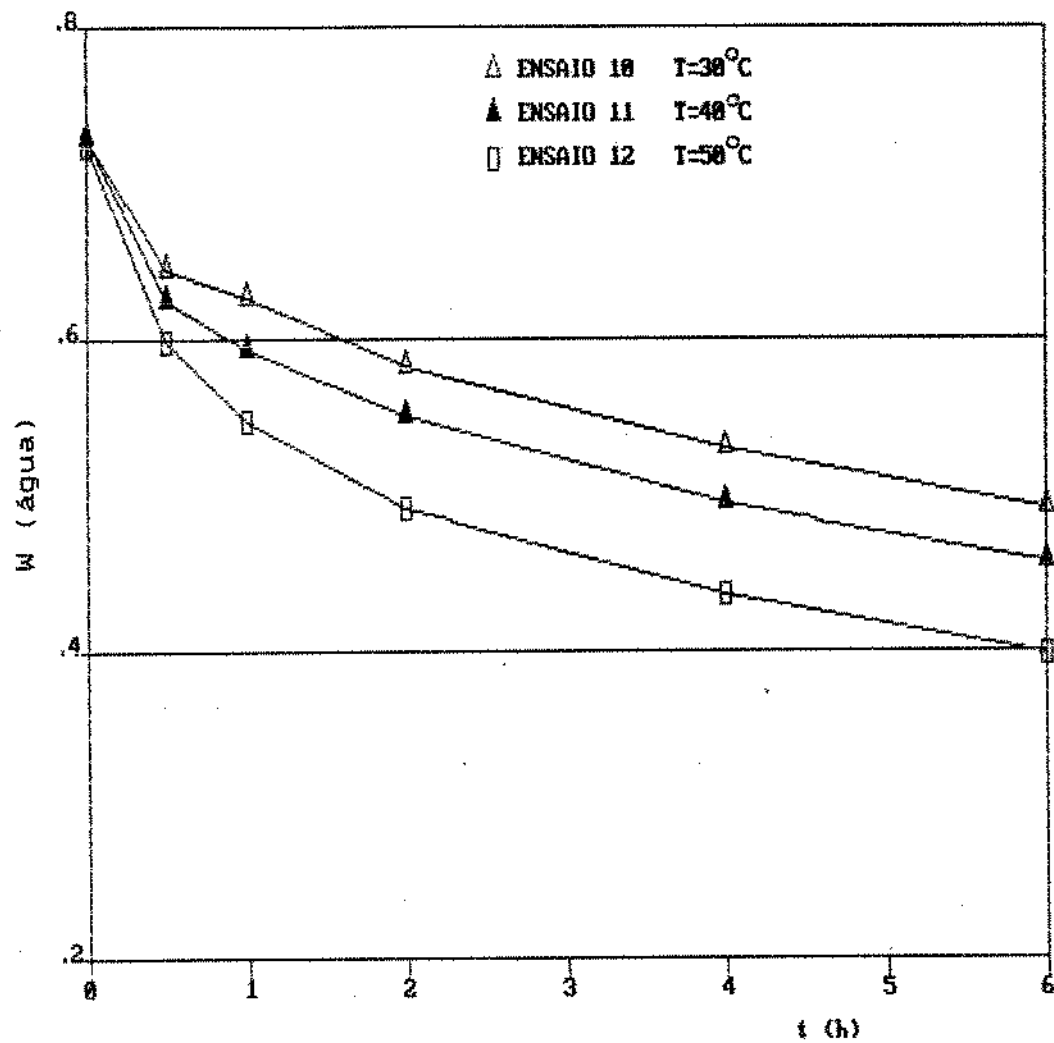


Figura 16

Influência da temperatura sobre a variação da fração mássica de água em base massa total, nos ensaios em soluções aquosas de sacarose e glicerol ($C_s=47,16\%$, $C_g=13,21\%$).

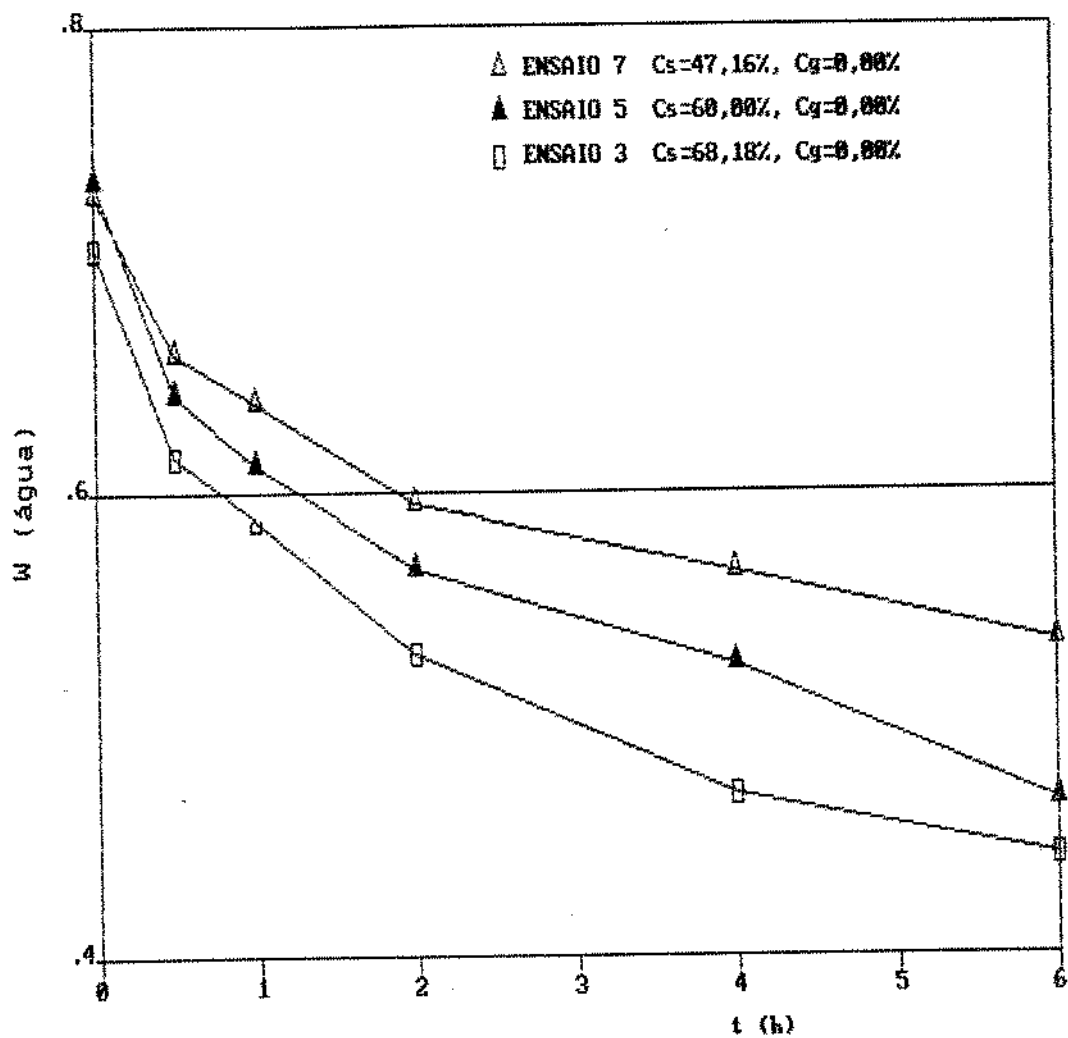


Figura 17

Influência da concentração das soluções desidratantes sobre a variação da fração mássica de água em base mássica total, nos ensaios conduzidos a 30°C.

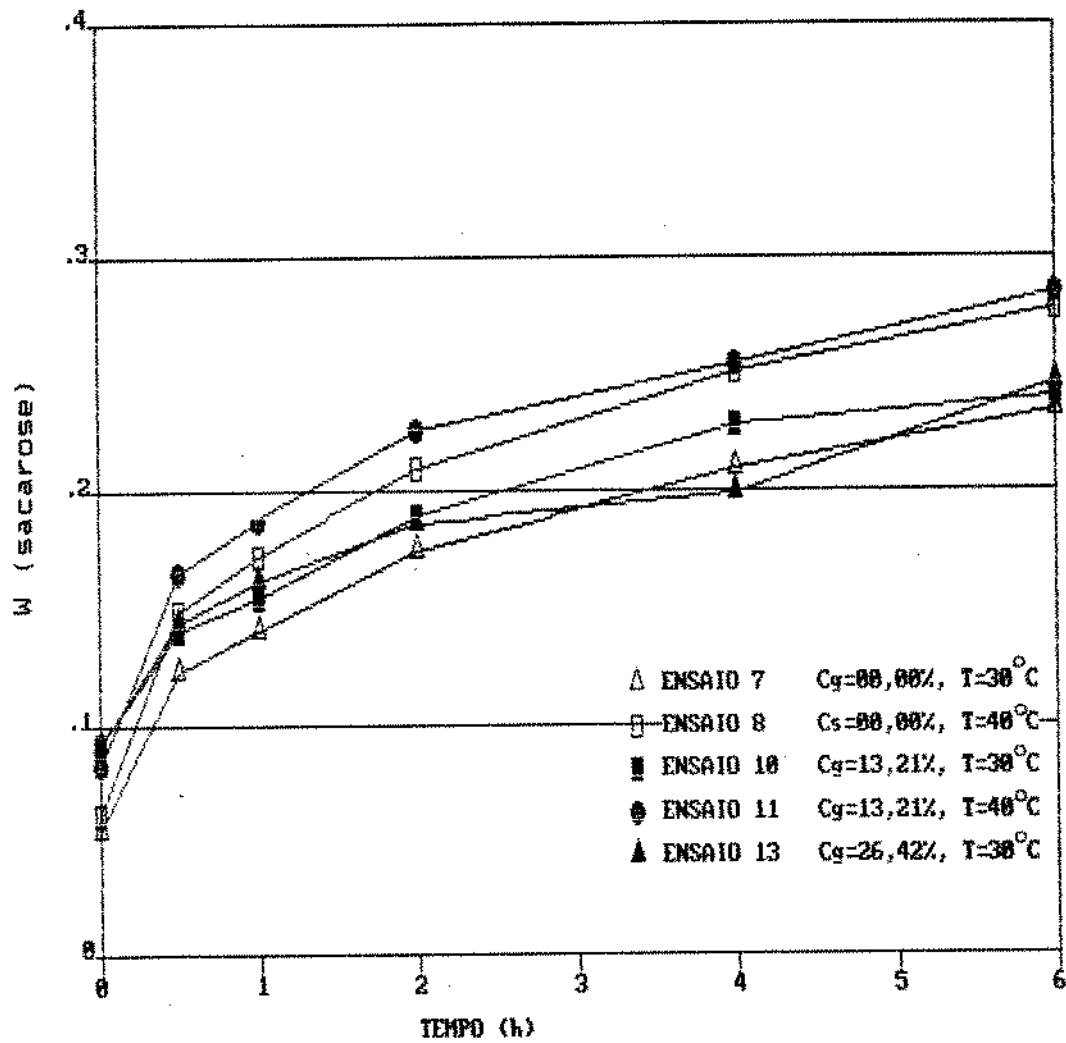


Figura 18

Influência da concentração das soluções desidratantes sobre a variação da fração mássica de sacarose em base massa total, nos ensaios conduzidos a 30°C e 40°C.

A seguir, analisa-se a velocidade com que os componentes se aproximam do seu teor de equilíbrio, através de gráficos de resíduos contra o tempo.

Na Figura 19, graficam-se os adimensionais da fração mássica de água (base massa total do fruto) em função do tempo, para uma mesma temperatura (50°C). Para os ensaios realizados em soluções desidratantes aquosas de sacarose, observa-se que as taxas de redução do resíduo de água crescem conforme a concentração de sacarose diminui. Já para os ensaios realizados em soluções desidratantes com teor igual de sacarose ($C_s=47,16\%$), com ou sem glicerol, observa-se incremento na taxa de redução do resíduo de água no ensaio número 12 ($C_g=13,21\%$), quando comparado ao ensaio número 9 ($C_g=0\%$), e decréscimo na taxa de redução do resíduo de água no ensaio número 14 ($C_g=26,42\%$), em relação ao ensaio número 9 ($C_g=0\%$).

Na Figura 20, repetem-se as curvas da figura anterior, porém muda-se a base de cálculo para as frações mássicas, passando-a para base solução embebida na fase sólida. Observa-se muito sutilmente que as taxas de variação dos resíduos sofrem ligeira redução quando comparadas àquelas em base massa total. Porém, o comportamento com relação à concentração da solução desidratante se mantém.

O número de ensaios realizado com glicerol é insuficiente para esclarecer a tendência dessas curvas em função da concentração desse composto na solução desidratante. A 30°C , em base massa total, o ensaio cuja

curva mais se aproxima do equilíbrio é aquele com $C_g=0\%$. Já os ensaios com $C_g=13,21\%$ e $26,42\%$ são muito semelhantes. Esse comportamento não está de acordo com o observado a 50°C . Porém, em base solução, a 30°C , os três ensaios são muito semelhantes. A 40°C , só se dispõe de ensaios a $C_g=0\%$ e $C_g=13,21\%$. Em base massa total, a curva mais distante do equilíbrio é a do ensaio com presença de glicerol, não estando de acordo, mais uma vez, com o observado a 50°C . E novamente, em base solução, as taxas de redução dos resíduos de água a 40°C são muito semelhantes, impossibilitando conclusões quanto às tendências.

A influência da temperatura sobre as taxas de variação do resíduo de água é bem pronunciada, e, como esperado, as taxas são maiores às mais altas temperaturas. A Figura 21 mostra os ensaios realizados em soluções desidratantes aquosas de sacarose a $47,16\%$, p/p.

Plota-se agora, em base massa total e em base solução, as curvas dos resíduos para sacarose (Figura 22 e Figura 23), a 50°C . Mais uma vez, observa-se que as taxas de variação dos mesmos crescem com a diluição da solução desidratante, quando se observa os ensaios em soluções aquosas de sacarose. Já em soluções desidratantes com presença de glicerol, as curvas de sacarose não parecem ser muito influenciadas pela concentração do mesmo, quando se plota as mesmas em base massa total. Porém, quando as curvas são plotadas em base solução, (Figura 23), observa-se alguma definição das taxas em função da concentração de glicerol, pouco pronunciada, mas com o mesmo comportamento observado

para a água.

A influência da temperatura sobre as taxas residuais de sacarose também reproduz o esperado.

Com respeito às bases de cálculo, em base solução observa-se um incremento nas taxas de variação dos resíduos de sacarose, quando comparados àqueles plotados em base massa total.

Procedimento semelhante é realizado para o resíduo da fração mássica de glicerol (Figura 24 e Figura 25). Em função do número reduzido de ensaios, plota-se as curvas de todos aqueles que envolvem tal componente. Fica bastante claro que a maiores temperaturas as taxas são maiores, e que as taxas de variação dos resíduos crescem com a redução da concentração de glicerol na solução desidratante. Além disso, apesar de sutil, observa-se um incremento das taxas em base solução, quando comparadas àquelas em base massa total.

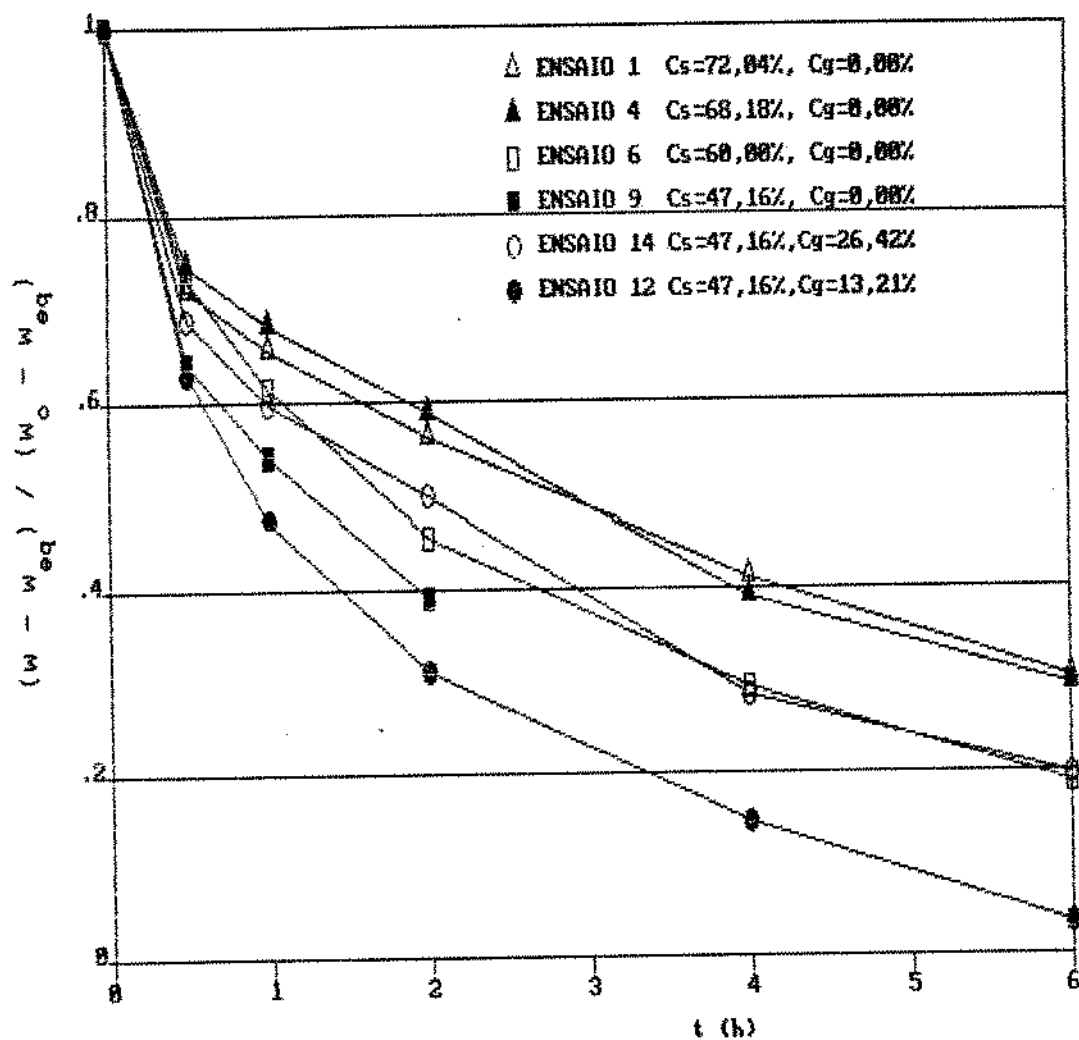


Figura 19

Influência da concentração das soluções desidratantes sobre a variação do resíduo de fração mássica de água com o tempo, a 50°C (base massa total).

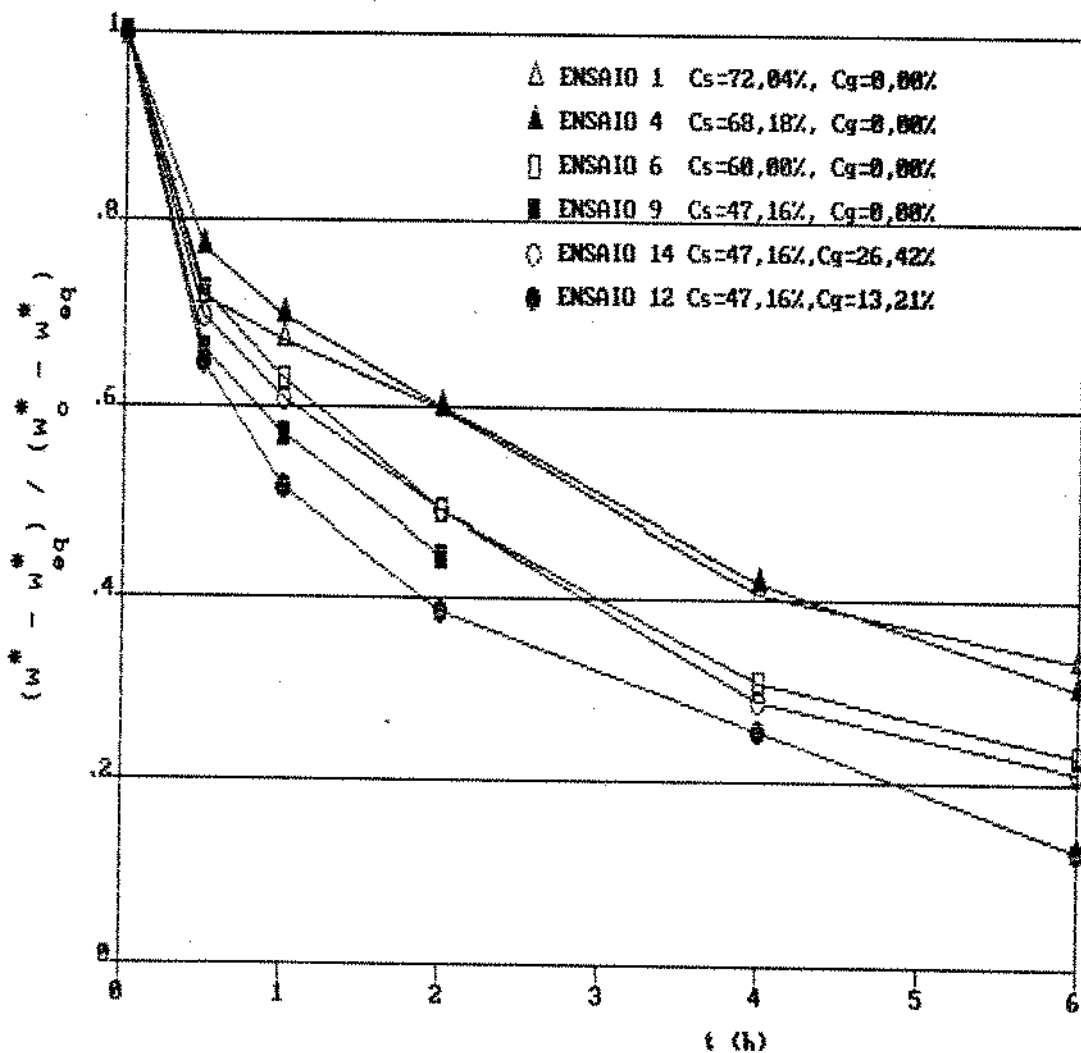


Figura 20
 Influência da concentração das soluções desidratantes sobre a variação do resíduo de fração mássica de água com o tempo, a 50°C (base solução).

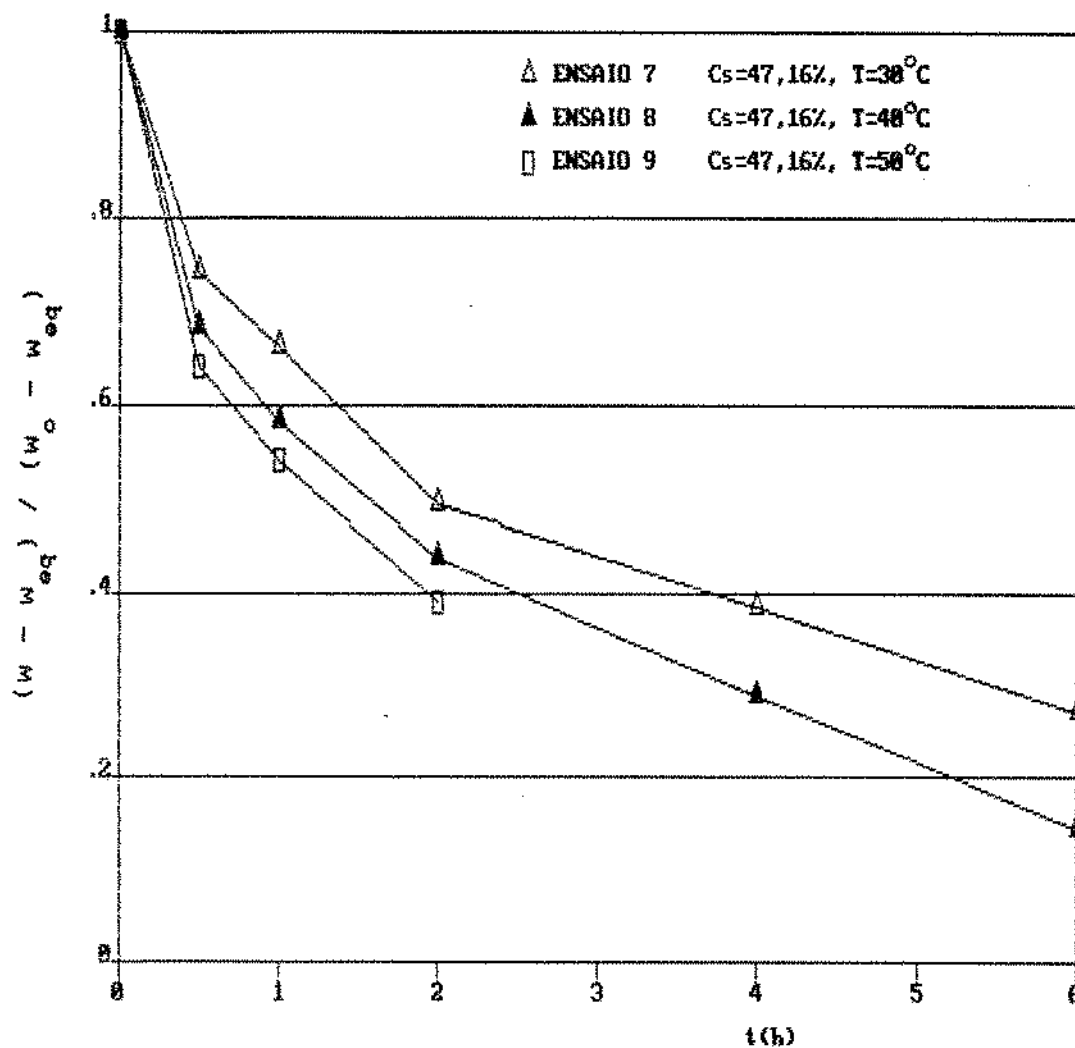


Figura 21

Influência da temperatura sobre a variação do resíduo de fração mássica de água com o tempo, em soluções desidratantes aquosas de sacarose a 47,16% (base massa total).

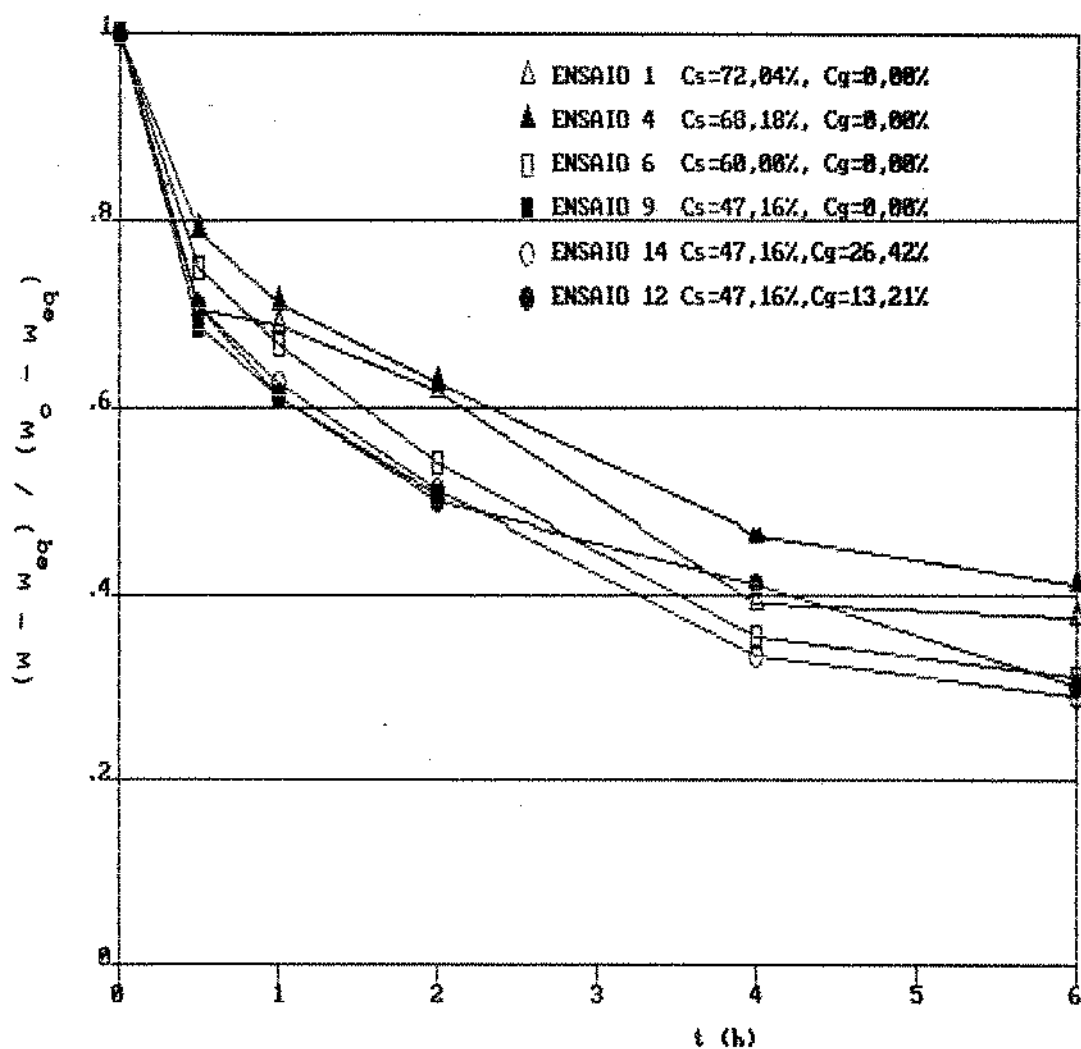


Figura 22

Influência da concentração das soluções desidratantes sobre a variação do resíduo de fração mássica da sacarose com o tempo, a 50°C (base massa total).

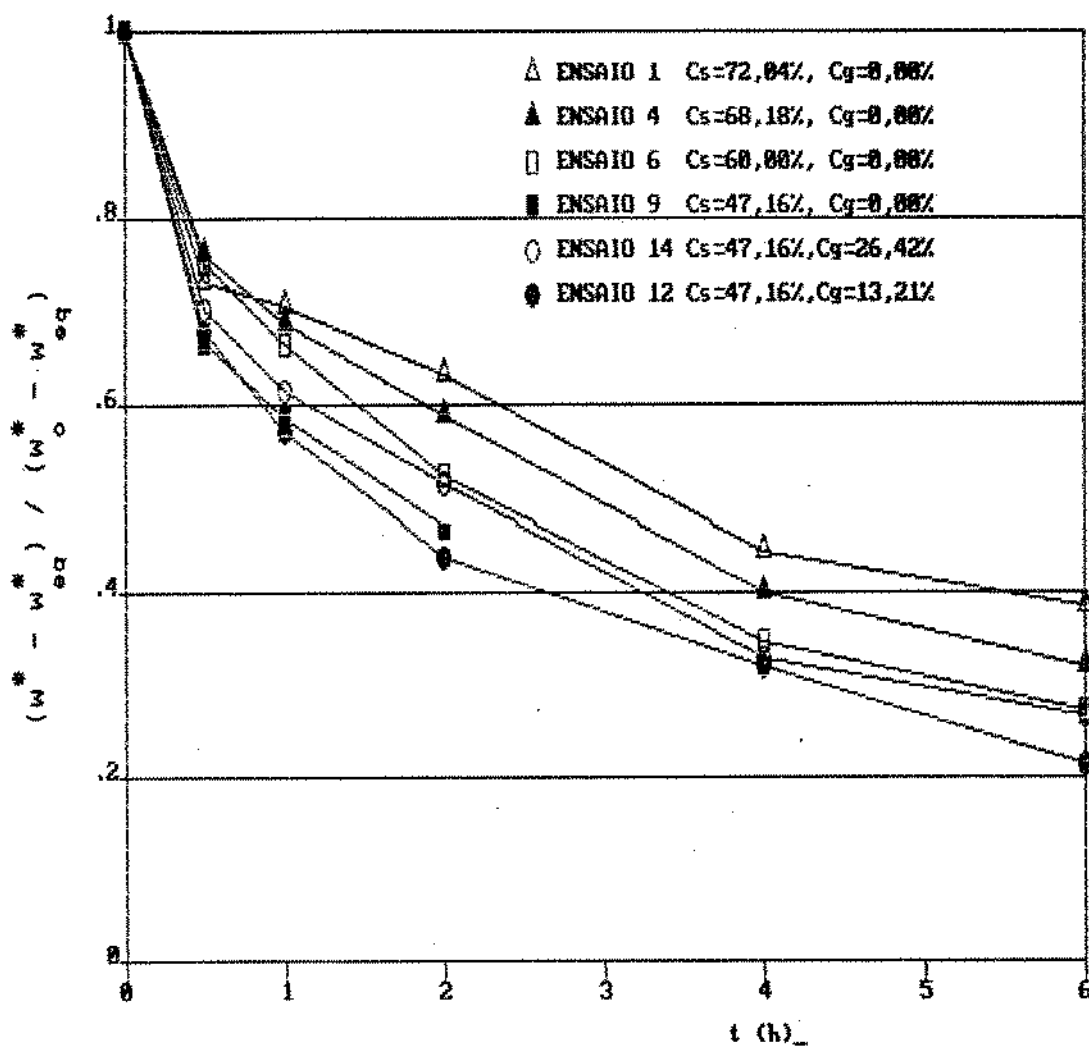


Figura 23

Influência da concentração das soluções desidratantes sobre a variação do resíduo de fração mássica da sacarose com o tempo, a 50°C (base solução).

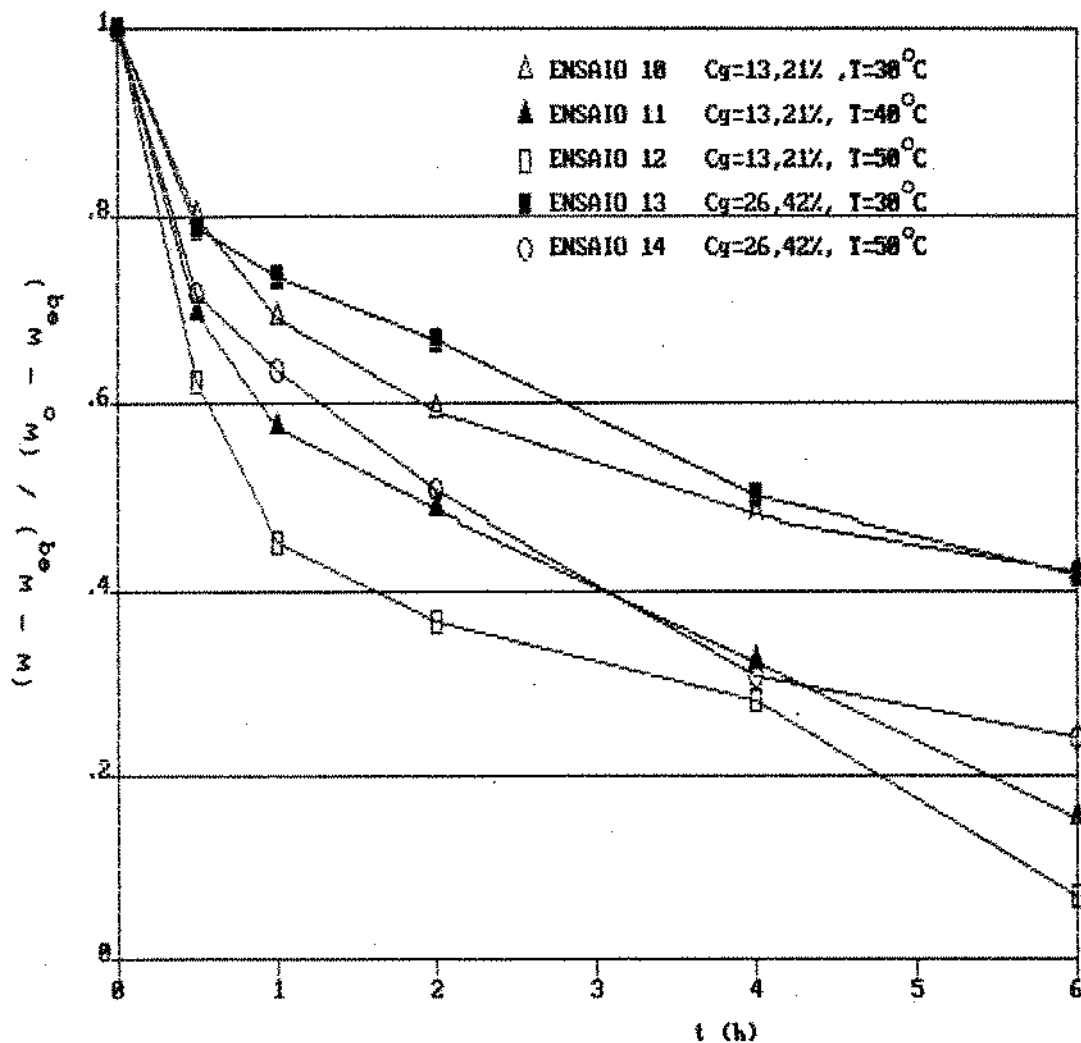


Figura 24

Influência da temperatura e da concentração de glicerol em soluções desidratantes com $C_s=47,16\%$, sobre a variação do resíduo de fração mássica de glicerol com o tempo (base massa total).

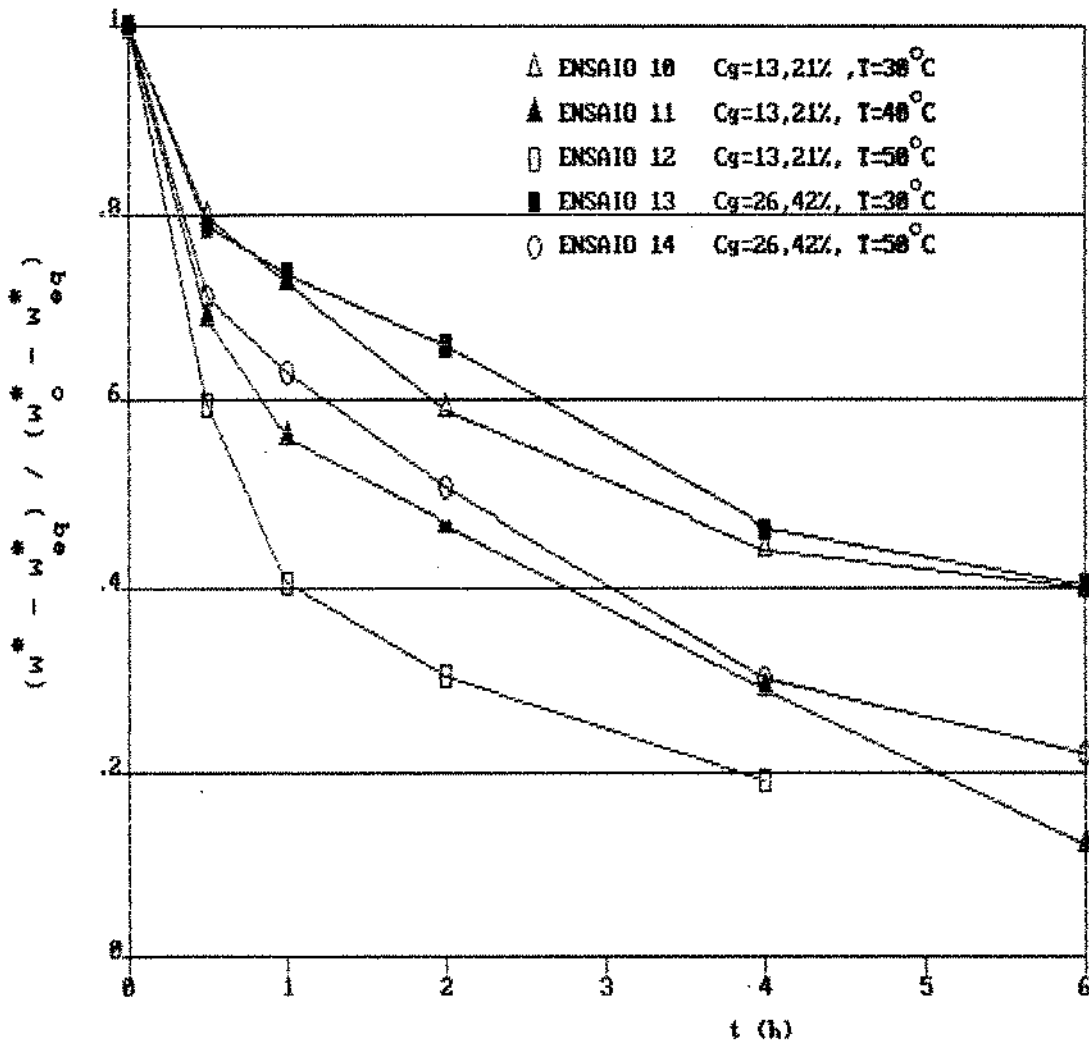


Figura 25

Influência da temperatura e da concentração de glicerol em soluções desidratantes com $C_e=47,16\%$, sobre a variação do resíduo de fração mássica de glicerol com o tempo (base solução).

4. EQUAÇÕES PARA A CINÉTICA DA DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA

A princípio, baseando-nos no trabalho de Hawkes & Flink (1978), item 1.3., ajustaram-se os dados segundo a equação

$$\frac{w - w_{eq}}{w_o - w_{eq}} = K t^{-1/2} + K' \quad (\text{eq. 5})$$

onde K e K' são constantes.

A medida de correlação entre um conjunto de valores de resíduos e de tempos foi o coeficiente de correlação produto-momento de Pearson (O'Mahony, 1968).

Numa segunda etapa, ajustou-se os dados a uma equação do tipo exponencial (eq. 6). Utilizou-se a mesma medida de correlação para os ensaios, e comparou-se com a primeira tentativa (eq. 5). O resultado apresentou uma ligeira vantagem para o ajuste segundo uma função exponencial. Esse motivo levou-nos a optar pelo modelo empírico representado pela eq. 6.

A etapa seguinte foi a utilização das soluções analíticas da Lei de Fick.

4.1. EQUAÇÃO EXPONENCIAL

Observando-se a variação das frações mássicas dos compostos estudados em função do tempo, constatou-se que a mesma poderia ser expressa logarithmicamente. Da mesma forma, ao graficar-se o adimensional $(w - w_{eq}) / (w_o - w_{eq})$ contra o tempo, as curvas obtidas também sugerem que se expresse a variação do adimensional logarithmicamente. Esse fato nos conduziu a uma equação do tipo

$$\frac{w - w_{eq}}{w_o - w_{eq}} = A e^{-Bt} \quad (\text{eq. 6})$$

onde A e B são constantes.

Fica evidenciada a semelhança desta equação com o primeiro elemento da série infinita da solução analítica da Segunda Lei de Fick, escrita em termos de concentração média do fruto. Dessa equação, determinou-se o coeficiente de transporte $B(h^{-1})$, um parâmetro que reflete a velocidade de difusão, que é uma forma útil de cálculo para projeto.

Esses coeficientes B foram determinados nas duas bases de cálculo de frações mássicas, base massa total e base solução interna ao fruto, e se encontram na Tabela 3 e Tabela 4, juntamente com as constantes A, e os coeficientes de correlação (r).

Tabela 3
Constantes A e B determinadas segundo a eq. 6, e
correspondentes coeficientes de correlação (r).
Base massa total.

AGUA

C_a (%)		72,04	70,02	68,18	60,00	47,16	47,16	47,16
C_g (%)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,21	26,16
30°C	A			0,7885	0,8120	0,7749	0,8147	0,8269
	-B			0,1002	0,1477	0,1777	0,1490	0,1403
	r			0,9313	0,9936	0,9913	0,9987	0,9947
40°C	A		0,7735			0,7798	0,7528	
	-B		0,1178			0,2737	0,2152	
	r		0,9954			0,9955	0,9990	
50°C	A	0,7713		0,8137	0,7877	0,7523	0,8461	0,7630
	-B	0,1557		0,1732	0,2435	0,3268	0,5049	0,2308
	r	0,9999		0,9981	0,9975	0,9999	0,9900	0,9972

SACAROSE

C_a (%)		72,04	70,02	68,18	60,00	47,16	47,16	47,16
C_g (%)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,21	26,16
30°C	A			0,8174	0,8134	0,8078	0,8443	0,8482
	-B			0,1160	0,0733	0,0960	0,0965	0,0847
	r			0,9983	0,9835	0,9908	0,9741	0,9729
40°C	A		0,7429			0,7793	0,7486	
	-B		0,1202			0,1466	0,1286	
	r		0,9705			0,9940	0,9904	
50°C	A	0,7611		0,8061	0,7769	0,7577	0,7194	0,7330
	-B	0,1302		0,1199	0,1661	0,2036	0,1458	0,1673
	r	0,9594		0,9855	0,9803	0,9984	0,9899	0,9812

GLICEROL

C_a (%)		47,16	47,16
C_g (%)		13,21	26,16
30°C	A	0,7849	0,8310
	-B	0,1119	0,1176
	r	0,9736	0,9960
40°C	A	0,7978	
	-B	0,2606	
	r	0,9887	
50°C	A	0,7574	0,7700
	-B	0,3578	0,2047
	r	0,9500	0,9920

Tabela 4
Constantes A e B determinadas segundo a eq. 6, e
correspondentes coeficientes de correlação (r).
Base solução

ÁGUA

C_s (%)		72,04	70,02	68,18	60,00	47,16	47,16	47,16
C_g (%)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,21	26,16
30°C	A			0,7903	0,8074	0,7956	0,8229	0,8480
	-B			0,1111	0,1082	0,1247	0,1284	0,1239
	r			0,9833	0,9935	0,9922	0,9914	0,9987
40°C	A		0,7629			0,7463	0,7460	
	-B		0,1176			0,1765	0,1874	
	r		0,9898			0,9979	0,9977	
50°C	A	0,7749		0,8102	0,7707	0,7494	0,7122	0,7598
	-B	0,1462		0,1612	0,2104	0,2620	0,2800	0,2212
	r	0,9932		0,9948	0,9942	0,9994	0,9942	0,9951

SACAROSE

C_s (%)		72,04	70,02	68,18	60,00	47,16	47,16	47,16
C_g (%)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,21	26,16
30°C	A			0,8299	0,8166	0,7971	0,8486	0,8455
	-B			0,1011	0,0976	0,1152	0,1067	0,0951
	r			0,9906	0,9928	0,9923	0,9850	0,9888
40°C	A		0,7659			0,7524	0,7443	
	-B		0,1083			0,1611	0,1442	
	r		0,9885			0,9963	0,9928	
50°C	A	0,7880		0,8245	0,7905	0,7470	0,7060	0,7398
	-B	0,1258		0,1360	0,1862	0,2333	0,2001	0,1799
	r	0,9874		0,9942	0,9903	0,9989	0,9940	0,9899

GLICEROL

C_s (%)		47,16	47,16
C_g (%)		13,21	26,16
30°C	A	0,8069	0,8328
	-B	0,1289	0,1272
	r	0,9719	0,9893
40°C	A	0,8177	
	-B	0,3000	
	r	0,9872	
50°C	A	0,6047	0,7793
	-B	0,2995	0,2174
	r	0,9721	0,9962

Constata-se que os coeficientes de sacarose são, de um modo geral, inferiores aos de água. Em base solução, isso se dá na totalidade dos casos, como ilustrado na Figura 26 e na Figura 27. Em base massa total, há duas exceções, que, no entanto, apresentam diferenças reduzidas. Os coeficientes de glicerol, em base massa total, são inferiores aos de água, enquanto que em base solução, mostram-se bastante semelhantes (Figura 27). Há uma exceção, o ensaio número 11 (40°C, 13,21% de glicerol), cujo coeficiente de glicerol resultou um tanto alto.

A mudança da base de cálculo, de massa total para solução interna ao fruto, mostra redução nos coeficientes de água, e incremento nos de sacarose e glicerol.

Um fato que chama bastante a atenção é a influência da temperatura sobre a dependência dos coeficientes com a concentração. A 30°C, os coeficientes pouco variam. A 40°C e a 50°C, as tendências já se mostram mais claras. Confirma-se o que foi mencionado ao se analisar graficamente os resultados (item 3.3.1), com respeito à dependência com a concentração. Os coeficientes (IB) crescem com a diluição das soluções desidratantes compostas de água-sacarose (Figura 26). Nas soluções compostas de água-sacarose-glicerol, os coeficientes de água não apresentam uma tendência clara, principalmente em base massa total. Em base solução nota-se um ligeiro aumento quando a solução desidratante apresenta 13,21% de glicerol, e queda em solução com 26,16% do mesmo, quando comparados aos

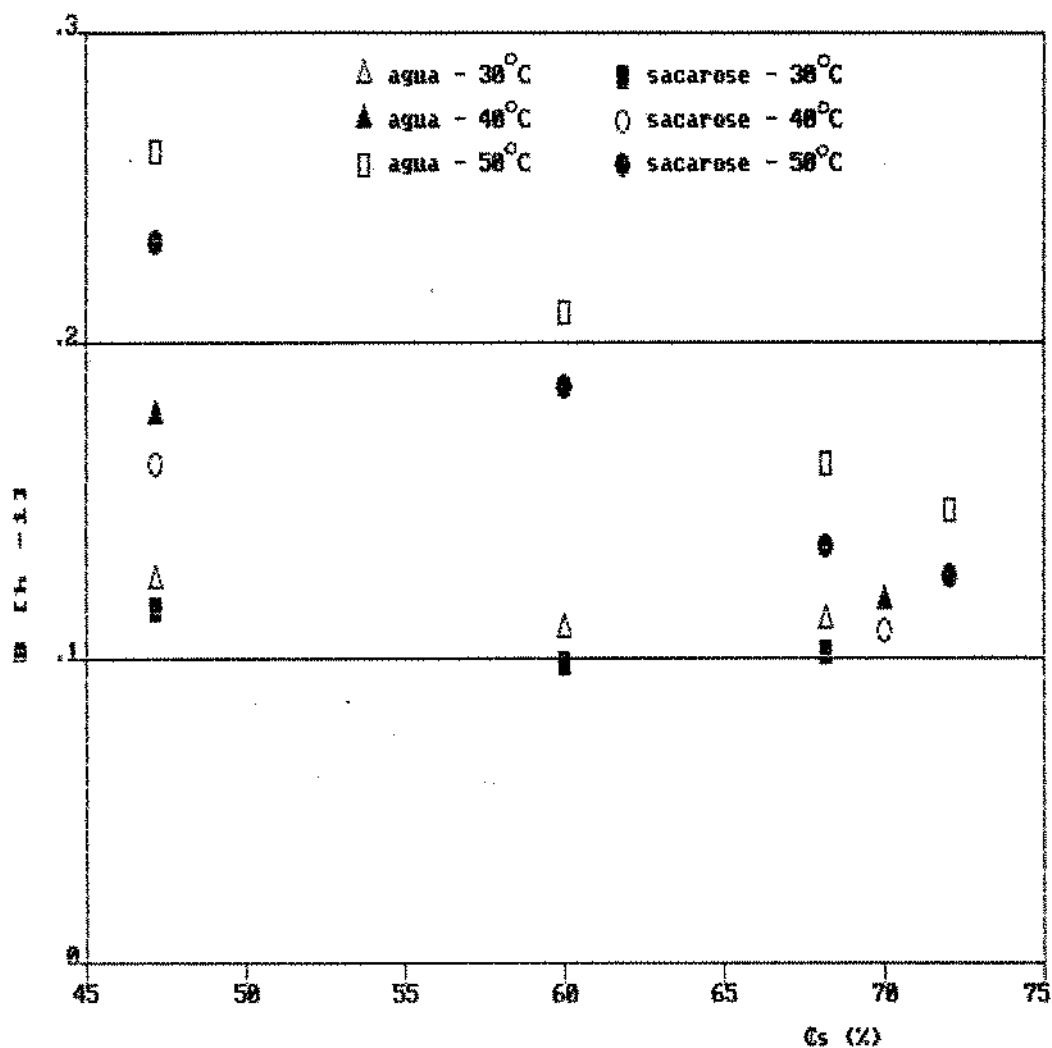


Figura 26

Influência da concentração de sacarose sobre os coeficientes B para água e sacarose determinados em soluções desidratantes aquosas de sacarose-água (base solução).

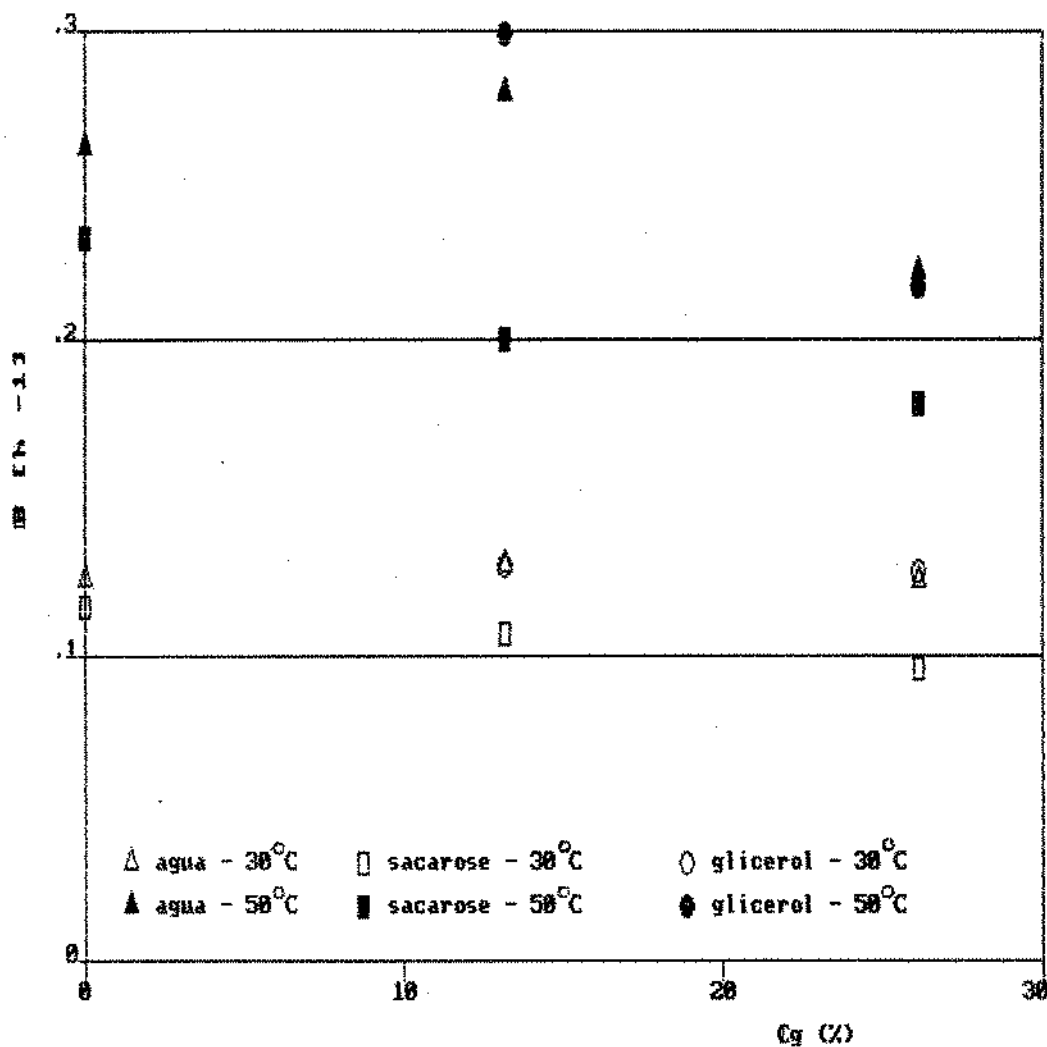


Figura 27

Influência da concentração de sacarose sobre os coeficientes B para água, sacarose e glicerol determinados em soluções desidratantes aquosas de água-sacarose-glicerol (base solução).

coeficientes determinados em soluções de água e sacarose a 47,16% (Figura 27). Isso pode estar relacionado com a interferência entre os fluxos.

Os coeficientes de sacarose apresentam uma tendência mais clara, de queda com a concentração de glicerol. Os coeficientes de glicerol também mostram redução com a concentração, a 50°C. A 30°C não variam, como pode se observar na Figura 27. Nos casos onde as tendências foram mais óbvias, foi possível a determinação de relação entre os coeficientes e a temperatura e concentração da solução desidratante, como será visto no próximo item (4.1.1.).

Observa-se que \bar{A} pouco varia de ensaio para ensaio, não demonstrando tendências de variação com a concentração e com a temperatura da solução desidratante. A média desses valores, para os ensaios calculados em base massa total, é de 0,7865, com desvio padrão igual a 0,0336, o que resulta num coeficiente de variância de 4,3%. A média de \bar{A} para os ensaios calculados em base solução é 0,7798, com desvio padrão igual a 0,0495, o que corresponde a um coeficiente de variância de 6,3%.

Um fato de interesse é que os valores da constante \bar{A} se aproximam bastante da constante do primeiro termo da solução analítica da equação de difusão de Fick integrada para placa plana (eq.14, item 4.2., adiante). Esta solução é uma série infinita, que converge rapidamente, sendo portanto comum a utilização do primeiro termo apenas. A referida constante \bar{A} , como pode ser visto na eq. 14, é $8/\pi^2 = 0,8106$.

Os coeficientes de correlação obtidos ao se ajustar os dados experimentais à eq. 6 dão um nível de significância de 1,0%, com duas exceções, o coeficiente para água, base massa total, do ensaio número 3 (5,0% de significância), e o coeficiente para glicerol, base massa total, do ensaio 12 (2% de significância).

Cabe destacar que, apesar do ajuste das funções apresentar bons coeficientes de correlação, o erro devido à constante A é incorporado na determinação de B.

A Figura 28 mostra o gráfico de $\ln \left[\frac{(w^* - w_{e,q}^*)}{(w_o^* - w_{e,q}^*)} \right]$ contra t (base solução), correspondente ao ensaio número 11, onde plota-se para água, sacarose e glicerol as equações obtidas e os pontos experimentais.

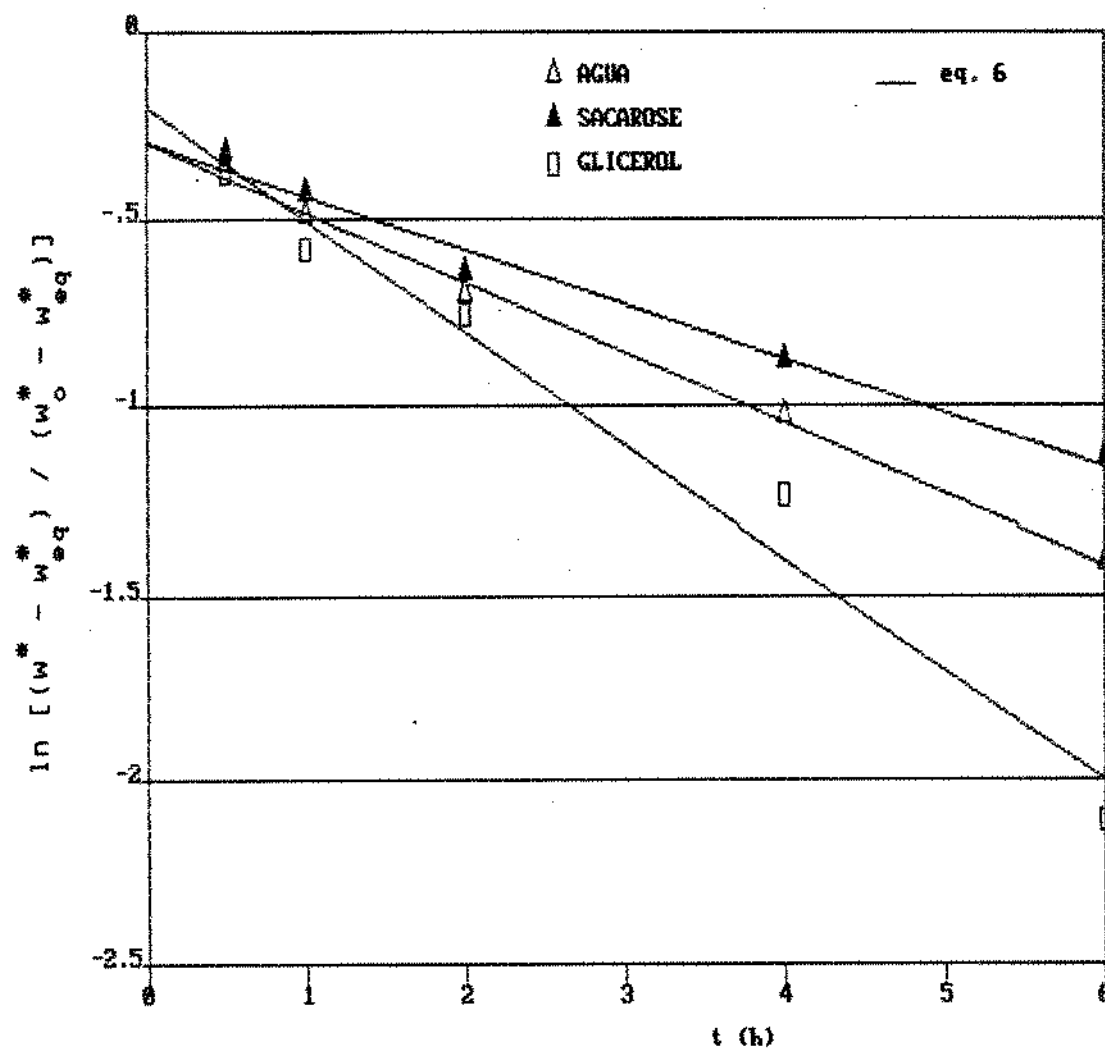


Figura 28

Comparação entre os dados experimentais e as curvas obtidas para a fração mássica residual como função do tempo segundo a eq.6 (base solução).

Ensaio número 11 ($C_e=47,16\%$, $C_g=13,21\%$, $T=40^\circ\text{C}$).

4.1.1. COEFICIENTES DE TRANSPORTE

Os modelos sugeridos para as correlações entre os coeficientes de transporte apresentados no item 4.1., com a temperatura e a concentração das soluções desidratantes, foram determinados através de sucessivas linearizações. Tomando-se uma das variáveis constante, buscou-se a variação da outra segundo uma função linearizável. A seguir, determinou-se a variação das constantes dessas funções com a primeira variável. Dessa forma foram propostos vários tipos de equações. De posse dos modelos, utilizou-se um programa para ajustar os resultados a tais equações não lineares. O programa, de nome comercial EUREKA, utiliza o método dos passos descendentes (Marquardt, 1959, citado por Daniel & Wood, 1980).

Tal procedimento foi conduzido nas duas bases de cálculo, massa total e solução. Nem todos os blocos de ensaios responderam bem aos ajustes.

Conseguiu-se determinar funções para o parâmetro de velocidade de difusão da água, para banana desidratada em soluções aquosas de sacarose, nas duas bases de cálculo.

Para os parâmetros de velocidade determinados para sacarose, estabeleceu-se duas expressões, uma para o processo em solução desidratante composta de água-sacarose, e outra para o processo em solução de água-sacarose-glicerol, ambas em base solução.

Calculou-se também, para estimar os desvios de cada ensaio, as raízes das médias dos quadrados dos resíduos (RMQR), definida por:

$$RMQR = \left\{ 1/(N-K-1) \sum (B_e - B_c)^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{eq. 7})$$

onde $(B_e - B_c)$ é o resíduo, a diferença entre o coeficiente experimental B_e e o calculado B_c ; N é o número de observações, ou resíduos; K é o número de variáveis independentes da equação ajustada; $(N-K-1)$ define os graus de liberdade (Daniel & Wood, 1980).

Para cada um dos casos apresentados, obteve-se duas relações. O critério de escolha foi segundo os menores desvios (RMQR). Excepcionalmente reportou-se duas expressões para um mesmo caso, cujos motivos são colocados mais adiante.

COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE ÁGUA - BASE MASSA TOTAL
SOLUÇÃO DESIDRATANTE AQUOSA DE SACAROSE

$$B = \left\{ [(14,5074 \cdot \ln C_s) - 66,9781] / T \right\} - (1,23 \cdot 10^{-2} \cdot C_s) + 1,1316$$

$$RMQR = 9,3 \cdot 10^{-9}$$

(eq. 8)

COEFICIENTE DE TRANSPORTE DA ÁGUA - BASE SOLUÇÃO
SOLUÇÃO DESIDRATANTE AQUOSA DE SACAROSE

$$B = -2,07 \cdot 10^{-4} \cdot C_s \cdot e^{(6,21 \cdot 10^{-2} \cdot T)} + 4,65 \cdot 10^{-2} \cdot e^{(4,66 \cdot 10^{-2} \cdot T)}$$

$$RMQR = 8,2 \cdot 10^{-9}$$

(eq. 9)

COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE SACAROSE - BASE SOLUÇÃO
SOLUÇÃO DESIDRATANTE AQUOSA DE SACAROSE

$$B = -2,25 \cdot 10^{-4} \cdot C_s \cdot e^{(5,90 \cdot 10^{-2} \cdot T)} + 4,74 \cdot 10^{-2} \cdot e^{(4,44 \cdot 10^{-2} \cdot T)}$$

$$RMQR = 7,3 \cdot 10^{-9}$$

(eq. 10)

COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE SACAROSE - BASE SOLUÇÃO
SOLUÇÃO DESIDRATANTE AQUOSA DE SACAROSE E GLICEROL

$$B = 3,11 \cdot 10^{-2} \cdot e^{(2,97 \cdot 10^{-2} \cdot T)} \cdot e^{[6,03 \cdot 10^{-3} \cdot C_a \cdot e^{(9,89 \cdot 10^{-3} \cdot T)}]} \quad (\text{eq.11.a})$$

$$RMQR = 1,9 \cdot 10^{-3}$$

$$B = 2,55 \cdot 10^{-4} \cdot C_a \cdot e^{(4,17 \cdot 10^{-2} \cdot T)} + 2,89 \cdot 10^{-2} \cdot e^{(2,89 \cdot 10^{-2} \cdot T)} \quad (\text{eq.11.b})$$

$$RMQR = 3,1 \cdot 10^{-3}$$

Constata-se a dependência linear de B com a concentração de sacarose C_a e a concentração de água C_a das soluções desidratantes, segundo a eq.9, a eq.10 e a eq.11.b. Justamente por ser esse comportamento mais geral, apresenta-se a eq.11.b, cujo desvio, mesmo sendo superior ao da eq.11.a, é baixo quando comparado à eq.8, eq.9 e eq.10.

Verifica-se que o número de relações obtidas entre os parâmetros de velocidade e a concentração e temperatura das soluções é maior para os casos em que o tratamento se deu em base solução. Isso sugere que os coeficientes determinados ficam mais independentes das condições iniciais quando os cálculos são conduzidos em base solução. Discussão mais detalhada será desenvolvida adiante, no item 4.4.

Cabe destacar que os desvios mostram que os erros no ajuste de tais equações são baixos, sendo que o maior erro observado não atinge 10% do menor valor obtido experimentalmente.

Plota-se a seguir, na Figura 29, os coeficientes de transporte de água, calculados em base solução, em função da concentração da solução desidratante aquosa de sacarose, e a correspondente equação teórica, através da eq.9.

Pode observar-se que a dependência do

coeficiente com a concentração de sacarose aumenta com a temperatura.

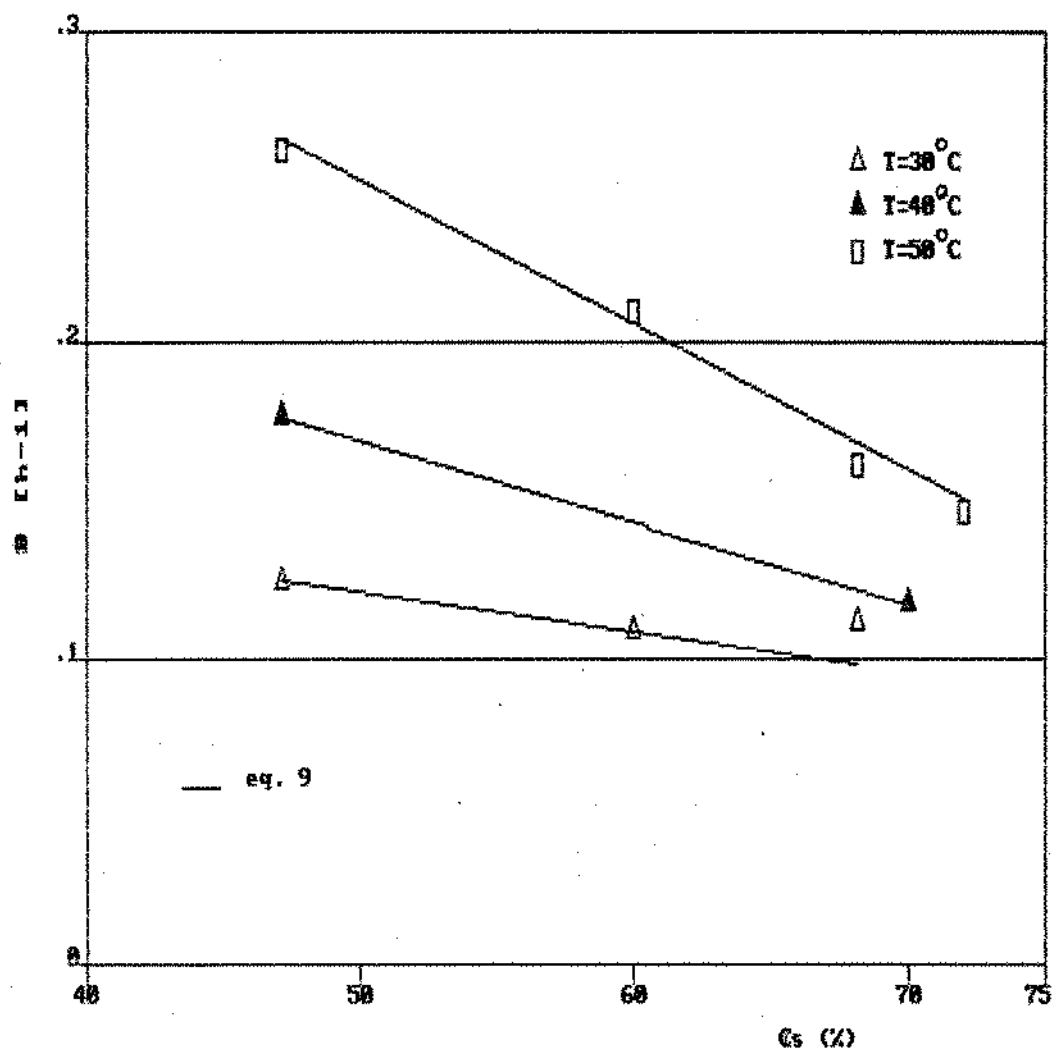


Figura 29

Influência da concentração de sacarose sobre os coeficientes B para água determinados em soluções desidratantes aquosas de sacarose.

4.2. EQUAÇÃO DE FICK

Os dados de desidratação podem ser correlacionados através da equação de difusão de Fick (APENDICE 1), obtendo-se um coeficiente de difusão efetivo para cada componente.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C \quad (\text{eq. 12})$$

Da mesma forma que para os coeficientes de transporte apresentados no item 4.1., trabalha-se com duas bases de cálculo, massa total e solução.

Considera-se a equação de difusão, com as seguintes condições de contorno, para geometria cilíndrica:

Concentração da superfície do fruto constante para todo t, $C = C_{eq}$ para $t \geq 0$

Concentração inicial uniforme na região $-l < z < l$ e $-a < r < a$, $C = C_0$ para $t = 0$

onde C_0 = concentração inicial no fruto

C = concentração no fruto no instante t

z = espessura da fatia

r = raio do cilindro curto

As fatias de banana são cilindros finitos. A solução para esta geometria resulta do produto da solução integrada para placa plana e para cilindro infinito

$$f(z, r, t) = \psi(z, t) \cdot \phi(r, t) \quad (\text{eq. 13})$$

onde $\psi(z, t)$ é a solução analítica da equação de difusão para placas planas, e $\phi(r, t)$ é a solução analítica para cilindros infinitos.

A concentração é função do tempo e da posição no interior do fruto. Se a mesma é integrada em relação à distância, obtém-se as soluções em termos de concentração média do fruto. Isso não invalida a aplicação da solução produto, já que a integral dupla da mesma é igual ao produto de cada solução integrada separadamente.

A solução analítica para placas planas, em termos de concentração média (Crank, 1956), é dada por

$$M_p = \frac{\bar{C} - C_{eq}}{C_o - C_{eq}} = \frac{B}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4l^2\} \quad (\text{eq. 14})$$

Para cilindros infinitos, a solução em termos de concentração média, é dada por

$$M_c = \frac{\bar{C} - C_{eq}}{C_o - C_{eq}} = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{a^2 \alpha_n^2} \exp(-D\alpha_n^2 t) \quad (\text{eq. 15})$$

onde os α_n s são as raízes da função de Bessel da primeira espécie de ordem zero $J_0(a\alpha_n)=0$, e cujo a é o raio do cilindro curto.

Observe-se que, ao se aplicar a Equação de Difusão, considera-se que a densidade da solução é constante. Logo, o adimensional $(\bar{C} - C_{eq}) / (C_o - C_{eq})$ pode ser expresso em termos de fração mássica, ao invés de concentração molar ou concentração mássica, como geralmente é reportado na bibliografia.

A concentração média residual no fruto será

$$M = M_p \times M_c \quad (\text{eq. 16})$$

No presente trabalho, a solução analítica utilizada para ajuste dos dados experimentais é obtida considerando-se os quatro primeiros termos da solução para

placas planas, e os quatro primeiros termos da solução para cilindros infinitos, já que essas séries infinitas convergem rapidamente. Utilizou-se mais uma vez o programa denominado EUREKA, como citado no item 4.1.1.

Inicialmente calcularam-se os coeficientes difusionais utilizando-se os quatro primeiros termos da solução integrada para placas planas. Ao calcular-se os coeficientes para cilindro finito, observou-se que os mesmos caíram um pouco abaixo da metade. Isso nos levou a concluir que a dimensão radial, duas a três vezes maior que a meia espessura do fruto, não deve ser desprezada. Os valores do diâmetro médio para cada ensaio são apresentados no APÊNDICE 3.

A Tabela 5 e a Tabela 6 apresentam os coeficientes de difusão efetivos calculados em base massa total e em base solução respectivamente.

Utilizou-se como medida dos erros as raízes das médias dos quadrados dos percentuais dos resíduos, isto é:

$$RMQR(\%) = 100 \left\{ \frac{1}{(N-K-1)} \sum [(M_e - M_c)/M_e]^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{eq. 17})$$

onde $(M_e - M_c)$ é o resíduo, a diferença entre a concentração residual experimental M_e e a calculada M_c ; N é o número de observações, ou resíduos; K é o número de variáveis independentes da equação ajustada; $(N-K-1)$ define os graus de liberdade (Daniel & Wood, 1980).

A eq. 17 difere da eq. 7 apresentada em 4.1.1. para $RMQR$, por se considerar, agora, o resíduo em termos de porcentagem, tal que facilite a visualização do erro.

Tabela 5

Coefficientes difusionais efetivos determinados segundo a eq.16.
Base massa total.

AGUA

C_s (%)	72,04	70,02	68,18	60,00	47,16	47,16	47,16
C_g (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,21	26,42
30°C	D (cm ² /s. 10 ⁶)		1,8	2,2	3,2	2,5	2,2
	RMQR (%)		8,7	6,8	5,0	5,3	5,2
40°C	D (cm ² /s. 10 ⁶)		2,0		4,5	4,0	
	RMQR (%)		2,4		15,2	2,5	
50°C	D (cm ² /s. 10 ⁶)	2,9		2,9	4,5	5,9	7,8*
	RMQR (%)	3,0		8,0	9,0	1,7	6,1

SACAROSE

C_s (%)	72,04	70,02	68,18	60,00	47,16	47,16	47,16
C_g (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,21	26,42
30°C	D (cm ² /s. 10 ⁶)		1,8	1,0	1,5	1,3	1,1
	RMQR (%)		4,4	2,7	1,6	6,2	6,8
40°C	D (cm ² /s. 10 ⁶)		2,2		2,2	2,5	
	RMQR (%)		7,4		3,0	4,8	
50°C	D (cm ² /s. 10 ⁶)	2,5		2,0	3,2	3,7	3,4
	RMQR (%)	10,2		4,6	7,0	4,2	7,2

GLICEROL

C_s (%)	47,16	47,16	
C_g (%)	13,21	26,42	
30°C	D (cm ² /s. 10 ⁶)	2,0	1,7
	RMQR (%)	5,8	5,1
40°C	D (cm ² /s. 10 ⁶)	4,3	
	RMQR (%)	19,8	
50°C	D (cm ² /s. 10 ⁶)	6,2*	3,7
	RMQR (%)	21,1	5,8

* O valor do residuo correspondente a 6 horas de processo foi desconsiderado, devido a grande proximidade com o valor de equilibrio.

Tabela 6

Coeficientes de difusão efetivos determinados segundo a eq.16.
Base solução.

ÁGUA								
C_s (%)		72,04	70,02	68,18	60,00	47,16	47,16	47,16
C_g (%)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,21	26,42
30°C	D (cm ² /s. 10 ⁶)			1,8	1,6	2,1	2,0	1,7
	RMQR (%)			6,9	2,6	2,0	4,7	6,6
40°C	D (cm ² /s. 10 ⁶)		2,1			3,1	3,6	
	RMQR (%)		3,8			1,8	2,8	
50°C	D (cm ² /s. 10 ⁶)	2,6		2,7	4,1	4,8	5,8	4,1
	RMQR (%)	5,0		6,3	5,6	3,3	8,4	5,9
SACAROSE								
C_s (%)		72,04	70,02	68,18	60,00	47,16	47,16	47,16
C_g (%)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,21	26,42
30°C	D (cm ² /s. 10 ⁶)			1,4	1,3	1,9	1,5	1,3
	RMQR (%)			4,0	2,8	1,9	5,0	5,4
40°C	D (cm ² /s. 10 ⁶)		1,9			2,8	2,8	
	RMQR (%)		4,0			1,9	4,0	
50°C	D (cm ² /s. 10 ⁶)	2,2		2,1	3,3	4,3	4,5	3,6
	RMQR (%)	5,3		5,4	6,7	4,3	9,0	5,3
GLICEROL								
C_s (%)			47,16	47,16				
C_g (%)			13,21	26,42				
30°C	D (cm ² /s. 10 ⁶)		2,1	1,9				
	RMQR (%)		7,2	7,0				
40°C	D (cm ² /s. 10 ⁶)		4,5*					
	RMQR (%)		4,2					
50°C	D (cm ² /s. 10 ⁶)		8,4*	3,8				
	RMQR (%)		20,6	7,0				

* O valor do resíduo correspondente a 6 horas de processo foi desconsiderado, devido a grande proximidade com o valor de equilíbrio

Os erros determinados através do cálculo dos desvios (RMQR(%)), são, em média, baixos para base solução, com a grande maioria abaixo ou igual a 7,2%, com três excessões, que se referem a um mesmo ensaio, o de número 12 (50°C, 13,21% de glicerol).

Os erros para os ajustes em base massa total são, em média, maiores, e os mais altos valores não se referem a um único ensaio. Conclui-se que os dados se ajustaram melhor quando tratados em base solução.

A Figura 30 apresenta o resíduo da fração mássica (M) calculado em base solução para o ensaio número 11, comparado à curva teórica segundo a eq.16.

Os comentários sobre as tendências dos coeficientes com a concentração e a temperatura são semelhantes aos feitos anteriormente para o coeficiente B (item 4.1). Apenas os coeficientes de sacarose diferem um pouco, não apresentando mais uma queda evidente com a concentração de glicerol, o que impossibilitou, neste caso, a proposição de uma relação entre tal coeficiente e a temperatura e concentração da solução desidratante, como poderá ser observado no próximo item (4.2.1).

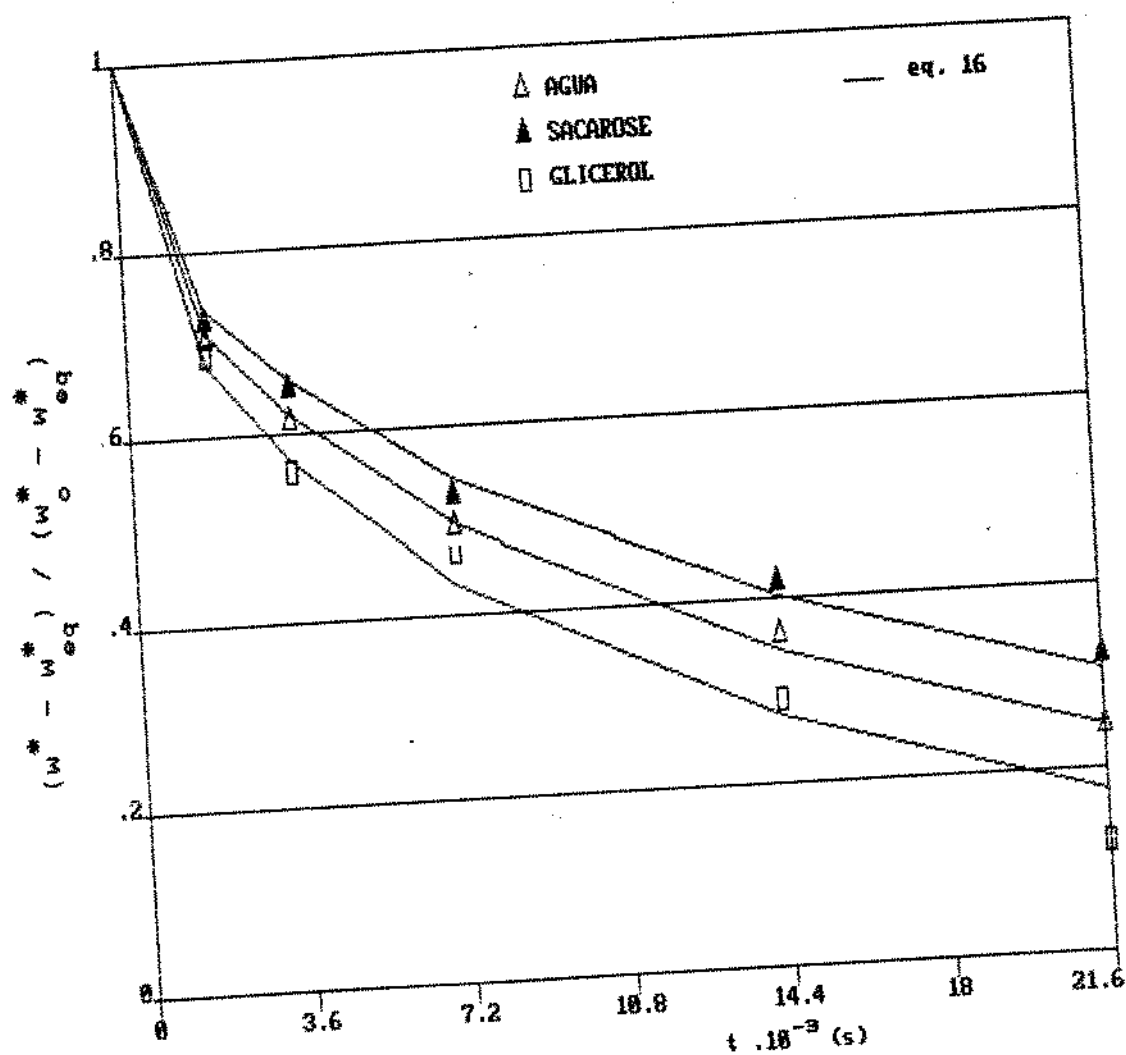


Figura 30
 Comparação entre os dados experimentais e as curvas obtidas para a fração mássica residual como função do tempo segundo a eq. 16 (base solução).
 Ensaio 11 ($C_s=47,16\%$, $C_g=13,21\%$, $T=40^\circ\text{C}$)

4.2.1. OS COEFICIENTES DE DIFUSÃO EFETIVOS

Da mesma forma que para os coeficientes de transporte, busca-se aqui relações que expressem os coeficientes de difusão efetivos como função da temperatura e da concentração das soluções desidratantes. Foram obtidas expressões para a difusão da água em ensaios conduzidos em soluções desidratantes aquosas de sacarose, tomando-se as duas bases de cálculo, massa total e solução. Foi determinada também uma expressão para o coeficiente de difusão efetivo de sacarose, na mesma solução desidratante, em base solução. Foram obtidas duas equações para cada caso, e determinados seus erros através do cálculo da raiz das médias dos quadrados dos resíduos, RMQR, como definido em 4.1.1. Selecionou-se uma equação, sendo o critério de escolha o valor do desvio.

COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO DE ÁGUA - BASE MASSA TOTAL SOLUÇÃO DESIDRATANTE AQUOSA DE SACAROSE

$$D = -[8,62 \cdot 10^{-8} \cdot C_s \cdot e^{-(2,16 \cdot 10^{-3} T)}] + 5,69 \cdot 10^{-6} \cdot e^{(8,33 \cdot 10^{-3} T)}$$

(eq.18)

$$RMQR = 6,6 \cdot 10^{-7}$$

COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO DE ÁGUA - BASE SOLUÇÃO SOLUÇÃO DESIDRATANTE AQUOSA DE SACAROSE

$$D = -[1,40 \cdot 10^{-9} \cdot C_s \cdot e^{(8,42 \cdot 10^{-2} T)}] + 4,48 \cdot 10^{-7} \cdot e^{(6,09 \cdot 10^{-2} T)}$$

(eq.19)

$$RMQR = 2,4 \cdot 10^{-7}$$

COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO DE SACAROSE - BASE SOLUÇÃO SOLUÇÃO DESIDRATANTE AQUOSA DE SACAROSE

$$D = -[2,03 \cdot 10^{-9} \cdot C_s \cdot e^{(7,57 \cdot 10^{-2} \cdot T)}] + 4,76 \cdot 10^{-7} \cdot e^{(5,79 \cdot 10^{-2} \cdot T)}$$

(eq.20)

$$RMQR = 2,0 \cdot 10^{-7}$$

Constata-se variação linear dos coeficientes de difusão com a concentração de sacarose da solução desidratante.

É indiscutível que os desvios calculados para as expressões dos coeficientes de difusão efetivos sugerem erros significativos. Se compararmos estes desvios com os valores experimentais dos coeficientes de difusão (Tabela 5 e Tabela 6), observaremos que os mesmos representam aproximadamente 10% dos valores dos coeficientes, existindo casos extremos de 16% e de 18%.

A Figura 31 apresenta os coeficientes experimentais de difusão efetivos de água em função da concentração da solução desidratante aquosa de sacarose, calculado em base solução, bem como as curvas teóricas, segundo a eq. 19.

Segundo as expressões obtidas, os coeficientes difusionais não seguem o comportamento mais geral, que é a variação segundo a Lei de Arrhenius. Observa-se, ao graficar-se o logaritmo neperiano dos coeficientes difusionais de água através da eq. 19 para soluções aquosas de sacarose-água, em função do inverso da temperatura, que não são obtidas linhas retas. Também observa-se que os pontos experimentais poderiam descrever funções lineares (Figura 32). Porém, quando se ajustou uma equação do tipo $D = \psi(C_s) e^{(-\rho(C_s)/T)}$ não se obteve resultado positivo.

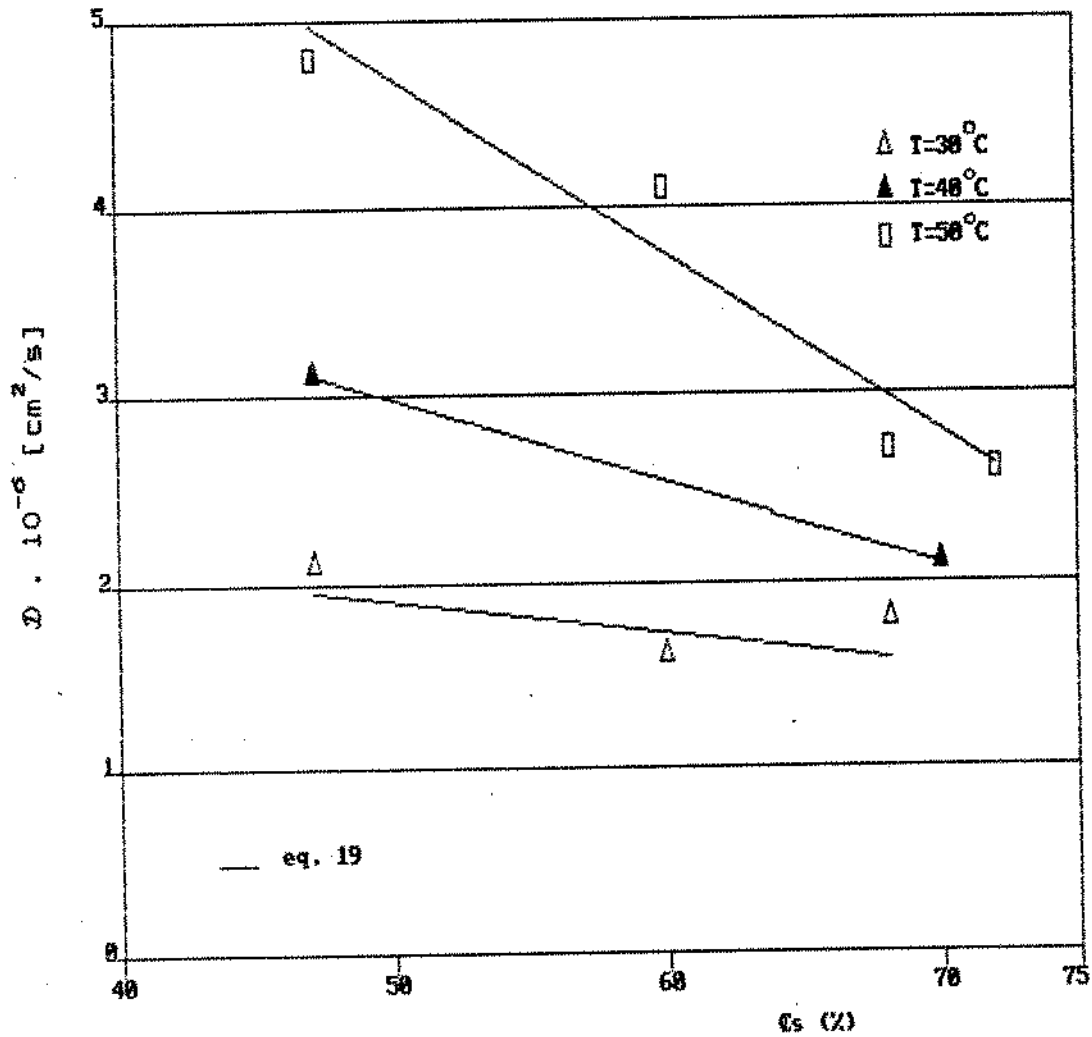


Figura 31

Influência da concentração de sacarose sobre os coeficientes de difusão efetivos de água determinados em soluções desidratantes aquosas de sacarose, e respectiva comparação com as curvas graficadas segundo a eq. 19 (base solução).

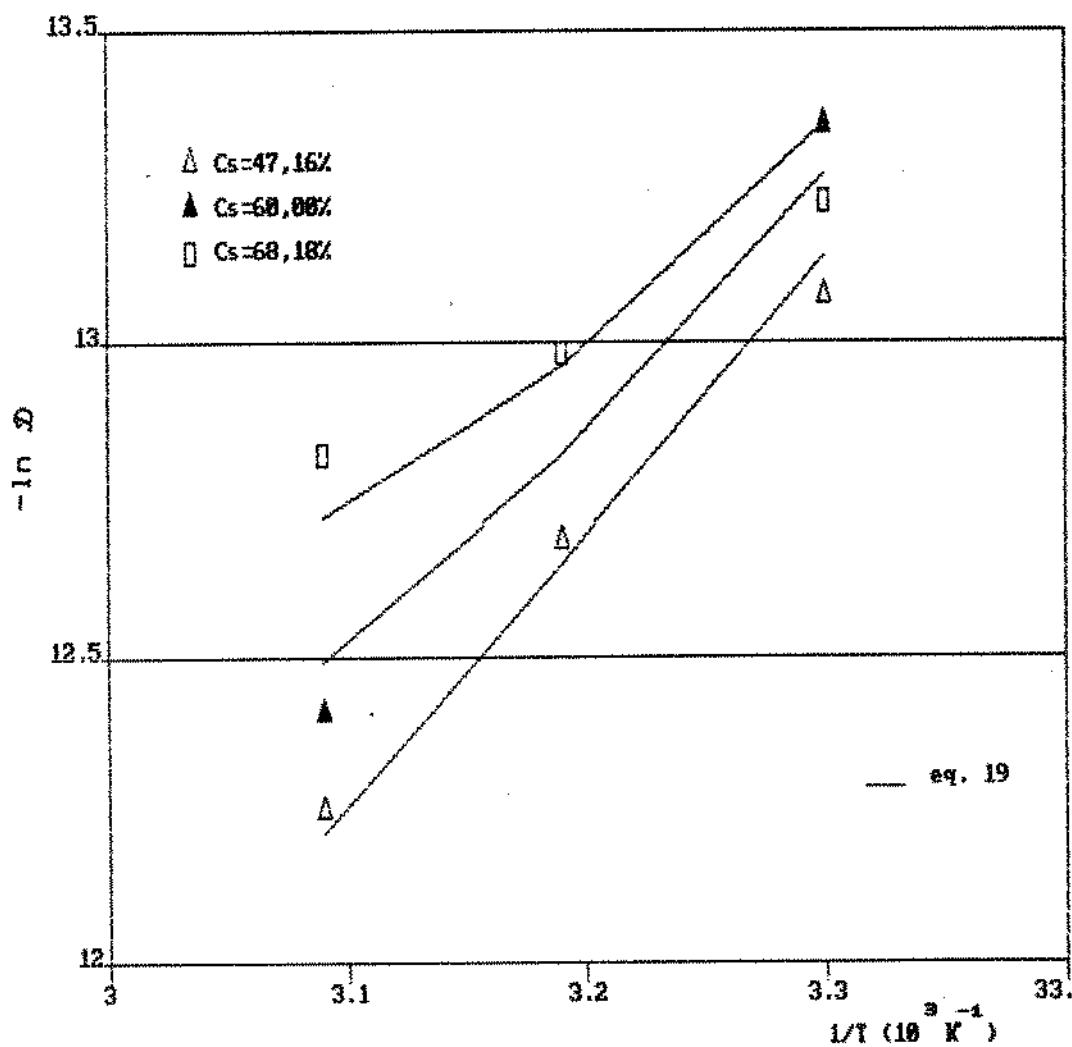


Figura 32

Coeficientes de difusão efetivos de água determinados em soluções desidratantes aquosas de sacarose, e respectivas curvas segundo a eq. 19, em função do inverso da temperatura (base solução).

4.2.2. DISCUSSÃO SOBRE AS CONSIDERAÇÕES NA DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO EFETIVOS

A presente discussão é restrita ao tratamento dos dados com respeito à solução interna ao fruto, isto é, em base solução, como definido em 3.2.

Ao se aplicar a equação de difusão na determinação dos coeficientes difusionais, trabalha-se com as seguintes suposições simplificativas:

- i .A velocidade média mássica da solução transportada através do fruto é nula.
- ii .A concentração na superfície do fruto é constante.
- iii.Os coeficientes efetivos de difusão são constantes.
- iv .As fórmulas de difusão binária são generalizadas para difusão multicomponente.

i. VELOCIDADE MÉDIA MÁSSICA NULA

Provavelmente essa é a hipótese que conduz a maiores erros na determinação dos coeficientes difusionais. Isso porque, em alguns ensaios, há significativa redução de massa, e em outros, algum aumento da mesma. Os casos mais críticos são os ensaios 1, 4, 5, 6, 13 e 14, definidos em 3.3. As variações da massa total, bem como de cada componente, ao longo do tempo, em termos percentuais sobre a massa total inicial, são apresentadas no APENDICE 4. Para o desenvolvimento da discussão, pensa-se de forma hipotética em taxas instantâneas de densidade de fluxo, para se proceder a uma análise da magnitude do erro, utilizando-se a equação

$$n_i - w_i \sum_{j=1}^n n_j = -D_{im} \rho \nabla w_i \quad (\text{eq.21})$$

onde n_i representa a densidade de fluxo de matéria $n_i = \rho_i v_i$, sendo v_i a velocidade da espécie i relativa a coordenadas estacionárias, e ρ_i a concentração de massa de i . w_i representa a fração mássica do componente i , D_{im} o coeficiente de difusividade efetiva, e ρ a densidade da solução (Bird *et alii*, 1960). Essa equação explicita a influência do fluxo global sobre o fluxo do componente i (APENDICE 1).

Observando-se os componentes principais, temos o fluxo de água seguindo o sentido de dentro para fora do fruto, enquanto a sacarose e o glicerol seguem o sentido inverso (Figura 33). A direção dos fluxos se dá radialmente, transpondo as paredes do cilindro, e axialmente, através das faces desse sólido. Se há redução de massa do fruto ao longo do tempo de desidratação, o que significa maior saída de água que entrada de solutos, o fluxo global tem o mesmo sentido do fluxo de água, e sentido contrário ao fluxo de sacarose e glicerol. Quando há aumento de massa, os sentidos são os inversos dos anteriores.

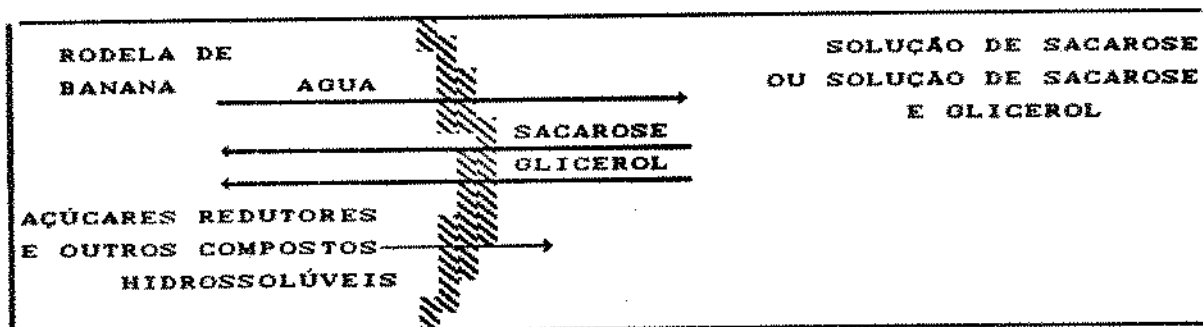


Figura 33
Esquema dos fluxos dos componentes.

Toma-se como exemplo o ensaio número 4, que apresenta a maior variação de massa (redução) ao longo do tempo, quando comparado aos demais. Constata-se neste ensaio, graficamente, que as taxas de transferência de água são aproximadamente duas vezes e meia maiores que as taxas de transferência de sacarose (APÊNDICE 4). Assim, as taxas globais de transferência são aproximadamente sessenta por cento das taxas de transferência de água, e uma vez e meia maiores que as taxas de transferência de sacarose. Leva-se em conta a partir desse momento a hipótese de o regime ser permanente. Se calculássemos o coeficiente de difusão de sacarose num instante inicial do processo de desidratação, como o teor de sacarose nesta fase é baixo (ao redor de 10%) (APÊNDICE 2), obteríamos um coeficiente difusivo aproximadamente 15% superior àquele calculado sem o termo de fluxo global. Porém, ao final do processo de desidratação, o teor médio de sacarose se aproxima dos 35%. Calculando-se novamente o coeficiente difusivo, este seria aproximadamente 50% maior do que aquele calculado sem o termo do fluxo global. Essas são duas situações extremas, sendo que, no regime transiente real, o erro deve ser intermediário a esses valores. Um raciocínio similar pode ser aplicado para o componente água. Nos instantes iniciais do processo de desidratação, a água tem teor aproximado de 70%, o que levaria a um coeficiente difusivo uns 40% inferior àquele calculado sem o termo de fluxo global. Ao final do processo, como o teor de água cai para 40%, o erro se reduziria para aproximadamente 25%.

Deixando-se de lado a magnitude dos erros, conclui-se de maneira geral que, se há redução de massa, o coeficiente de difusão real de água seria inferior àquele que foi calculado sem a consideração do fluxo global, e o de sacarose, superior. Isso significa que os coeficientes reais de água e sacarose, tenderiam a se aproximar. Porém, quando observa-se aumento de massa durante o processo de desidratação, a situação é inversa, e portanto, os coeficientes tenderiam a se distanciar.

Constata-se que os coeficientes difusionais de água são superiores aos de sacarose, para um mesmo ensaio (Tabela 5 e 6, item 4.2.). Seria essa diferença resultado da desconsideração do fluxo global durante a desidratação? Se analisarmos qualitativamente cada ensaio, no bloco conduzido em soluções de água-sacarose, observaremos que houve redução de massa em 70% dos ensaios. Os outros 30% apresentaram algum aumento de massa. Conclui-se, portanto, que a desconsideração da velocidade média mássica não conduziria a coeficientes de difusividade efetiva de sacarose iguais ou superiores aos coeficientes de água em pelo menos 30% dos casos. A diferença pode estar relacionada à semi-permeabilidade da membrana.

Além disso a existência de um fluxo global não nulo provoca mudanças de densidade ao longo do fruto. Ao se considerar esta constante, isso influirá no valor do coeficiente de difusão efetivo determinado. Tanto a velocidade média mássica quanto a variação na densidade deveriam ser consideradas na integração da equação de continuidade (vide eq. 5.A., APÊNDICE 1).

ii. CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO CONSTANTE

A concentração na superfície do fruto é a concentração de equilíbrio entre fruto e solução, que é função da atividade dos diversos componentes da solução, supondo-se que a mesma se mantém constante ao longo de cada ensaio. Acontece que, a cada instante, ao longo do ensaio, o produto pode sofrer variações na sua estrutura, consequência de alterações físico químicas que venham a modificar as interações entre os componentes resultando numa mudança nas condições de equilíbrio supostas para a interface.

Além disso, existe a suposição de que a solução desidratante não sofre variações durante a desidratação, que é assumida como condição de contorno para a eq. 12 (item 4.2.). Na realidade, ocorre alguma variação, que acredita-se ser pequena, pois a relação entre fruto e solução é alta (1:20), e a perda de água do fruto para a solução desidratante mais o ganho de sólidos por parte do fruto, que tendem a diluir a solução, são compensados por alguma evaporação. Mediu-se os valores da atividade de água da solução inicial e final da maioria dos ensaios, e observou-se diferenças pouco significativas.

iii. COEFICIENTE DIFUSIONAL CONSTANTE

Discute-se a seguir a suposição de que o coeficiente de difusividade é constante. Tal coeficiente é função de uma série de fatores, como a estrutura sólida (porosidade, tortuosidade), e as interações entre os elementos do sistema (reações químicas, hidratação de moléculas, formação de complexos, adsorção de elementos, etc.). Portanto podem-se esperar perfis de difusividade ao longo do sólido, e ainda variação com o tempo de desidratação.

No nosso trabalho, há um fato que merece destaque. Sabe-se que coeficientes de difusão de sacarose em soluções aquosas de sacarose decrescem com maiores concentrações, sendo que a função é aproximadamente linear em soluções até a saturação (English & Dole, 1950; Chandrasekaram & King, 1972). Como não se conhece ao certo a importância dos diversos fatores sobre o coeficiente de difusão da sacarose e da água na banana, volta-se a atenção para a influência da concentração, e tomam-se, portanto, os casos em que o fruto é desidratado em soluções de água-sacarose. Se a dependência do coeficiente com a concentração for grande, certamente ele variará drasticamente com o perfil de concentração desenvolvido no interior do fruto. De qualquer forma, o coeficiente determinado é um coeficiente "médio" efetivo, e os resultados obtidos mostram que esse coeficiente varia com a concentração da solução desidratante, de forma aproximadamente linear.

Não se deve esquecer que o coeficiente

difusional pode ser também dependente do tempo, quando se pensa em modificações estruturais no fruto. Não há dúvidas de que a maioria dos frutos ao natural sofre modificações bastante rápidas em consequência da enorme gama de enzimas existentes nos mesmos, podendo ocorrer alterações durante o processo. Porém, em nosso trabalho, inativa-se termicamente o fruto antes de se iniciar o processo de desidratação osmótica, o que garante uma certa estabilidade no que se refere a reações enzimáticas. No entanto, observou-se alguma contração em certas amostras do fruto, e em outras, alguma tumefação ("swelling"). Isso significa alteração estrutural, porém, não se sabe o quanto pode ser significativa.

Há ainda a possibilidade dos coeficientes difusivos variarem em função da posição dentro do fruto, e em função da direção do fluxo (radial e axial). A banana apresenta pouca diferença entre a camada mais superficial da polpa e as camadas imediatamente inferiores. Existe no entanto falta de homogeneidade da polpa como um todo. Numa secção transversal da parte comestível da banana nanica observa-se três porções distintas, delineadas por tecido originado do endocarpo (item 1.1.1.b.). Por outro lado, como a estrutura das células é bastante semelhante em toda a polpa, e a organização das mesmas é relativamente irregular, acredita-se que essas diferenças sejam pouco significativas.

i.v. GENERALIZAÇÃO DE DIFUSÃO BINÁRIA PARA DIFUSÃO MULTICOMPONENTE

Para sistemas diluídos, a difusão de cada soluto pode ser tratada como sendo binária, segundo a lei de Fick. Para soluções concentradas, os desvios dos fluxos e dos perfis de concentração só em casos excepcionais são significativos. Podemos citar como exemplo, soluções altamente não ideais como: manitol-sacarose-água, e ácido acético-clorofórmio-água (Cussler, 1984).

Acredita-se que a aproximação seja justificável para os casos de desidratação em soluções de sacarose-água. Já para soluções desidratantes de sacarose-glicerol-água esta aproximação pode não ser boa. De qualquer forma, a questão não está só na interação entre os componentes da solução, mas também entre a matriz sólida, que, além de apresentar uma composição variada, pode ter algum efeito seletivo como membrana.

4.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS COEFICIENTES OBTIDOS E OS COEFICIENTES REPORTADOS NA LITERATURA

Os coeficientes de transporte de massa determinados neste trabalho, segundo a expressão empírica dada pela eq.6 no item 4.1. , praticamente não encontram similar na literatura consultada. Deve-se recordar que há um número razoável de estudos que utilizam a equação empírica proposta por Hawkes & Flink (1978), que não equivale àquela utilizada por nós.

Há dois trabalhos já citados no item 1.3., cujo desenho experimental é bastante parecido com o nosso. Um deles, realizado por Conway *et alii* (1983) estuda a desidratação de maçãs em soluções aquosas de sacarose. O outro, desenvolvido por Beristain *et alii* (1990), tem como objeto de estudo o abacaxi. Tanto um como outro determinam os coeficientes efetivos da água segundo a Lei de Difusão.

Como resultado, o primeiro trabalho apresenta coeficientes de difusão de água para fatias de maçã da ordem de $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. O segundo trabalho apresenta coeficientes de difusão de água para fatias de abacaxi da ordem de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Tanto um como outro apresentam coeficientes bem superiores àqueles aqui determinados para banana (10^{-6}) em base massa total. Porém, tudo indica que os autores utilizaram na eq.3 (item 1.3.), ao invés do resíduo de concentração média, $(\bar{C} - C_o)/(C_\infty - C_o)$, a relação entre a massa de água que deixa o fruto durante um tempo t , e a massa que deixa o fruto durante um tempo infinito. Essa relação não é similar ao resíduo de concentração média, a menos que a massa total do

fruto permaneça invariável como consequência do ganho de solutos. No entanto, nos dois trabalhos ficou evidenciada a redução da massa ao longo do processo de desidratação. Portanto, a difusão de água foi superestimada, já que a concentração desse componente no interior do fruto variou muito menos que a massa de água que o deixou.

É bastante curioso que, ao observar-se, na literatura, coeficientes de difusão binários determinados para soluções de sacarose, nota-se semelhança com os coeficientes difusionais apresentados neste trabalho, para banana nanica, calculados em base solução. No trabalho de English & Dole (1950), os autores testam dois métodos óticos para a determinação do coeficiente de difusão de sacarose em soluções bastante concentradas e super saturadas. Segundo o método eleito por eles como sendo o mais consistente, tem-se os seguintes valores:

$$D = 1,07 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{solução } 60\%, 25^\circ\text{C})$$

$$D = 1,59 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{solução } 60\%, 35^\circ\text{C})$$

Calculando-se o coeficiente de difusão efetivo de sacarose para a banana nanica, em base solução, segundo a eq.20 determinada neste trabalho, em 4.2.1., tem-se que:

$$D = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{solução } 60\%, 25^\circ\text{C})$$

$$D = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\text{solução } 60\%, 35^\circ\text{C})$$

Apesar dos coeficientes para o fruto apresentarem-se ligeiramente superiores àqueles para soluções de sacarose, as diferenças são muito pequenas, sendo da mesma ordem de magnitude.

Considerando-se a hipótese de que a solução

interna à banana é aproximadamente uma solução de água-sacarose, num primeiro momento esperar-se-ia que os coeficientes difusivos fossem menores para o fruto, em função de diversos fatores, como os que são expostos a seguir. A estrutura da matriz sólida tende a dificultar a difusão das substâncias, quando comparada à solução pura, lembrando-se que a razão entre porosidade e tortuosidade é inferior à unidade. Além disso, as interações entre a solução e as substâncias insolúveis que formam a matriz sólida retardam a mobilidade dos compostos por adsorção. Existe ainda a permeabilidade das membranas celulares, apesar de se acreditar que as células sejam degeneradas parcialmente pelo calor durante o branqueamento a vapor. Em contraposição a esses fatores, é possível que a existência de canais vasculares facilite o transporte por convecção, o que contribuiria para a superioridade do coeficiente de difusão da fruta frente ao de uma solução pura de sacarose.

Porém, os coeficientes difusivos reais para o fruto devem ser ainda maiores que os calculados. A resistência externa à transferência de massa não é negligenciável nos casos em que a solução desidratante apresenta altas concentrações. No entanto, ela não foi considerada no modelo. Consequentemente, os coeficientes de difusão determinados para o fruto, na realidade, são "globais". Isso significa que se incluíssemos o coeficiente de transferência de massa por convecção, o coeficiente difusivo seria maior.

A contração de volume, com conseqüente redução

nas dimensões do diâmetro e da espessura da fatia, se fosse computada, resultaria em coeficientes difusivos maiores. Porém, a situação inversa, de inchamento, também foi observada, o que conduziria a coeficientes menores.

4.4 ANÁLISE COMPARATIVA DOS RESULTADOS TOMADOS EM BASE MASSA TOTAL E EM BASE SOLUÇÃO INTERNA AO FRUTO

É indiscutível ser bem mais útil um parâmetro de velocidade ou um coeficiente de difusividade efetivo tomando-se como referência todo o fruto (base massa total), ao invés de se determiná-los simplesmente sobre a solução interna ao fruto, quando se pensa na utilização dos dados para projeto.

Porém, há dois fatores importantes que nos conduziram ao artifício de trabalharmos em base solução, como proposto em 3.2.

Um deles é a variação das condições iniciais da matéria prima. Não se considerou a mesma como mais uma variável sobre o coeficiente difusional. Tentou-se fixar as condições iniciais do fruto, porém, acredita-se que as variações observadas foram significativas. Esse primeiro fator, unido a um segundo, que é a existência de fluxo global, torna acentuadas as diferenças entre os ensaios.

Parte-se da hipótese de que os sólidos insolúveis, formando a estrutura do fruto, são bastante inertes, interagindo muito pouco com a solução interna e superficial ao fruto. Por outro lado, considera-se que a matriz, com suas características de porosidade e tortuosidade, é aproximadamente constante para as diferentes matérias primas utilizadas.

Levando-se em conta tais hipóteses, o contorno do problema torna-se mais matemático que fenomenológico. Como, ao longo do processo, esse sólidos insolúveis

permanecem constantes em valores absolutos, e como detecta-se a existência de fluxo global ao longo do tempo, o ganho ou perda de massa provoca diferenciação que pensa-se ser significativa.

Deve-se observar que a mudança de base em nada altera a proporção "relativa" entre os componentes, numa mesma amostra. Porém, ao longo do tempo, o fluxo global torna o montante de insolúveis, que é constante em valor absoluto ao longo do tempo, relativamente variável. Daqui surgiu a idéia de se estudar também a difusão em base solução.

A questão dos teores iniciais de insolúveis deve ser estendida à determinação das condições de equilíbrio, que foi realizada para um único lote de matéria prima. A preocupação maior é para os casos onde se calcula os resíduos em base massa total, já que, acreditando-se ser a matriz sólida pouco influente, em base solução as concentrações de equilíbrio pouco difeririam, para as matérias primas utilizadas. Porém, em base massa total, o valor da concentração de equilíbrio utilizado no cálculo dos resíduos não corresponderá ao valor que resultaria da determinação para aquele lote específico.

Constata-se, ao se observar a Tabela 3 e a Tabela 4 (item 4.1.), bem como a Tabela 5 e a Tabela 6 (item 4.2.), que, em base massa total, os parâmetros de velocidade B , assim como os coeficientes de difusão efetiva D de água apresentam-se superiores aos determinados em base solução, e, com exceção do ensaio número 3, isso se repete para os parâmetros de velocidade determinados.

Para sacarose, a maioria dos coeficientes de

difusão efetivos e dos parâmetros de velocidade determinados em base massa total é inferior aos determinados em base solução, exceptuando-se os ensaios 1, 2 e 3 (Tabela 5 e Tabela 6, item 4.2.).

No caso do glicerol, todos os coeficientes de difusão efetivos, em base solução, são superiores àqueles calculados na base massa total. Já os parâmetros de velocidade apresentam uma exceção, que é o caso do ensaio número 1 (Tabela 3 e Tabela 4, item 4.1.).

Na Tabela 7 se apresentam os teores médios de sólidos insolúveis para cada ensaio, comparando-se com o teor médio dos frutos utilizados na determinação das condições de equilíbrio. Os sólidos insolúveis são reportados como sendo aproximadamente a diferença entre o teor de sólidos totais e o teor de açúcares totais.

Ao comparar-se os valores dos coeficientes de difusão efetivos apresentados na Tabela 5 e na Tabela 6, (em 4.2.), constata-se que as variações relativas mais significativas dos mesmos, ao se mudar de base massa total para base solução, aparecem principalmente nos ensaios cuja matéria prima apresenta maiores teores de sólidos insolúveis (Tabela 7), que são os ensaios número 5, 7, 8, 9 e 12. Esses mesmos ensaios também apresentam os maiores desvios entre os valores dos teores de insolúveis iniciais e o teor de insolúveis da matéria prima utilizada para determinação das concentrações de equilíbrio. Porém, há excessões. Os ensaios número 10 e 13 apresentam teores menores, e também próximos do equilíbrio. No entanto, as variações relativas observadas

sobre os coeficientes de difusão de água e sacarose, ao mudar-se de base massa total para base solução, são consideráveis. Além disso, os ensaios número 1, 2 e 3 apresentam redução do coeficiente de sacarose, ao se proceder à mudança de base, de massa total para solução, demonstrando comportamento contrário ao geral.

Tabela 7

Teor médio inicial de sólidos insolúveis para cada ensaio.

T (°C)	C_s (%)	72,04	70,02	68,18	60,00	47,16	47,16	47,16
	C_g (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,21	26,42
30				³ 15,2	⁵ 17,8	⁷ 19,2	¹⁰ 14,6	¹³ 13,4
40			² 15,9			⁸ 19,0	¹¹ 16,0	
50		¹ 12,2		⁴ 14,2	⁶ 13,5	⁹ 18,2	¹² 18,4	¹⁴ 13,4

CONCENTRACAO DE SOLIDOS INSOLUVEIS NO EQUILIBRIO = 14,4 %

De qualquer forma, é possível ser a combinação dos mais altos teores de insolúveis com os maiores desvios do teor de equilíbrio a razão para o grande distanciamento entre os coeficientes difusionais calculados para certos ensaios em base massa total e base solução.

Ao desejar-se concluir o mesmo para os parâmetros de velocidade B (Tabela 3 e Tabela 4), observa-se que os mesmos, para a água, têm comportamento semelhante ao observado para os coeficientes de difusão efetivos de água e de sacarose, isto é, aos ensaios com maiores teores de sólidos insolúveis correspondem as maiores variações nos parâmetros, ao mudar-se de base. No entanto, para sacarose e

glicerol isso não é observado.

É interessante constatar que os erros, ao se ajustar os dados segundo a solução da equação de Fick (eq. 16, item 4.2.), mostram-se superiores em base massa total quando comparados à base solução.

Não se pode dizer o mesmo quanto ao ajuste dos dados segundo a equação empírica (eq. 6, item 4.1.). O nível de significância é idêntico quase que na totalidade dos ensaios nas duas bases de cálculo (1%), com apenas duas exceções, em base massa total, cujos níveis de significância crescem para 2% e 5%. Porém, o desvio padrão estimado na determinação da constante \bar{A} é superior para o ajuste em base solução.

4.5. SOBRE ATIVIDADE DE ÁGUA

A atividade de água das diversas amostras de banana foi determinada na respectiva temperatura de processo, para cada ensaio. Os dados são reportados no APÊNDICE 3. Para o ensaio número 2 as medidas foram realizadas para uma única alíquota em cada tempo de amostragem. Para os ensaios número 1, 3, 5 e 8, as medidas foram em duplicata. Para os demais ensaios, conduziu-se as análises de a_w em triplicata.

Na tentativa de se acompanhar a difusão da água mediante o gradiente de atividade de água residual, grafica-se o mesmo em função do tempo, como mostra a Figura 34 e a Figura 35. Poder-se-ia esperar que estes gráficos mostrassem uma dependência menor com a concentração, quando comparadas com as curvas de variação dos gradientes dos teores, ou seja, uma difusividade mais constante. No entanto, as curvas são pouco esclarecedoras, e a causa aparente é a proximidade entre os valores de a_w medidos, chegando em casos extremos a uma variação de 0,2% entre amostras tomadas em dois diferentes instantes, e com uma variação total de 2,2% ao longo de seis horas, como se dá com o ensaio número 7. O valor de 0,2% é inferior à precisão das medidas, cujos coeficientes de variação, apresentados no APÊNDICE 3, ficam em média ao redor de 0,5%, com algumas exceções, que chegam até a 1,5%.

Apesar da distorção dessas curvas, é possível detectar-se aproximadamente as mesmas sequências, crescentes ou decrescentes, das taxas de variação dos resíduos de concentração de água com o tempo. Claro que em alguns casos é

difícil afirmar que uma curva tem taxa maior que outra, em virtude da dispersão que apresentam os pontos, como o caso do ensaio número 2 e do número 8. O único caso que evidencia claramente uma contradição com os resíduos de concentração é dos ensaios número 10 e número 13.

Discutir-se-á o aspecto tecnológico da atividade de água no próximo item (4.6.).

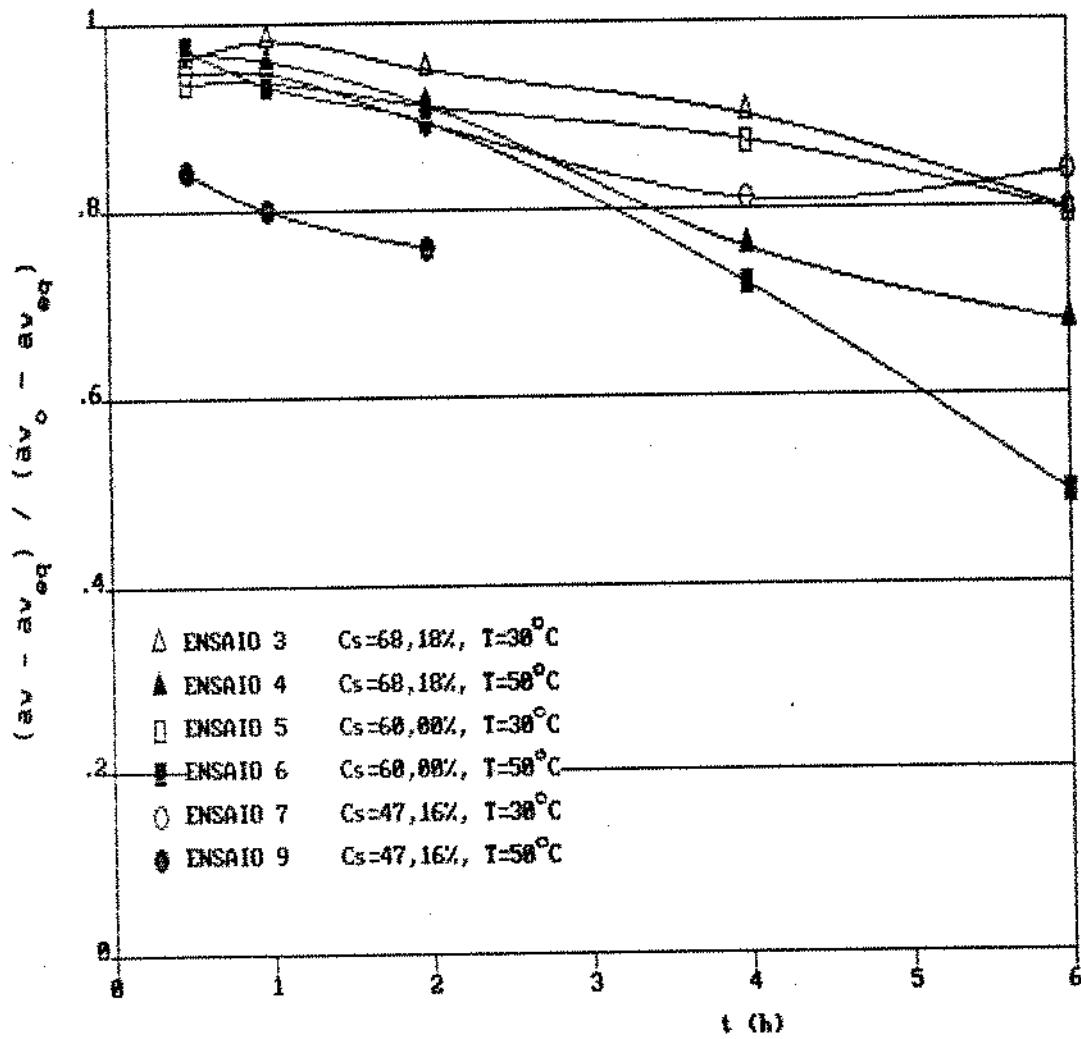


Figura 34

Resíduos de atividade de água para ensaios em soluções aquosas de sacarose, a 30°C e 50°C.

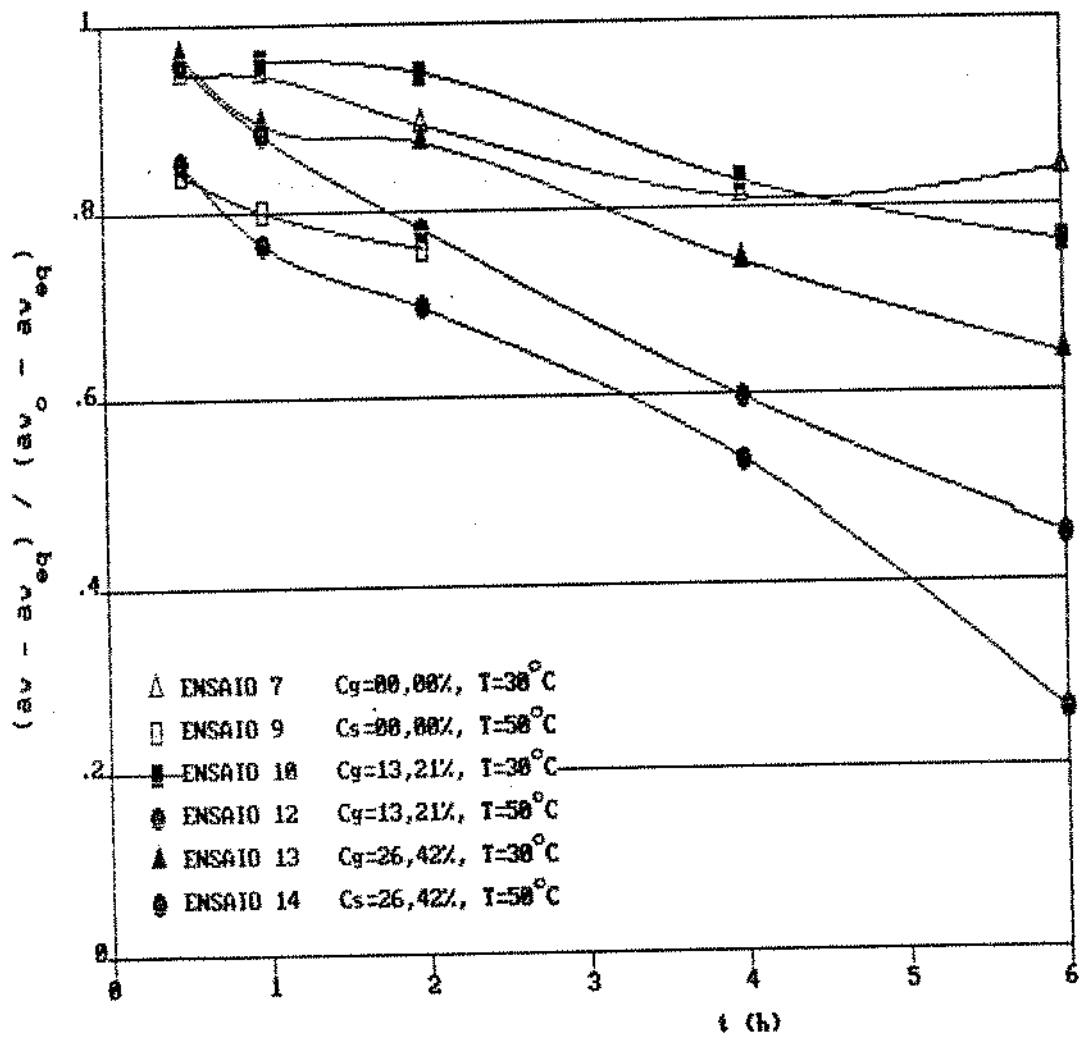


Figura 35

Resíduos de atividade de água para ensaios em soluções aquosas de sacarose e glicerol, a 30°C .

4.6. SOBRE Aw E AGENTES PRESERVANTES - CONSIDERAÇÕES QUANTO A CONSERVAÇÃO

Uma boa parte das amostras desidratadas osmoticamente e armazenadas dentro de frascos de vidro à temperatura ambiente, foi acompanhada por observações visuais com uma frequência de 10 a 15 dias até apresentarem-se, aparentemente, impróprias para o consumo, devido a escurecimento e proliferação de fungos.

De uma forma geral, as amostras processadas por 6 horas a 30°C mantêm-se com boa aparência por 30 dias. A 40°C, por 45 a 50 dias. A 50°C, por 45 a 90 dias. As amostras com glicerol apresentam maior escurecimento que as demais. Tais circunstâncias nos levam a crer, como já observado na literatura (item 1.5.), que o glicerol é um substrato na reação de Maillard. O teste com catecol mostra eficiência na inativação enzimática a vapor, praticamente na totalidade das amostras retiradas ao longo dos ensaios, e armazenadas em congelador. Conduz-se o teste com essas amostras, após descongelamento, inclusive com aquelas apenas inativadas a vapor, correspondentes ao instante inicial de processo. Daí ser a provável causa do escurecimento as reações não enzimáticas. Conclui-se desse fato que a quantidade de metabissulfito utilizado nos ensaios é insuficiente. As análises para enxofre dão resultados muito ruins, com teores baixíssimos. Sabe-se que esse agente preservante é bastante difícil de ser estudado, considerando-se sua instabilidade.

Desenvolvimento de fungos são observados apenas em amostras processadas até 60 minutos. O valor de sorbato

medido nas amostras que sofreram deterioração era igual ou menor a 420 ppm. Esse valor é bastante próximo ao definido pela legislação atual para frutas dessecadas (item 1.7.), parecendo, portanto, ser suficiente para esse produtos desidratados osmoticamente. Estes apresentam teores de umidade muito superiores àquele máximo definido para frutas dessecadas. Por outro lado, os valores atingidos nas amostras desidratadas por seis horas chegam ao redor de 1000 ppm. Isso significa que a concentração inicial desse agente preservante deve ser mais reduzida.

Deve-se ainda destacar que seis horas de processo são insuficientes para o abaixamento de a_v a níveis que impeçam o desenvolvimento de toxinas causado por contaminação bacteriológica, em soluções aquosas de sacarose. Também não se deve esquecer que as medidas de a_v são feitas à temperatura de processo, e não de armazenamento.

Em soluções com presença de glicerol atinge-se nos ensaios número 13 e número 14 níveis bastante baixos de a_v ao longo desse período, mas os teores finais de glicerol não são aceitos pela legislação vigente. De qualquer forma, estudos de vida de prateleira devem ser conduzidos mediante inoculação de microorganismos, com posterior análise de crescimento e produção de toxinas.

Os resultados de a_v , apesar de pouco úteis para a determinação de coeficientes de difusão, mostram razoável concordância com valores calculados através de equações publicadas na literatura para sua predição à temperatura ambiente (Norrish, 1966; Chirife *et alii*, 1981). Essa

concordância envolve erros, na grande maioria, de até 1,5%. Existem excessões, que se concentram nos ensaios onde as medidas foram realizadas para uma única alíquota ou em duplicata (o padrão era triplicata - item 4.5.). Considera-se, portanto, a consideração razoável, enquanto o interesse é o valor absoluto de a_v . Para tal procedimento, toma-se a solução interna ao fruto, considerando sua composição em termos de água, sacarose, açúcares redutores e glicerol. Dessa forma, sugere-se calcular a composição final do fruto para tempos mais longos, através dos coeficientes difusionais determinados, e calcular então o valor de a_v para tal composição, repetindo o procedimento até atingir o nível desejado. Por exemplo, ao desidratar-se fatias de banana com 3 cm de diâmetro, 1,1 cm de espessura média, composição inicial igual a 10% de sacarose, 5% de açúcares redutores e 73% de umidade, em solução de sacarose a 72%, e 50°C, em 14 horas chega-se a uma composição, em base solução, igual a 61,5% de sacarose, 34,9% de água e 3,6% de açúcares redutores. Calculando-se a_v segundo a equação de Norrish (1966), chegar-se-á a a_v igual a 0,869. Chama-se a atenção quanto ao cuidado que se deve ter de com relação a comprovações experimentais, por se estar fazendo uso de dados extrapolados fora da faixa estudada.

Quanto às amostras desidratadas em soluções de água-sacarose-glicerol, faz-se algumas considerações. Como a legislação não permite teor de glicerol acima de 5% no produto final, recomenda-se soluções desidratantes com menores teores de tal composto. Por outro lado, se for

mantido o baixo teor de sacarose (47,16%) na solução, a a_v será muito alta. Assim, deve-se também aumentar o teor de sacarose na mesma. Dados de solubilidade de sacarose em soluções aquosas de glicerol podem ser encontrados no trabalho de Segur & Miner (1953). Porém, não se estudou a influência da concentração da sacarose sobre os coeficientes de difusão da água e do glicerol quando as soluções desidratantes são compostas por esses três elementos. Por essa razão, pode-se incorrer em graves erros ao se extrapolar os resultados juntamente com aproximações para condições muito diversas. Além do mais, só se dispõe da correlação de D de sacarose com a temperatura e a concentração em tais soluções desidratantes. Caso deseje-se conduzir o processo combinando desidratação osmótica com uma posterior secagem, por exemplo com ar aquecido, recomenda-se a utilização dos coeficientes diretamente determinados neste trabalho. Deve-se calcular com cuidado o tempo de permanência do fruto em solução, de forma que o produto final, nas condições de consumo, não apresente teor de glicerol acima do permitido.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

1. O cálculo das frações mássicas sobre a base solução interna ao fruto parece minimizar a dependência dos coeficientes difusivos com as condições iniciais da matéria prima. Tal conclusão baseia-se nos menores erros obtidos ao se ajustar os dados experimentais à solução da equação de Fick, e também na maior facilidade em se correlacionar tanto B quanto D com a temperatura e a concentração das soluções desidratantes.

2. Em soluções desidratantes de água-sacarose, os coeficientes de difusão desses dois compostos cresce com a diluição da solução de forma linear. Essa dependência com a concentração aumenta com a temperatura. O coeficiente de difusão da água apresenta-se superior ao de sacarose.

Em soluções compostas de água-sacarose-glicerol (47,16% de sacarose), o coeficiente de difusão de glicerol cai com o aumento da concentração deste mesmo composto na solução desidratante. A dependência dos coeficientes de água e sacarose não se mostra muito clara. Também aqui a temperatura aumenta a dependência desses coeficientes com a concentração. O coeficiente de difusão de água é superior ao de glicerol, e este, por sua vez, é superior ao de sacarose.

3. O branqueamento do fruto a vapor parece ser o responsável pela perda da seletividade do tecido, ocasionando grande transferência de sacarose e de glicerol no mesmo.

A redução do teor de água mostra-se mais acelerada nos frutos pré-tratados com vapor. Sendo a sacarose um componente natural da banana, pode ser desejável em termos

econômicos a transferência bastante livre de tal soluto, pois, além da redução do tempo de processo, o produto incorpora mais massa. A questão do sabor do produto final, certamente mais doce para o fruto branqueado, devido às proporções entre solúveis e insolúveis, teria que ser analisada comparativamente através de testes sensoriais.

4. As concentrações de equilíbrio calculadas para o fruto em base solução são muito semelhantes às concentrações dos mesmos componentes na solução desidratante. Isso reflete a pouca interação entre a solução e os sólidos insolúveis que formam a estrutura do fruto.

O cálculo da atividade de água através das equações de predição de Norrish (1966) utilizando-se os teores dos componentes em base solução, resultou bastante próxima dos valores experimentais.

5. A equação empírica $M = A e^{-Bt}$ correlaciona bem os dados de desidratação obtidos nas duas bases de cálculo, massa total e solução. Porém, a constante A, apresenta alguma variabilidade, sem, no entanto demonstrar tendências com a temperatura e a concentração da solução desidratante. Consequentemente, acrescenta erro ao ajuste.

São propostas equações que descrevem o comportamento de B com a concentração e a temperatura das soluções desidratantes, para água e sacarose, em soluções desidratantes compostas com esses mesmos elementos, e para sacarose em soluções compostas de água-sacarose-glicerol. Recomenda-se tais equações para problemas de ordem prática, pela simplicidade de cálculo envolvido.

Os coeficientes de difusão efetivos, determinados através da equação de Fick, são recomendados para cálculos mais aprimorados. As equações propostas para correlacionar o coeficiente com a concentração e a temperatura da solução são da mesma simplicidade que as anteriores, determinadas para água e sacarose em soluções desidratantes compostas com os mesmos. Porém, a utilização da solução analítica da equação de difusão torna o procedimento mais trabalhoso.

Frente aos erros obtidos nos ajustes das equações, os resultados são considerados satisfatórios se levarmos em conta o produto em questão, que, como a maioria das frutas, sofre transformações de ordem física e química a uma alta velocidade. Porém, acredita-se que é possível a obtenção de mais e melhores respostas sobre o fenômeno através da utilização de soluções numéricas, levando-se em conta todos os termos da equação de continuidade. Sugere-se também, para posteriores estudos, a avaliação da significância das interações entre os fluxos dos diversos componentes, através das equações recíprocas de Onsager (1945).

6. Em soluções desidratantes de água-sacarose, seis horas de desidratação são insuficientes para atingir níveis de a_v que assegurem a estabilidade do produto para a geometria estudada. Sugere-se tempos mais longos de desidratação, calculados pelas equações propostas, com a estimativa de a_v através de equações para predição da mesma, e com as devidas comprovações experimentais, por se estar

extrapolando dados fora da faixa estudada.

Caso se deseje conduzir o processo de desidratação osmótica combinado com posterior secagem, por exemplo com ar aquecido, as equações serão de grande utilidade para projeto, sob o ponto de vista econômico e de qualidade do produto final. Ao se utilizar soluções desidratantes com glicerol, deve-se atentar para que o produto em seu estado final de consumo não contenha mais de 5% deste elemento.

Se o processo não for combinado com posterior secagem, no caso de soluções com presença de glicerol, faz-se necessário reduzir o teor deste composto e aumentar o de sacarose. Um cálculo mais grosseiro pode ser feito através de extrapolações para a sacarose, com a relação determinada para B. Porém, não se sabe ao certo como será o comportamento da difusão da água e do glicerol em função do teor de sacarose. Sugere-se para posteriores investigações a determinação da influência da concentração de sacarose em soluções compostas de água-sacarose-glicerol, sobre a difusividade desses elementos, bem como a ampliação do desenho experimental realizado neste trabalho com tais soluções, de forma a esclarecer as tendências dos coeficientes de difusão efetivos com a temperatura e a concentração das mesmas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acker, L.W., Water activity and enzyme activity, *Fd Technol*,
Champaign, 23:1257, 1969.
- Adambounou, T.C., Castaigne, F., Dehydratation Partielle par
Osmose des Bananas et Determination de Courber de Sorption
Isotherm, *J.Fd Sci. Technol. Suzel*, 16:230-234, 1983.
- Adolfo Lutz, Normas Analíticas do Instituto, Vol 1, Métodos
Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 1976.
- Andreotti, R., Tomasicchio, M. & Macchiavelli, L.,
Disidratazione Parziale della Frutta, per Osmosi.
Industria Conserve, 58:90-95, 1983.
- A.O.A.C. - Assoc. Off. An. Chemists, Official Methods of
Analysis, Washington D.C., 11th ed (1970) ; 14th ed
(1984).
- Bailey, E.M., Biochemical and Bacteriological Studies on the
Banana. *Journal of American Chemical Society*,
34:1676-1730, 1912.
- Barnell, H.R. & Barnell, E., Studies in Tropical Fruits - XVI
- The Distribution of Tannins within the Banana and
Changes in their Condition and Amount during Ripening.
Annal of Botany, N.S. IX (33):77-99, 1945.
- Barraud, C. & Grimault, M.L., L'activit de l' eau [aw] des
produits a base de viande, salaison et charcuterie.
Ind. Alim. Agri., Paris, pp 17-29, 1980.
- Beristain, C.I., Azuara, E., Cortes, R. & Garcia, H.S., Mass
Transfer During Osmotic Dehydration of Pineapple Rings.
International Journal of Food Science and Technology,
25:576-582, 1990.

- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.
- Bleinroth, E.W., Matéria Prima, em Banana, Frutas Tropicais 3, 2a. ed, Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 1985.
- Bongirwar, D.R. & Sreenivasan, A., Studies on Osmotic Dehydration of Banana. *J.Fd Sci. Technol*, 14:104, 1977.
- Chandrasekaran, S.K. & King, C.J., Volatiles Retention During Drying of Food Liquids, *AIChE Journal*, 18(3):520-526, 1972.
- Chirife, J., Ferro Fontan, C. & Benmergui, E.A., The Prediction of Water Activity in Aqueous Solutions in Connection with Intermediate Moisture Foods. IV. a_w Prediction in Aqueous Non Electrolyte Solutions. *J. Fd Technol.*, 15:59-70, 1980.
- Compendio da Legislação de Alimentos (Revisão Número 2 e 3)- Consolidação das Normas e Padrões de Alimentos. Atos do Ministério da Saúde. Vol 1 e 1/A, 1988.
- Conway, J., Castaigne, F., Picard, G. & Vovan, X., Mass Transfer Considerations in the Osmotic Dehydration of Apples. *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, 16(1):25-29, 1983.
- Crank, J., "The Mathematics of Diffusion". 2th. ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.
- Cussler, E.L., "Diffusion, Mass transfer in fluid systems". Cambridge University Press, 1984.
- Dalla Rosa, M., Pinnavaia, G. & Lerici, C.R., La disidratazione della frutta mediante osmosi diretta. *Industria Conserve*, 57:3-7, 1982.

- Daniel, C. & Wood, F.S., *Fitting Equations to Data*, 2nd. ed., John Wiley & Sons, New York, 1980.
- Eichner, K. & Karel, M., The influence of water content and water activity on the sugar-amino browning reaction in model systems under various conditions. *J. Agric. Fd Chem.* 20(2):218
- English, A.C. & Dole, M., Diffusion of Sucrose in Supersaturated Solutions. *Journal of American Chemical Society*, 72:3261-3267, 1950.
- Fahn, A., "Plant Anatomy". 3ed, Oxford, Pergamon, 1982.
- Farkas, D.F. & Lazar, M.E., Osmotic dehydration of apple pieces: effect of temperature and syrup concentration on rates. *Fd Technol*, 23:688, 1969.
- Garcia, R., Menchú, J.F. & Rolz, C., Tropical fruit drying, a comparative study. *Proc. IV Int. Congress Fd Sci. and Technol*, Vol. IV:32-40, 1974.
- Guyer, R.B. & Holmquist, J.W., Enzyme Regeneration in High Temperature - Short Time Sterelized Canned Foods. *Food Technology*, dec.:547-550, 1954.
- Hawkes, J. & Flink, J.M., Osmotic concentration of fruit slices prior to freeze dehydration. *Journal of Food Process and Preservation.*, 2:265, 1978.
- Horner, K.J. & Anagnostopoulus, G.D., Combined effects of water activity and temperature on the growth and spoilage potential of fungi. *Journal Applied Bacteriology*, 36:427, 1973.
- Islam, M.N. & Flink, J.M., Dehydration of potato. II-Osmotic concentration and its effect on air drying behavior.

- Journal of Food Technology*, 17:387-403, 1982.
- Jacobs, R., "Chemical Analysis of Foods and Food Products", 3th ed, 1965.
- Johnston, K.A., Doctoral Thesis, University of Strathclyde, Glasgow, 1984.
- Johnston, K.A. & Duckworth, R.B., "Properties of Water in Foods", edited by D. Simatos and J.L. Multon. Nijhoff Publ., Dordrecht, 1985.
- Karel, M., Technology and application in new intermediate moisture foods, in Intermediate Moisture Foods Symposium, edited by R.Davies, G.G.Birch & K.J.Parker. Applied Science Publishers, London, 1976.
- Labuza, T.P., Properties of water as related to the keeping quality of foods. Proceedings third International Congress, Food Science and Technology, Washington, USA, agosto: 681-635, 1970.
- Labuza, T.P. The effect of Water Activity on Reaction Kinetics of Food Deterioration, *Food Technology*, :36-41 e 59, 1980.
- Labuza, T.P., Cassil, S. & Sinskey, A.J., Stability of intermediate moisture foods. 2. Microbiology. *Journal of Food Science*, 37:160, 1972.
- Leitão, M.F.F., Atividade de água e transformações microbiológicas de deterioração. I Seminário de Atividade de água em Alimentos. Ital - Campinas - 4, 5 e 6 nov 1987.
- Levi, A., Ramirez-Martinez, J.R. & Padua, H., Influence of heat and sulphur dioxide treatments on some quality characteristics of intermediate-moisture banana. *Journal*

- of Food Technology* , 15:557, 1980.
- Loesecke, H. W. Von, "Bananas. Chemistry, Physiology, Technology". 2nd. ed., Interscience Publishers, New York, 1950.
- Loncin, M., Bimbenet, J.J. & Lengus, J., Influence of the activity of water on the spoilage of food stuffs, *Journal of Food Technology*, 3:131, 1968.
- McWeeny, D.J., Sulfur Dioxide and Maillard Reaction in Food, *Progress of Food Nutrition Science*, 5:395-404, 1981.
- Magge, T.R.A., Hassaballah, A.A. & Murphy, W.R., Internal mass transfer during osmotic dehydration of apple slices in sugar solutions. *Irish Journal of Food Science and Technology*, 7(2):147-155, 1983.
- Marquard, D.W., Solution of Non-Linear Chemical Engineering Models, *Chemical Engineering Progress*, 55(6):65-70, June 1959.
- Marshall, B.J., Ohye, D.F. & Christian, J.H.B., Tolerance of bacteria to high concentrations of NaCl and glicerol in the growth medium. *Applied Microbiology*, 21:363, 1971.
- Miguel, M.H. & Wirth, H.F., Estabilidade da estocagem da banana nanica a umidade intermediária. V Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Viçosa, 6 a 9 dez 1981.
- Mowlaw, G., Takano, K., Asari, T., Kamoi, I. & Obara, T., Inactivation behavior of enzymes and changing pattern of some physicochemical properties during steam blanching of banana slices before further processing, *Nippon Shokuhinogyo Gakkaishi*, 28(12):620, 1981.

- Norrish, R.S., An equation for the activity coefficients and equilibrium relative humidities of water in confectionery syrups. *Journal of Food Technology*, 1:25-39, 1966.
- Obanu, Z.A. & Ledward, D.A., Reactivity of Sorbate and Glycerol in Some Model Intermediate Moisture Systems, *Food Chemistry*, 21:57-75, 1986.
- Onsager, L., Theories and Problems of Liquid Diffusion, *Ann. New York Acad. Sciences*, 46:241-256, 1945.
- O'Mahony, M., "Sensory Evaluation of Food - Statistical Methods and Procedures". Marcel Dekker Inc., New York, 1986.
- Petriella, C., Chirife, J., Resnik, S.L. & Lozano, R.D. , Solute effects at high water activity on nonenzymatic browning of glucose-lysine solutions -A research note. *Journal of Food Science*, 53(3):987-988, 1988.
- Ponting, J.D., The control of enzymatic browning of fruits. The first of a series of symposium on foods held at Oregon State College. Edited by H.W. Schltz. AVI Publishing Company, Westport, Connecticut, 1960.
- Ponting, J. D., Osmotic dehydration of fruits - Recent modifications and applications. *Process Biochemistry* 8:18-20, 1973.
- Potter, E.F., A modification of the iodine titration method for the determination of sulfur dioxide in dehydrated cabbage. *Food Technology*, 8:269-270, 1954.
- Potter, E.F. & Hendel, C.E., Determination of sulfite in dehydrated white potatoes by direct titration. *Food Technology*, 5:473-475, 1951.

- Prater, A.N., Johnson, C.M. & Pool, M.F., Determination of sulfur dioxide in dehydrated foods. *Industrial Engineering Chemistry, Anal. Ed.*, 16:153, 1944.
- Ram, H.Y.M., Ram, M. & Steward, F.C., Growth and Development of Banana Plant. 3: A. The Origin of the Inflorescence and the Development of the Flowers. B. The Structure and Development of the Fruit. *Annals of Botany, N.S.* 26(104):657-673, 1962.
- Ramanuja, M.N. & Jayaraman, K.S., Studies on the preparation and storage stability of intermediate moisture banana. *Journal of Food Science and Technology, Mysore* , 17:183, 1980.
- Ramirez-Martinez, J.R., Levi, A., Padua, H. & Bakal, A., Adstringency in an intermediate moisture banana product. *Journal of Food Science*, 42(5):1201, 1977.
- Segur, J.B. & Miner, C.S., Sugar solubility - Sucrose and dextrose in aqueous glycerol. *Agricultural and Food Chemistry*, 1(8):567-577, 1953.
- Sgarbieri, V.C., Aminoácidos da Polpa de Banana-nanica (*Musa Cavendishii*) e Banana maçã (*Musa Sapientum*), *Coletanea do ITAL*, 2:425-437, 1967/68.
- Sgarbieri, V.C. & Figueiredo, I.B., Transformações Bioquímicas da Banana Nanica. *Coletanea do ITAL*, 1:299-322, 1965/66.
- Simmonds, N.W., "Bananas". Imperial College of Trinidad. Longmans Green, 466p, 1959.
- Sinskey, A.J., New Developments in Intermediate Moisture Foods: Humectants, in *Intermediate Moisture Foods*

- Symposium, edited by R.Davies, G.G. Birch, & K.J.Parker, Eds., Applied Science Publication, London, 260, 1976.
- Tomasicchio, M., Andreotti, R & De Giorgi, A.** Disidratazione Parziale della Frutta per Osmosi. II-Ananas, Fragole e Susine. *Industria Conserve*, 61:108-114, 1986.
- Torregiani, D., Giangiacomo, R., Bertolo, G. & Abbo, E.,** Ricerche sulla Disidratazione Osmotica della Frutta. I-Idoneità Varietale delle Ciliege. *Industria Conserve*, 61:101-107, 1986.
- Troller, J.A. & Stinson, J.V.,** Influence of Water Activity on Growth and Enterotoxin Formation by *Staphylococcus aureus* in Foods. *Journal of Food Science*, 40:802, 1975.
- Van den Berg, C.,** Water Activity, in "Concentration and Drying of Foods". Edited by Diarmuid Mac Carthy. Elsevier Applied Science Publishers LTD. London and New York, 1986.
- Warmbier, H.C., Schnickels, R.A. & Labuza, T.P.,** Effect of Glycerol on Nonenzymatic Browning in a Solid Intermediate Moisture Model Food System. *Journal of Food Science*, 41:528-531, 1976.
- Williams, J.C.,** Chemical and Non-Enzimic Changes in Intermediate Moisture Foods, in Intermediate Moisture Foods Symposium, edited by R.Davies, G.G. Birch, & K.J. Parker. Applied Science Publishers, London, 1976.
- Wolfson, A.M.,** Banana Morphology. United Fruit Co., Research Dept. Bull., 4, 1928.

APENDICE 1

EQUAÇÕES DE DIFUSÃO

Bird *et alii* (1960) trata da difusão nos seguintes termos:

Para uma mistura binária, a equação de continuidade para cada um dos componentes (A e B) descreve a variação da concentração desse componente com respeito ao tempo t para um ponto fixo no espaço (coordenadas x, y, z). Esta variação resulta do movimento do componente (por exemplo, A), e das reações químicas que envolvem o componente em questão (r_A):

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \left[\frac{\partial n_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial n_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial n_{Az}}{\partial z} \right] = r_A \quad (\text{eq.1.A.})$$

onde n_{Ax} , n_{Ay} e n_{Az} são os componentes retangulares do vetor densidade de fluxo de matéria $n_A = \rho_A v_A$, sendo v_A a velocidade da espécie A relativa a coordenadas estacionárias, e ρ_A a concentração mássica de A.

Expressando a eq. 1.A. em notação vetorial:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + (\nabla \cdot n_A) = r_A \quad (\text{eq.2.A.})$$

Considerando o componente B, cuja equação de continuidade é equivalente, e somando as equações para os dois componentes, chega-se a

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\nabla \cdot \rho v) = 0 \quad (\text{eq.3.A.})$$

pois $n_A + n_B = \rho v$, onde v é a velocidade média mássica, e

$r_A + r_B = 0$, pela lei conservação de matéria.

Para um fluido de densidade constante, $(\nabla \cdot \mathbf{v}) = 0$

Uma forma mais útil para se obter os perfis de concentração, é substituir a densidade de fluxo n_A pela expressão que contém os gradientes de concentração, isto é,

$$n_A - w_A (n_A + n_B) = -\rho D_{AB} \nabla w_A \quad (\text{eq.4.A.})$$

onde $D_{AB} = D_{BA}$ é a difusividade em um sistema binário, e w_A a fração mássica do componente A. O segundo termo da equação expressa a densidade de fluxo mássico de A resultante do movimento global do fluido.

O vetor $j_A = -\rho D_{AB} \nabla w_A$ é a densidade de fluxo de A resultante da difusão sobreposta ao fluxo global.

Substituindo n_A na eq.2.A., obtém-se

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + (\nabla \cdot \rho_A \mathbf{v}) = (\nabla \cdot \rho D_{AB} \nabla w_A) + r_A \quad (\text{eq.5.A.})$$

Essa equação descreve os perfis de concentração em um sistema binário de difusão. A única restrição é haver ausência de difusão térmica, de pressão e forçada.

Sob as condições de densidade de solução constante, coeficiente de difusão constante, e ausência de reação química, a equação se transforma em

$$\frac{\partial \rho_{A2}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla \rho_A) = D_{AB} \nabla^2 \rho_A \quad (\text{eq.6.A.})$$

lembrando-se que $(\nabla \cdot \mathbf{v}) = 0$ para ρ constante.

Uma outra simplificação é considerar a velocidade média mássica \mathbf{v} nula. Dividindo-se a equação pelo peso molecular do componente A, obtém-se

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 c_A \quad (\text{eq.7.A.})$$

onde c_A é a concentração molar do componente A.

A equação acima é a chamada "Equação de Difusão" ou "Segunda Lei de Difusão de Fick". Segundo Crank (1975), a proposição de Fick partiu da observação de que a difusão, processo pelo qual a matéria é transportada de uma parte do sistema a outra, é resultado de movimentos moleculares ao acaso. Simplesmente porque há mais moléculas de um determinado elemento numa área onde ele existe inicialmente mais concentrado, é que há uma transferência líquida do mesmo para áreas onde ele existe menos concentrado, como resultado desses movimentos moleculares ao acaso. A transferência de calor por condução é também devido a movimentos moleculares ao acaso, e existe uma analogia óbvia entre os dois processos. Isso foi reconhecido por Fick em 1855, tendo sido o primeiro a tratar a difusão sobre uma base quantitativa, ao adotar a equação matemática de condução de calor derivada alguns anos antes (1822) por Fourier. A teoria matemática da difusão em substâncias isotrópicas é portanto baseada na hipótese de que a taxa de transferência da substância difusora através da área unitária de uma seção é proporcional ao gradiente de concentração medido normal à seção.

Deve-se recordar que o modelo proposto se restringe a uma mistura binária.

Em sistemas multicomponentes, é comum a generalização das fórmulas de difusão binária e as correlações do coeficiente de transferência de massa. Para

tanto, utiliza-se uma "difusividade binária efetiva" \mathcal{D}_{im} para a difusão do componente i na mistura. Esse coeficiente é análogo ao coeficiente binário, como definido em (eq.4.A):

$$n_i = -\rho \mathcal{D}_{im} \nabla w_i + w_i \sum_1^n n_j \quad (\text{eq.8.A.})$$

Deve-se atentar para o fato de que \mathcal{D}_{im} em geral não é constante. Nos casos em que a variação é de pouca importância, substitui-se simplesmente \mathcal{D}_{AB} por \mathcal{D}_{im} , pois é como se a espécie i estivesse numa mistura binária.

APENDICE 2

APENDICE 2.a.

DETERMINAÇÃO DE UMIDADE E SÓLIDOS TOTAIS

MÉTODO: Secagem em estufa a vácuo (25 pol Hg) com injeção de ar seco a, a 60°C, por 48 horas.

MATERIAIS:

Balança analítica

Dessecadores com material desidratante

Pesa filtros de vidro com tampa esmerilhada

Pinças

Estufa a vácuo

PROCEDIMENTO:

BANANA AO NATURAL E PROCESSADA

(a) Pesar de 1,5 a 2,0 gramas de amostra em pesa filtro previamente pesado.

(b) Levar à estufa por 48 horas, a 60°C.

(c) Retirar, esfriar em dessecador, e pesar.

APENDICE 2.b.

ANÁLISE DE AÇÚCARES TOTAIS E REDUTORES

MÉTODO : TITULAÇÃO DE OXIREDUÇÃO (A.O.A.C., 1970, 31.030)

MATERIAIS:

Frascos Erlenmeyer (125 ou 250 ml)

Balões volumétricos (100 , 250 e 500 ml)

Pipetas (5, 10 e 25 ml)

Bicos de Bunsen, Tripés e Telas

Bureta de 50 ml, e suporte

Banho-maria (68-70°C)

Termômetros

Funis

Proveta (10ml)

pHmetro

REAGENTES:

(a) Amostra problema

(b) Solução A de Soxhlet:

Sulfato cúprico ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), água destilada, e ácido sulfúrico concentrado.

Dissolver 34,639g de sulfato cúprico em água destilada, adicionar 0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado, e completar o volume a 500 ml de água destilada.

(c) Solução B de Soxhlet:

Tartarato duplo de sódio e potássio ($\text{KNaC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), e NaOH.

Dissolver 172g de tartarato e 50g de NaOH em água destilada. Completar o volume a 500 ml com água destilada. Deixar decantar. Filtrar em algodão de vidro.

(d) Solução de ferrocianeto de potássio (hexacianoferrato II de potássio) - $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ - 0,25M.

(e) Solução de acetato de zinco 1 M, contendo ácido acético glacial - 20 ml.

(f) Solução de azul de metileno a 1%

(g) HCl concentrado

(h) Papel indicador de vermelho do congo

(i) NaOH 40%

- (j) HCl 1N
- (l) NaOH 0,1N
- (m) Papel de filtro

PROCEDIMENTO

PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Homogeneizar a amostra com auxílio de um garfo, rapidamente para não perder umidade da mesma. Pesar por volta de 7 gramas num erlenmeyer de 250 ml. Adicionar aproximadamente 180 ml de água destilada. Tampar e agitar por 3 horas em agitador tipo shaker. Ao fim da extração, transferir para um balão volumétrico de 500 ml, lavando o erlenmeyer com água destilada, mas sem completar o volume. Adicionar quantidades iguais de solução de ferrocianeto de potássio 0,25M e de acetato de zinco 1M (por exemplo, 5 ml de cada). Agitar o balão com movimentos circulares, completar o volume com água destilada, agitar novamente, e filtrar em papel de filtro seco para um frasco seco de 500 ml. Determinar açúcares redutores nessa solução a que chamaremos de A, e expressar como porcentagem de glicose na amostra.

INVERSÃO DA SACAROSE PARA DETERMINAÇÃO DE AÇÚCARES TOTAIS

Pipetar 50 ml da solução A, e passar para um balão volumétrico de 100 ml. Adicionar 5 ml de HCl concentrado com uma proveta. Colocar um termômetro dentro do balão e aquecer o conjunto num banho-maria a 68-70°C. Quando a temperatura da solução chegar a 68-70°C, esperar 5 minutos. Decorrido esse tempo, resfriar o balão rapidamente. Colocar um pedaço bem pequeno de papel indicador Vermelho do Congo na

solução dentro do balão. Proceder à neutralização com NaOH 40% até o papel tomar uma cor intermediária entre o azul e o vermelho. Completar o volume a 100 ml, agitar e filtrar se necessário. Determinar açúcares totais nessa solução a que chamaremos de solução B, e expressar como grama de glicose por 100 miligramas ou 100 ml de amostra, não se esquecendo das diluições feitas.

MÉTODO DE LANE E EYNON

1. Preparar o licor de Fehling misturando partes iguais das soluções A e B de Soxhlet. Usar pipetas volumétricas e um erlenmeyer de 500 ml. Preparar um volume suficiente para as titulações a serem feitas. Agitar bem. O licor de Fehling tem um título de 1 ml = 5,00 mg de glicose.
2. Colocar a solução A em uma bureta de 50 ml.
3. Pipetar 5 ou 10 ml do licor de Fehling para um erlenmeyer de 125 ou 250 ml. Juntar igual volume de água destilada.
4. Usando um bico de Bunsen, aquecer o licor de Fehling até a fervura. Juntar então cerca de 6 ml da solução A que está na bureta.
5. Deixar ferver novamente e adicionar 3 a 4 gotas da solução de azul de metileno a 1%. Reiniciar a titulação juntando 0,5 ml de cada vez da solução A. Manter o licor fervendo e agir rapidamente. O tempo gasto na titulação não deve ultrapassar 3 minutos.
6. Quando o ponto final estiver próximo, a cor azul do sobrenadante começa a desaparecer, deixando ver mais claramente o precipitado vermelho de óxido cuproso. Deste

ponto em diante, continuar a titulação gota a gota.

7. O ponto final é atingido quando a solução sobrenadante estiver totalmente incolor, ou seja, quando a cor do azul de metileno desaparecer.

8. Repetir a titulação com a solução A, juntando de uma vez o volume gasto na primeira titulação, menos 1 ml. Quando a fervura recomeçar, adicionar 3 ou 4 gotas de azul de metileno e continuar a titulação gota a gota, vagarosamente até o desaparecimento da cor de azul de metileno.

9. Repetir o mesmo procedimento (de 1 a 8) com a solução B, para determinar açúcares totais.

TITULO

Pesar exatamente 0,250 g de glicose, e transferir para um balão volumétrico de 100 ml, com auxílio de água destilada. Completar o volume. Titular da mesma forma.

CÁLCULOS

Subtrair a porcentagem de açúcares redutores expressos em glicose da porcentagem de açúcares totais também expressos em glicose. Multiplicar o resultado da subtração por 0,95 (por causa da incorporação de uma molécula de água durante a hidrólise). O resultado é a porcentagem de sacarose na amostra.

APÊNDICE 2.c.

ANÁLISE DE GLICEROL

MÉTODO: TITULAÇÃO POR DICROMATO DE POTÁSSIO

MATERIAL:

Balões volumétricos (250 ml)

Erlenmeyers (500 ml)

Pipetas

Buretas e suportes

Banho a 76 - 78°C

Shaecker

Balança semi-analítica

Banho termostático com refrigeração, 20°C

SOLUÇÕES

1. Solução de dicromato de potássio forte

Dissolver 74,55g de $K_2Cr_2O_7$ seco recristalizado em água. Adicionar 150 ml de ácido sulfúrico. Esfriar. Diluir a 1 litro, a 20°C.

1 ml dessa solução equivale a 0,01000g de glicérol, ou 0,01142g de açúcar invertido, ou ainda 0,01084g de sacarose.

O coeficiente de expansão dessa solução é alto com a temperatura. Daí a necessidade de se trabalhar exatamente a 20°C.

2. Solução de dicromato de potássio fraca

Tomar 12,5 ml da solução forte, a 20°C, e diluir a 500 ml.

3. Solução de sulfato de amônio ferroso

Dissolver 30g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ em água destilada, em balão volumétrico de 1 litro. Adicionar 50 ml de ácido sulfúrico, com balão imerso em gelo. Esfriar e diluir a 1 litro.

1 ml dessa solução equivale a 2 ml da solução de

dicromato de potássio fraca.

4. Indicador: difenilamina

Dissolver 1g em 100 ml de ácido sulfúrico.

5. Solução retardante de ácido sulfúrico-fosfórico.

Diluir 150 ml de xarope de ácido fosfórico em 600 ml de água, e em seguida diluir 250 ml de ácido sulfúrico.

TÍTULO

Adicionar a um erlenmeyer com aproximadamente 100 ml de água destilada, 15 ml da solução retardante, 10 ml exatos da solução de sulfato de amônio ferroso, e 3 gotas de difenilamina. Titular com a solução fraca de dicromato de potássio.

PROCEDIMENTO

A titulação é feita para glicerol e açúcares.

Tomar 25 ml da solução A preparada para a análise de açúcares redutores, em balão volumétrico de 250 ml. Adicionar 50 ml de água destilada, e a seguir 25 ml de ácido sulfúrico lentamente, com o balão imerso em banho de gelo.

Adicionar 12,5ml de solução de dicromato de potássio concentrada, a 20°C, vagarosamente.

Deixar em banho a 76-78°C, por 3 horas, para que a oxidação se processe.

Esfriar a 20°C, e diluir a 250 ml com água destilada a 20°C..

Passar a solução à bureta.

Titular em erlenmeyer contendo 100 ml de água destilada, 15 ml de ácido sulfúrico-fosfórico retardante, 10 ml de sulfato de amônio ferroso (exatamente), e 3 gotas de solução de indicador.

A cor, de verde ou azul acinzentado dever virar para violeta.

APENDICE 2.d.

ANALISE QUANTITATIVA DE SO_2

MÉTODO: MÉTODO DIRETO DE TITULAÇÃO COM IODO -

MÉTODO MODIFICADO DE POTTER (1953)

MATERIAL:

Erlenmeyers de 250 ml.

Pipetas

Buretas de 10 ml e suportes

Balança analítica

REAGENTES:

NaOH 5 N

HCl 5 N

Solução de amido 1%

Solução de iodo 0,01 N

Peróxido de hidrogênio 3%

PROCEDIMENTO:

Em dois erlenmeyers de 250 ml, suspender 5 g de amostra desidratada em aproximadamente 130 ml de água destilada.

Adicionar 5 ml de hidróxido de sódio em cada um.

Agitar delicadamente, tendo o cuidado de não

incorporar ar na solução, e deixar em descanso por 20 minutos.

Adicionar a uma das amostras 7 ml de HCl 5 N, e dar uma mexida para evitar heterogeneidade na concentração.

A seguir, adicionar 10 ml de solução de amido 1%, e titular imediatamente com solução de iodo 0,01N, para uma cor azul definida, devendo permanecer por 60 segundos. É importante que a amostra seja titulada uma única vez, antes de ocorrer recombinação.

Para determinar os outros materiais redutores que não o sulfito, acidificar uma segunda amostra da mesma maneira, e a seguir, adicionar 2 ml de peróxido de hidrogênio 3%, para oxidar o sulfito a sulfato.

A seguir, adicionar 10 ml de amido 1%, e titular imediatamente com solução de iodo 0,01 N, como feito anteriormente.

A diferença entre os dois resultados é a quantidade de sulfito apresentada pela amostra.

APÊNDICE 2.e.

ANÁLISE QUANTITATIVA DE SORBATO DE POTÁSSIO

MÉTODO: ANÁLISE POR EMISSÃO ESPECTROQUÍMICA

MATERIAL:

6 balões volumétricos de 100 ml, e 5 balões de 50 ml.

Espectrofotômetro - leitura em UV

Solução de sorbato de potássio (1,0 mg/ml)

Dissolver 100 mg de Ksorbato em água destilada,

e diluir a 100 ml.

PREPARAÇÃO DA CURVA PADRÃO:

Pipetar 1, 2, 3, 4, e 5 ml de solução de sorbato de potássio em cada um dos balões volumétricos de 100 ml, e diluir até o volume com água destilada.

Transferir 5 ml de alíquota de cada balão para um outro de 50 ml (balão volumétrico com tampa).

Completar o volume com água destilada.

Ler as amostras na faixa de 254 a 261 nm, de 1 em 1, tomando o máximo valor (A).

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Proceder como em APENDICE 2.b. na extração de açucares da fruta. Tomar 10 ml do extrato filtrado em balão de 100 ml, e diluir com água destilada até a marca.

DETERMINAÇÃO

Ler o filtrado entre os comprimentos de onda de 254 a 261 nm.

APENDICE 3

ENSAIO NÚMERO 1														
T=50C Csac=72,04% d=2,91cm														
Tempo (hora)	ST m(%)	ST CV(%)	UM m(%)	UM CV(%)	AR m(%)	AR CV(%)	SAC m(%)	SAC CV(%)	INST m(%)	Ksorb ppm	Ksorb CV(%)	KMe ppm	aw m	aw CV(%)
0	26,99	1,37	73,01	0,50	5,55	1,26	9,23	1,61	12,21	0	-	36	0,985	0,00
0,5	41,24	1,12	58,76	0,86	4,70	0,64	23,57	1,23	12,97	316	5,15	50	0,980	0,71
1	44,59	2,65	55,41	2,13	5,46	4,58	24,48	1,56	14,65	405	1,22	52	0,980	0,00
2	49,28	2,60	50,72	2,52	(5,00)	-	(27,87)	-	16,41	521	5,02	126	0,950	0,00
4	56,94	0,35	43,06	0,45	4,48	5,36	38,95	2,43	13,51	809	4,11	134	0,944	0,15
6	62,48	1,10	37,52	1,84	(4,30)	-	(39,64)	-	18,54	869	1,22	129	0,899	1,02
Cequil	78,00		22,00		0,00		58,00							

ENSAIO NÚMERO 2														
T=40C Csac=70,02% d=2,66cm														
Tempo (hora)	ST m(%)	ST CV(%)	UM m(%)	UM CV(%)	AR m(%)	AR CV(%)	SAC m(%)	SAC CV(%)	INST m(%)	Ksorb ppm	Ksorb CV(%)	KMe ppm	aw m	aw CV(%)
0	28,69	0,80	71,31	0,32	3,4	1,47	9,40	3,19	15,89	0	-	32	0,986	
0,5	40,38	0,74	59,62	0,50	2,83	1,06	22,43	1,74	15,12	445	2,86	57	0,973	
1	43,61	1,70	56,39	1,31	2,75	0,73	24,06	0,04	16,80	533	1,99	54	0,987	
2	48,18	0,85	51,82	0,79	2,69	0,37	28,70	2,61	16,79	655	0,54	30	0,966	
4	53,16	0,58	48,82	0,66	2,47	4,86	36,26	0,30	14,45	876	2,10	80	0,959	
6	57,75	0,47	42,25	0,64	2,44	3,28	37,36	0,88	17,95	968	3,65	58	0,952	
Cequil	74,00		24,00		0,00		56,00						0,849	

ENSAIO NÚMERO 3														
T=30C Csac=68,18% d=3,12cm														
Tempo (hora)	ST m(%)	ST CV(%)	UM m(%)	UM CV(%)	AR m(%)	AR CV(%)	SAC m(%)	SAC CV(%)	INST m(%)	Ksorb ppm	Ksorb CV(%)	KMe ppm	aw m	aw CV(%)
0	29,53	2,30	70,47	0,68	4,28	0,08	10,02	0,01	15,23	0	-	26	0,981	0,41
0,5	38,49	0,21	61,51	0,08	(4,30)	-	(18,95)	-	15,24	190	3,72	29	0,975	0,62
1	41,11	1,53	58,89	0,63	4,72	0,06	21,79	0,01	14,60	298	1,90	30	0,978	0,82
2	46,86	1,28	53,14	0,60	4,41	0,01	25,65	0,91	16,80	417	7,46	30	0,973	0,51
4	52,99	0,64	47,01	0,34	4,81	0,05	30,87	0,52	17,31	621	2,05	36	0,965	0,41
6	56,69	1,50	44,31	0,85	3,76	0,15	35,76	1,65	16,97	760	9,12	62	0,949	-
Cequil	73,56		26,44		0,00		53,35						0,823	

ENSAIO NÚMERO 4														
T=50C Csac=68,18% d=3,10cm														
Tempo (hora)	ST m(%)	ST CV(%)	UM m(%)	UM CV(%)	AR m(%)	AR CV(%)	SAC m(%)	SAC CV(%)	INST m(%)	Ksorb %	Ksorb CV(%)	KMe ppm	aw m	aw CV(%)
0	23,88	2,01	76,12	0,63	3,56	0,56	6,15	1,79	14,17	0	-	21	0,979	0,51
0,5	36,88	2,58	63,12	1,51	3,94	1,52	16,81	0,83	16,13	410	2,41	23	0,975	0,21
1	40,19	3,06	59,81	2,06	3,72	1,08	20,69	0,53	15,78	579	0,98	27	0,974	0,21
2	45,16	6,31	54,84	5,20	3,99	0,75	25,02	0,36	16,15	727	1,07	35	0,968	0,62
4	55,24	2,64	44,76	3,26	3,91	0,26	33,16	1,33	18,17	1036	1,02	41	0,949	0,42
6	60,25	3,87	39,75	5,86	3,66	0	35,85	0,70	20,74	1165	0,73	37	0,939	1,06
Cequil	75,38		24,62		0,00		56,65						0,855	

ENSAIO NÚMERO 5		T=30C		Csac=60,00%				d=2,58cm						
Tempo (hora)	ST m(%)	ST CV(%)	UM m(%)	UM CV(%)	AR m(%)	AR CV(%)	SAC m(%)	SAC CV(%)	INS† m(%)	Ksorb ppm	Ksorb CV(%)	KMe ppm	aw m	aw CV(%)
0	26,54	1,96	73,46	0,71	2,22	4,05	6,55	2,44	17,77	0	-	22	0,980	0,51
0,5	35,73	2,91	64,27	1,62	2,21	0,45	15,17	2,44	18,35	344	1,52	22	0,976	0,20
1	38,78	0,62	61,22	0,39	2,13	0,94	16,11	0,06	20,54	417	1,19	24	0,977	0,20
2	43,16	1,51	56,84	1,14	2,25	0,44	20,65	1,16	20,26	604	0,47	22	0,975	0,31
4	47,33	4,58	52,67	4,12	2,20	0,45	23,52	0,47	21,61	779	1,63	26	0,972	0,31
6	53,28	4,13	46,72	4,71	2,06	3,88	26,42	2,46	24,80	936	1,89	27	0,966	0,10
Cequil	66,24		33,76		0,00		49,09						0,904	

ENSAIO NÚMERO 6		T=50C		Csac=60,00%				d=3,02cm						
Tempo (hora)	ST m(%)	ST CV(%)	UM m(%)	UM CV(%)	AR m(%)	AR CV(%)	SAC m(%)	SAC CV(%)	INS† m(%)	Ksorb ppm	Ksorb CV(%)	KMe ppm	aw m	aw CV(%)
0	23,79	2,86	76,22	0,89	2,41	6,64	7,85	4,59	13,53	0	-	25	0,978	0,41
0,5	34,86	1,81	65,14	0,97	3,10	1,61	18,74	0,59	13,02	273	1,55	24	0,976	0,31
1	39,76	2,97	60,24	1,96	3,04	0,33	22,27	0,72	14,45	469	1,81	25	0,973	0,31
2	46,27	4,02	53,73	3,46	2,55	0,39	27,92	0,25	15,80	747	0,95	24	0,970	0,41
4	53,04	7,15	46,96	8,07	2,32	1,29	35,93	0,70	14,79	1053	3,02	32	0,957	0,42
6	57,48	0,80	42,52	1,08	2,38	0,84	37,93	1,69	17,17	1155	0,18	47	0,940	0,32
Cequil	65,33		34,67		0,00		51,48						0,903	

ENSAIO NÚMERO 7		T=30C		Csac=47,16%				d=2,86cm						
Tempo (hora)	ST m(%)	ST CV(%)	UM m(%)	UM CV(%)	AR m(%)	AR CV(%)	SAC m(%)	SAC CV(%)	INS† m(%)	Ksorb ppm	Ksorb CV(%)	KMe ppm	aw m	aw CV(%)
0	27,22	1,25	72,78	0,47	2,62	0,38	5,41	0,00	19,19	0	-	20	0,984	0,51
0,5	34,01	0,18	65,99	0,09	2,07	2,90	12,40	0,65	19,54	235	1,50	22	0,982	0,51
1	36,07	0,64	63,93	0,36	2,14	0,47	14,12	0,71	19,81	334	2,96	21	0,982	0,41
2	40,46	4,60	59,54	3,12	1,90	0,53	17,48	0,23	21,08	520	2,04	26	0,980	0,51
4	43,30	1,27	56,70	0,97	1,96	1,02	20,94	0,62	20,40	678	2,61	24	0,977	0,41
6	46,34	0,76	53,66	0,65	1,62	1,23	23,38	0,77	21,34	828	1,20	23	0,978	0,61
Cequil	53,43		46,57		0,00		39,01						0,947	

ENSAIO NÚMERO 8		T=40C		Csac=47,16%				d=2,40cm						
Tempo (hora)	ST m(%)	ST CV(%)	UM m(%)	UM CV(%)	AR m(%)	AR CV(%)	SAC m(%)	SAC CV(%)	INS† m(%)	Ksorb ppm	Ksorb CV(%)	KMe ppm	aw m	aw CV(%)
0	26,62	3,15	73,38	1,50	1,43	0,00	6,15	0,49	19,04	0	-	23	0,972	0,93
0,5	34,93	3,12	65,07	1,68	1,5	2,00	14,89	0,47	18,54	332	3,62	23	0,968	0,83
1	37,58	0,75	62,42	0,45	1,34	0,75	17,34	0,46	18,90	503	0,14	19	0,969	0,62
2	41,34	1,89	58,66	1,33	1,23	0,00	20,95	0,57	19,16	649	3,81	28	0,969	0,62
4	45,26	2,72	54,74	2,25	1,28	0,78	25,10	0,36	18,88	842	0,50	23	0,966	0,72
6	49,06	0,75	50,94	0,73	(1,25)	-	(27,72)	-	20,09	1055	2,08	29	0,963	0,73
Cequil	52,81		47,19		0,00		39,98						0,950	

ENSAIO NÚMERO 9		T=50C Csac=47,16%						d=2,64cm						
Tempo (hora)	ST m(%)	ST CV(%)	UM m(%)	UM CV(%)	AR m(%)	AR CV(%)	SAC m(%)	SAC CV(%)	INS# m(%)	Ksorb ppm	Ksorb CV(%)	KMe ppm	aw m	aw CV(%)
0	26,24	0,23	73,76	0,08	2,55	6,67	5,52	2,17	18,17	0	-	12	0,982	0,51
0,5	36,10	2,38	63,90	1,35	1,95	2,05	16,48	0,30	17,67	534	1,32	25	0,977	0,51
1	38,87	1,11	61,13	0,70	1,91	1,57	19,20	0,05	17,76	685	0,41	21	0,977	0,61
2	42,91	4,78	57,09	3,59	1,67	2,99	22,94	0,57	18,30	869	1,30	28	0,976	0,31
Equil	53,68		46,32		0,00		40,77						0,957	

ENSAIO NÚMERO 10		T=30C Csac=47,16% Cglic=13,21%						d=3,20cm									
Tempo (hora)	ST m(%)	ST CV(%)	UM m(%)	UM CV(%)	AR m(%)	AR CV(%)	SAC m(%)	SAC CV(%)	INS# m(%)	Glic m(%)	MOD# m(%)	MOD# CV(%)	Ksorb ppm	Ksorb CV(%)	KMe ppm	aw m	aw CV(%)
0	27,00	0,63	73,00	0,23	3,17	3,15	9,20	0,11	14,63	0,00	1,22	3,28	0	-	21	0,976	0,20
0,5	35,54	0,25	64,46	0,14	3,33	0,60	14,16	1,62	16,25	1,80	3,06	0,33	289	1,71	23	0,981	0,51
1	37,35	1,04	62,65	0,62	3,54	1,98	15,56	2,96	15,81	2,44	3,73	14,48	393	5,76	35	0,971	0,51
2	41,74	0,41	58,26	0,29	3,21	3,74	19,00	0,42	15,84	3,69	5,02	-	527	0,67	34	0,969	0,31
4	47,08	0,83	52,92	0,74	2,72	2,94	22,86	1,09	16,53	4,97	6,30	0,63	749	0,19	41	0,953	0,63
6	50,86	0,79	49,14	0,81	3,31	0,30	24,01	0,12	18,33	5,21	6,72	3,72	794	0,18	36	0,944	0,64
Equil	63,03		36,97		0,00		38,71			9,00						0,842	

ENSAIO NÚMERO 11		T=40C Csac=47,16% Cglic=13,21%						d=2,66cm									
Tempo (hora)	ST m(%)	ST CV(%)	UM m(%)	UM CV(%)	AR m(%)	AR CV(%)	SAC m(%)	SAC CV(%)	INS# m(%)	Glic m(%)	MOD# m(%)	MOD# CV(%)	Ksorb ppm	Ksorb CV(%)	KMe ppm	aw m	aw CV(%)
0	27,00	2,67	73,00	0,99	2,70	0,74	8,28	1,21	16,02	0,00	0,74	12,16	0	-	26	0,979	1,53
0,5	37,41	1,66	62,59	0,99	2,33	0,43	16,57	0,91	15,85	2,66	3,34	0,90	484	0,29	38	0,976	1,84
1	40,71	1,42	59,29	0,98	2,33	0,43	18,83	1,54	15,79	3,76	4,46	6,28	600	1,41	46	0,965	1,45
2	44,94	3,45	55,06	1,18	2,10	2,86	22,53	1,86	15,77	4,54	5,22	9,58	743	1,52	45	0,949	1,16
4	50,56	2,23	49,44	2,29	2,04	0,49	25,36	1,58	17,20	5,96	6,73	3,71	891	0,79	51	0,926	1,40
6	54,15	0,20	45,85	0,24	1,92	4,17	28,44	0,21	16,33	7,46	8,23	4,50	1044	0,14	58	0,912	1,86
Equil	61,37		38,63		0,00		39,35			8,81						0,857	

ENSAIO NÚMERO 12		T=50C Csac=47,16% Cglic=13,21%						d=2,60cm									
Tempo (hora)	ST m(%)	ST CV(%)	UM m(%)	UM CV(%)	AR m(%)	AR CV(%)	SAC m(%)	SAC CV(%)	INS# m(%)	Glic m(%)	MOD# m(%)	MOD# CV(%)	Ksorb ppm	Ksorb CV(%)	KMe ppm	aw m	aw CV(%)
0	27,54	6,64	72,46	2,53	2,52	0,00	6,62	3,47	18,40	0,00	1,10	5,45	0	-	19	0,981	0,51
0,5	40,11	1,55	59,89	1,04	2,15	0,00	16,33	1,29	17,72	3,91	4,92	2,85	532	0,13	28	0,964	1,66
1	45,30	2,25	54,70	1,86	1,92	1,56	19,55	0,31	18,12	5,71	6,71	5,71	707	1,10	29	0,954	1,36
2	50,80	1,50	49,20	1,54	1,83	3,28	23,22	1,72	19,16	6,59	7,64	6,59	873	0,57	28	0,946	0,53
4	56,43	2,13	43,57	2,75	1,86	2,15	26,20	0,80	20,87	7,50	8,67	7,50	960	0,66	26	0,927	0,76
6	60,23	0,12	39,77	0,18	1,52	12,50	29,85	1,17	19,14	9,72	10,82	9,72	1138	0,25	37	0,896	0,89
Equil	61,40		38,60		0,00		39,88			10,43						0,866	

ENSAIO NÚMERO 13 T=30C Csac=47,16% Cglic=26,42% d=3,04cm

Tempo (hora)	ST m(%)	ST CV(%)	UM m(%)	UM CV(%)	AR m(%)	AR CV(%)	SAC m(%)	SAC CV(%)	INS† m(%)	Glic m(%)	MOD†† m(%)	MOD†† CV(%)	Ksorb ppm	Ksorb CV(%)	KMe ppm	aw m	aw CV(%)
0	25,42	1,30	74,58	0,44	2,83	3,89	9,18	4,68	13,41	0,00	1,87	13,90	0	-	31	0,985	0,51
0,5	35,64	0,34	64,36	0,19	2,42	0,41	14,50	1,86	14,57	4,15	6,07	1,81	288	0,98	27	0,976	0,31
1	38,68	1,16	61,32	0,73	(2,50)	-	(16,22)	-	14,79	5,17	7,27	1,51	337	1,26	46	0,955	0,21
2	44,11	0,75	55,89	0,59	(2,50)	-	(18,69)	-	16,40	6,52	8,85	-	443	0,80	51	0,049	0,11
4	52,01	1,90	47,99	2,06	(2,50)	-	(19,84)	-	19,85	9,82	12,45	-	674	-	31	0,912	0,44
6	55,93	0,52	44,07	0,66	3,22	3,42	24,64	1,01	16,67	11,40	14,09	1,70	749	0,76	52	0,883	0,11
Cequil	73,76		26,24		0,00		39,65			19,62							0,702

ENSAIO NÚMERO 14 T=50C Csac=47,16% Cglic=26,42% d=2,70cm

Tempo (hora)	ST m(%)	ST CV(%)	UM m(%)	UM CV(%)	AR m(%)	AR CV(%)	SAC m(%)	SAC CV(%)	INS† m(%)	Glic m(%)	MOD†† m(%)	MOD†† CV(%)	Ksorb ppm	Ksorb CV(%)	KMe ppm	aw m	aw CV(%)
0	25,06	2,08	74,94	0,69	2,76	1,45	8,86	1,81	13,44	0,00	1,73	11,56	0	-	33	0,977	0,51
0,5	40,36	3,90	59,64	2,63	2,35	1,70	17,80	0,22	14,15	6,06	7,88	0,38	418	1,01	33	0,966	0,52
1	44,80	1,14	55,2	0,92	2,31	2,60	20,34	1,62	14,31	7,84	9,63	1,66	521	0,27	34	0,945	0,32
2	49,54	2,38	50,46	2,34	2,49	1,61	23,81	0,21	12,62	10,62	12,54	1,12	671	0,11	41	0,917	0,98
4	59,96	2,52	40,04	3,77	2,32	0,00	29,28	0,79	13,53	14,83	16,83	0,48	933	0,68	45	0,867	0,81
6	64,31	1,82	35,69	3,28	2,37	1,69	30,63	2,15	14,99	16,32	18,51	1,08	1133	15,10	53	0,827	0,73
Cequil	73,92		26,08		0,00		39,54			21,46							0,704

d=DIÂMETRO MÉDIO

ST=SÓLIDOS TOTAIS

UM=UMIDADE

AR=AÇÚCARES REDUTORES

Glic=GLICEROL

SAC=SACAROSE

m=MÉDIA

CV=COEFICIENTE DE VARIÂNCIA

INS=INSOLÚVEIS

Ksorb=SORBATO DE POTÁSSIO

KMe=METABISSULFITO DE POTÁSSIO

Aw=ATIVIDADE DE ÁGUA

() VALORES ESTIMADOS A PARTIR DOS AÇÚCARES TOTAIS

† INS=ST-AR-SAC-Glic

†† MOD=MATÉRIA OXIDADA PELO DICROMATO

Com respeito às análises, procedeu-se à determinação de umidade com amostragem em triplicata. Sobre os resultados reportados neste apêndice, pode-se observar os coeficientes de variância, que vão de 0,08% a 5,86%, prevalecendo valores abaixo de 2%. Os coeficientes de variância são a razão entre o desvio padrão e a média dos dados. Na determinação do desvio padrão considera-se $N-1$ amostras, onde N é o número das mesmas. Dessa forma, leva-se em conta a perda de um grau de liberdade que acontece ao se calcular o desvio.

As análises de açúcares totais e redutores foram realizadas em duplicata. Para sacarose, obteve-se coeficientes de variância entre 0,01% e 4,68%, prevalecendo valores abaixo de 2%. Os açúcares redutores apresentam coeficientes de variância entre 0% e 6,67%, com uma exceção: 12,50%. Prevalectem também valores abaixo de 2%.

Glicerol também foi determinado em duplicata. Nas tabelas deste apêndice, são apresentados os coeficientes de variância para a matéria oxidada pelo dicromato, que é o resultado direto da análise química. Esses coeficientes variam entre 0,33% e 14,48%.

Sorbato de potássio e metabissulfito de potássio também foram analisados em duplicata. O primeiro composto apresentou coeficientes de variância baixos, de 0,11% a 3,81%, com uma única exceção: 15,10%. Porém, a análise de metabissulfito de potássio, cujos percentuais de recuperação determinados em testes preliminares pareciam aceitáveis, não foi apropriada para os produtos em questão. Os resultados foram extremamente baixos, quando comparados a valores

reportados na literatura para banana ao natural (Loesecke, 1950).

Por fim, as análises de atividade de água foram conduzidas, na maioria dos casos, em triplicata. Os coeficientes de variância são bastante baixos, inferiores a 1% quase que na totalidade, com exceção das medidas relativas aos ensaios 11 e 12, que, no entanto, não ultrapassam 2%.

APÊNDICE 4

ENSAIO NÚMERO 1					
T=50C Csac=72,04%					
Período de tempo (hora)	UM (%)	ST (%)	SAC (%)	AR (%)	Massa (%)
0 - 0,5	-13,42	14,84	14,68	-0,79	1,42
0 - 1	-21,10	13,65	13,42	-0,50	-7,45
0 - 2	-34,32	10,60	(12,03)	(-1,74)	-23,72
0 - 4	-29,41	30,67	30,21	-1,02	1,25
0 - 6	-49,06	12,90	(16,08)	(-2,80)	-36,16

ENSAIO NÚMERO 2					
T=40C Csac=70,02%					
Período de tempo (hora)	UM (%)	ST (%)	SAC (%)	AR (%)	Massa (%)
0 - 0,5	-5,20	16,08	15,47	-0,26	10,88
0 - 1	-14,43	16,05	15,05	-0,60	1,62
0 - 2	-16,97	21,83	20,69	-0,58	4,86
0 - 4	-20,40	29,12	30,02	-0,72	8,72
0 - 6	-33,40	23,13	24,13	-1,21	-10,27

ENSAIO NÚMERO 3					
T=30C Csac=68,18%					
Período de tempo (hora)	UM (%)	ST (%)	SAC (%)	AR (%)	Massa (%)
0 - 0,5	-9,88	8,38	(8,65)	(-0,04)	-1,50
0 - 1	-11,21	11,83	11,91	0,47	0,62
0 - 2	-17,84	16,88	15,16	0,08	-0,66
0 - 4	-26,85	19,64	18,63	0,19	-7,20
0 - 6	-20,29	27,46	28,31	-0,25	7,17

ENSAIO NÚMERO 4					
T=50C Csac=68,18%					
Período de tempo (hora)	UM (%)	ST (%)	SAC (%)	AR (%)	Massa (%)
0 - 0,5	-19,97	8,93	8,80	-0,05	-11,04
0 - 1	-28,63	10,32	11,97	-0,51	-16,88
0 - 2	-31,82	12,60	14,06	-0,34	-19,21
0 - 4	-43,86	15,93	17,75	-0,74	-27,93
0 - 6	-49,60	16,30	17,76	-0,01	-33,30

ENSAIO NÚMERO 5		T=30C Csac=60,00%			
Período de tempo (hora)	UM (%)	ST (%)	SAC (%)	AR (%)	Massa (%)
0 - 0,5	-10,70	8,36	8,26	-0,07	-2,34
0 - 1	-17,60	8,85	8,15	-0,28	-8,75
0 - 2	-22,64	12,04	11,91	-0,21	-10,60
0 - 4	-31,83	12,76	12,49	-0,44	-19,08
0 - 6	-37,62	12,98	13,36	-0,67	-24,64

ENSAIO NÚMERO 6		T=50C Csac=60,00%			
Período de tempo (hora)	UM (%)	ST (%)	SAC (%)	AR (%)	Massa (%)
0 - 0,5	-14,39	9,30	9,94	0,53	-5,08
0 - 1	-21,46	12,35	12,39	0,36	-9,10
0 - 2	-30,02	16,00	16,16	-0,21	-14,01
0 - 4	-36,79	17,08	21,00	-0,55	-19,71
0 - 6	-44,14	19,58	20,77	-0,61	-24,55

ENSAIO NÚMERO 7		T=30C Csac=47,16%			
Período de tempo (hora)	UM (%)	ST (%)	SAC (%)	AR (%)	Massa (%)
0 - 0,5	-4,36	8,04	7,45	-0,47	3,69
0 - 1	-11,75	7,22	8,07	-0,58	-4,53
0 - 2	-12,42	13,80	12,31	-0,69	1,38
0 - 4	-21,90	11,64	13,38	-0,86	-10,26
0 - 6	-23,52	15,32	16,05	-1,14	-8,20

ENSAIO NÚMERO 8		T=40C Csac=47,16%			
Período de tempo (hora)	UM (%)	ST (%)	SAC (%)	AR (%)	Massa (%)
0 - 0,5	-5,11	10,03	9,47	0,14	4,92
0 - 1	-7,32	13,14	12,20	-0,01	5,82
0 - 2	-13,30	15,71	15,31	-0,17	2,42
0 - 4	-20,10	17,44	18,28	-0,19	-2,66
0 - 6	-24,39	20,58	20,51	-0,23	-3,81

ENSAIO NÚMERO 9						
		T=50C	Csac=47,16%			
Período de tempo (hora)	UM %	ST %	SAC %	AR %	Massa %	
0 - 0,5	-1,62	14,52	13,09	-0,34	12,90	
0 - 1	-6,67	16,41	15,55	-0,45	9,74	
0 - 2	-8,18	20,74	20,30	-0,67	12,57	

ENSAIO NÚMERO 10						
		T=30C	Csac=47,16%	Cglic=13,21%		
Período de tempo (hora)	UM %	ST %	SAC %	AR %	GLIC %	Massa %
0 - 0,5	-10,26	7,58	4,58	0,07	1,75	-2,68
0 - 1	-12,74	8,91	5,77	0,23	2,35	-3,83
0 - 2	-19,28	11,48	8,32	-0,28	3,40	-7,79
0 - 4	-24,75	15,92	11,65	-0,70	4,52	-8,83
0 - 6	-33,24	14,14	10,23	-0,49	4,21	-19,09

ENSAIO NÚMERO 11						
		T=40C	Csac=47,16%	Cglic=13,21%		
Período de tempo (hora)	UM %	ST %	SAC %	AR %	GLIC %	Massa %
0 - 0,5	-5,85	13,13	9,49	-0,20	2,85	7,29
0 - 1	-10,37	16,00	11,61	-0,24	3,98	5,63
0 - 2	-16,93	18,76	14,66	-0,56	4,62	1,83
0 - 4	-25,43	21,65	16,12	-0,74	5,73	-3,79
0 - 6	-29,33	24,57	18,80	-0,87	7,10	-4,76

ENSAIO NÚMERO 12						
		T=50C	Csac=47,16%	Cglic=13,21%		
Período de tempo (hora)	UM %	ST %	SAC %	AR %	GLIC %	Massa %
0 - 0,5	-7,22	16,15	11,17	-0,18	4,26	8,93
0 - 1	-12,43	22,18	14,83	-0,41	6,26	9,75
0 - 2	-20,80	25,80	17,76	-0,59	6,92	5,00
0 - 4	-31,54	25,46	17,98	-0,77	7,04	-6,08
0 - 6	-32,55	32,90	23,34	-0,99	9,76	0,36

ENSAIO NÚMERO 13						
T=30C Csac=47,16Z Cglic=26,42Z						
Período de tempo (hora)	UM Z	ST Z	SAC Z	AR Z	GLIC Z	Massa Z
0 - 0,5	-11,90	9,28	4,94	-0,47	4,04	-2,64
0 - 1	-19,97	9,03	5,27	-0,52	4,61	-10,95
0 - 2	-29,75	9,97	5,81	-0,82	5,23	-19,78
0 - 4	-36,86	11,60	4,94	-1,05	6,99	-28,81
0 - 6	-43,95	13,46	7,95	-0,59	7,92	-30,50

ENSAIO NÚMERO 14						
T=50C Csac=47,16Z Cglic=26,42Z						
Período de tempo (hora)	UM Z	ST Z	SAC Z	AR Z	GLIC Z	Massa Z
0 - 0,5	-18,30	13,27	8,04	-0,53	5,75	-5,03
0 - 1	-18,11	18,14	10,75	-0,53	7,55	-3,58
0 - 2	-29,56	19,49	12,55	-0,52	9,55	-10,07
0 - 4	-40,37	26,71	16,42	-0,76	12,80	-13,65
0 - 6	-46,77	25,71	15,32	-0,89	12,88	-21,06