

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Estudo da Transferência de Massa na Desidratação Osmótica de Banana
(Musa sapientum, shum.)

- Dissertação de Mestrado -

Giovana Domeneghini Mercali

Porto Alegre

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Estudo da Transferência de Massa na Desidratação Osmótica de Banana
(*Musa sapientum*, *shum.*)

Giovana Domeneghini Mercali

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Fenômenos de Transporte

Orientadores:

Prof.^a Dr.^a Lígia Damasceno Ferreira Marczak

Prof. Dr. Caciano Pelayo Zapata Noreña

Prof.^a Dr.^a Isabel Cristina Tessaro

Porto Alegre

2009

Dedico este trabalho aos meus pais, Gervásio e Egide, e a minha irmã, Gabriele, pelo constante estímulo, pelo apoio incondicional, pelo carinho e companheirismo.

Agradecimentos

Aos meus orientadores Lígia Damasceno Ferreira Marzack, Isabel Cristina Tessaro e Caciano Pelayo Zapata Noreña por me mostrarem o caminho a seguir, motivando-me e auxiliando-me ao longo deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, Maurício Kipper e Carolina Kechisnki, pela ajuda e pelos agradáveis momentos que passamos juntos.

A Fernanda Ghiggi, bolsista voluntária e aluna de graduação, pelo auxílio na execução dos experimentos.

A todos os professores que me impulsionaram na vida acadêmica, em especial a Professora Simone Hickmann Flores, e ao Departamento de Engenharia Química pela disponibilidade da utilização da estrutura física dos laboratórios.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS e a Capes pelo apoio contínuo.

Aos colegas da Pós-Graduação pela convivência e amizade durante todo o curso.

E aos meus pais, Gervásio e Égide, pelo apoio constante e por me darem ensinamentos com base firme nos princípios de ética, que me acompanham ao longo da minha vida.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Estudo da Transferência de Massa na Desidratação Osmótica de Banana (Musa Sapientum, Shum.)*, elaborada por Giovana Domeneghini Mercali, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Florencia Cladera Olivera

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Prof. Dr. Rubem Mário Figueiró Vargas

Resumo

Muitos estudos têm sido realizados para melhor compreender a transferência interna de massa na desidratação osmótica de alimentos e para modelar o mecanismo do processo. A desidratação osmótica é um processo em que os alimentos são colocados em contato com soluções concentradas de sólidos solúveis que possuem maior pressão osmótica e menor atividade da água. Assim, ocorrem dois fluxos de transferência de massa em contracorrente: perda de água do alimento para a solução e transferência de soluto da solução para o alimento. A taxa de perda de água e de incorporação de solutos depende de vários fatores: concentração, composição e temperatura da solução osmótica, nível de agitação da solução, geometria e dimensão da amostra e razão mássica entre solução osmótica e produto. O objetivo deste trabalho foi modelar a cinética da difusão de água e de solutos e determinar a difusividade mássica efetiva da água, da sacarose e do NaCl, baseado na solução analítica da Segunda Lei de Fick, durante a desidratação osmótica de bananas (*Musa sapientum*, *shum*.) em diferentes concentrações de soluções ternárias de sacarose/NaCl/água e em diferentes temperaturas de processo. Para a realização de cada tratamento, a temperatura (25 – 55 °C) e as concentrações de açúcar (30 – 60 % m/m) e de sal (0 – 10 % m/m) foram determinadas através de um planejamento experimental. Bananas do tipo *Prata* foram cortadas em cilindros de 1,8 cm de diâmetro e 10 cm de comprimento. Análises de conteúdo de umidade, teor de sacarose e teor de cloretos foram realizadas. O teor de umidade foi determinado através de um método gravimétrico da AOAC; o teor de sacarose e o teor de cloretos foram determinados através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e condutividade elétrica, respectivamente. Como as condições de equilíbrio não são completamente alcançadas em 10 h de tratamento, o modelo de Peleg (1988) foi utilizado para prever o ponto de equilíbrio, obtendo boa performance para perda de água e para incorporação de sacarose e NaCl. Os resultados mostraram que a perda de água é favorecida pelo aumento da concentração de sal e de açúcar e pelo aumento da temperatura. O modelo de difusão cilíndrico baseado na solução da Segunda Lei de Fick demonstrou ser adequado para determinar a difusividade efetiva da água e dos solutos em bananas. As variáveis do processo apresentaram grande influência sobre os valores de difusividade mássica efetiva. Os resultados mostraram que o emprego de soluções osmóticas ternárias aumenta a difusividade mássica efetiva da água, quando comparado com a utilização de soluções osmóticas binárias. Para as condições acima mencionadas, a difusividade mássica efetiva da água ficou na faixa de $5,19 - 6,47 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, a difusividade mássica efetiva da sacarose variou de $4,27 - 6,01 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e a difusividade mássica efetiva do NaCl encontra-se entre $4,32 - 5,42 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Abstract

Studies have been carried out to better understand the internal mass transfer occurring during osmotic dehydration of foods and to model the mechanism of process. Osmotic dehydration is a water removal process, which is accomplished placing foods, such as fruits and vegetables, into concentrated solutions of soluble solids having higher osmotic pressure and lower water activity. The complex cellular structure of food could be considered as semi-permeable membrane and the difference in the chemical potential of water between the food and osmotic medium is the driving force for dehydration. Thus, two counter-current mass transfer flows in cell wall of the food take place: water loss from food to solution and solute gain from solution to food. The rate of water loss depends on several factors: the temperature and solution concentration, the level of agitation, the sample size and geometry and the solution to solid volume ratio. The objective of this work is to evaluate the effective diffusivities, based on the analytical solution of Fick's second law, for solvent and solutes transfer during osmotic dehydration of banana in ternary solutions of sucrose/NaCl/water at different concentrations and temperatures. In the set of experiments, the temperature (25-55 °C), sugar concentration (30-60 %) and salt concentration (0-10 %) of each run were set according to a central composite experimental planning. Bananas of the *prata* variety were cut in cylinders of 1.8 cm in diameter and 10 cm in length. Analyses were conducted for moisture, sugar contents and salt contents. Moisture content was determined by heating in a drying oven according to an AOAC method. Sugar and salt content were determined by using HPLC and a conductivity meter, respectively. Since the experimental equilibrium conditions were not completely reached in 10 h osmosis of bananas, the Peleg's model was used to predict the equilibrium pointed out, which had a good performance for both water loss and solute uptake. The results showed that water loss increased with the increase of temperature and salt and sugar concentrations. Fick's unsteady state diffusion equation showed to be suitable to determine the mass effective diffusivity of water and solutes in bananas. Process variables, such as the concentration and temperature of the osmotic medium, showed strong effects on the mass effective diffusivities values. Results showed that the use of a ternary osmotic solution has enhanced the water effective diffusivity when compared to the use of binary osmotic solutions. For the above conditions of osmotic dehydration, the effective diffusivity of water was found to be in the ranged between $5,19 - 6,47 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, the sucrose effective diffusivity between $4,27 - 6,01 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and that of NaCl between $4,32 - 5,42 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Sumário

Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Fundamentos Teóricos	5
2.1 A Banana	5
2.1.1 Características da Planta	5
2.1.2 Características da Fruta	8
2.2 O Fenômeno de Difusão Mássica	18
2.2.1 Difusividade Mássica Molecular	19
2.2.2 Difusão Mássica em Alimentos	21
2.2.3 Difusividade Mássica Efetiva	23
2.3 Desidratação Osmótica	24
2.3.1 Determinação da Difusividade Mássica	28
2.3.2 Modelos para prever a concentração de equilíbrio	32
Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica	36
3.1 Estudos Realizados sobre Desidratação Osmótica	36
Capítulo 4 - Materiais e Métodos	43
4.1 Materiais	43
4.1.1 Os Frutos	43
4.1.2 Soluções de Sacarose e Cloreto de Sódio	44
4.2 Desidratação Osmótica	45
4.3 Análises Físico-Químicas	47
4.3.1 Determinação do Grau de Maturação	47
4.3.2 Determinação do Conteúdo de Umidade	47
4.3.3 Determinação do Teor de Açúcares	48
4.3.4 Determinação do Teor de Cloretos	50
4.4 Modelo Matemático	51
4.4 Planejamento Fatorial	53
Capítulo 5 - Resultados e Discussão	55
5.1 Matéria-Prima	55
5.2 Difusão Mássica de Água	56

5.2.1 Taxa Inicial de Transferência de Água.....	56
5.2.2 Perda de Água.....	65
5.2.3 Difusividade Mássica Efetiva da Água	73
5.3 Difusão Mássica de Sacarose.....	81
5.3.1 Taxa Inicial de Transferência de Sacarose	81
5.3.1 Incorporação de Sacarose	88
5.3.3 Difusividade Mássica Efetiva da Sacarose.....	93
5.4 Difusão Mássica de Cloreto de Sódio	101
5.4.1 Taxa Inicial de Transferência de Cloreto de Sódio	101
5.4.2 Incorporação de Cloreto de Sódio	108
5.4.3 Difusividade Mássica Efetiva do NaCl	114
5.5 Eficiência da desidratação	121
Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	123
Referências Bibliográficas	126
Apêndice A	133
Apêndice B	134
Apêndice C	138
Apêndice D	142

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Representação esquemática da redução do teor de amido e acúmulo de açúcares durante a evolução da coloração amarela da casca da banana. Fonte: Medina & Matsuura, 2004.	9
Figura 2.2 - Classificação das bananas quanto ao grupo varietal. Fonte: CEAGESP, 2007.	12
Figura 2.3 - Classificação das bananas quanto a subclasse (Escala de Von Loesecke). Fonte: CEAGESP, 2007.	13
Figura 2.4 - Classificação das bananas quanto à forma de apresentação. Fonte: CEAGESP, 2007.	13
Figura 2.5 - Transferência de massa em contracorrente.	24
Figura 4.1 - Coloração dos frutos utilizados nos experimentos.	44
Figura 4.2 - Banana cortada em formato de cilindro longo.	45
Figura 4.3 - Banana preparada para imersão na solução.	45
Figura 4.4 - Sistema experimental de desidratação osmótica.	46
Figura 4.5 - Fluxograma das etapas realizadas para o preparo das amostras para análise em HPLC.	49
Figura 4.6 - Fotografia da sonda utilizada para medição da condutividade elétrica e sua especificação fornecida pelo fabricante.	50
Figura 5.1 - Variação do teor de umidade com o tempo de imersão durante a desidratação osmótica de banana.	57
Figura 5.2 - Valores observados em função dos valores preditos para N_0^w ($\times 10^4$).	63
Figura 5.3 - Linhas de contorno para a taxa inicial de transferência de água ($\times 10^4$) em função (a) da temperatura e concentração de sacarose, (b) da temperatura e concentração de NaCl e (c) da concentração de sacarose e da concentração de NaCl.	64
Figura 5.4 - Variação da perda de água adimensional com o tempo de imersão na desidratação osmótica de banana.	66
Figura 5.5 - Valores observados em função dos valores preditos para perda de água.	69
Figura 5.6 - Linhas de contorno para perda de água em função (a) da temperatura e concentração de sacarose, (b) da temperatura e concentração de NaCl e (c) da concentração de sacarose e da concentração de NaCl.	71

Figura 5.7 - Número de Fourier em função do tempo de imersão.	73
Figura 5.8 - Valores observados em função dos valores preditos para difusividade mássica efetiva da água ($\times 10^{10}$).....	78
Figura 5.9 - Linhas de contorno para a difusividade mássica efetiva da água ($\times 10^{10}$) em função (a) da temperatura e concentração de sacarose, (b) da temperatura e concentração de NaCl e (c) da concentração de sacarose e da concentração de NaCl.....	80
Figura 5.10 - Variação do teor de sacarose com o tempo de imersão durante a desidratação osmótica de banana.....	82
Figura 5.11 - Valores observados em função dos valores preditos para taxa inicial de transferência de sacarose ($\times 10^6$).	86
Figura 5.12 - Linha de contorno para a taxa inicial de transferência sacarose ($\times 10^6$) em função (a) da temperatura e concentração de sacarose, (b) da temperatura e concentração de NaCl e (c) da concentração de sacarose e de NaCl.....	87
Figura 5.13 - Variação da incorporação de sacarose adimensional com o tempo de imersão.	88
Figura 5.14 - Valores observados em função dos valores preditos para incorporação de sacarose.....	91
Figura 5.15 - Linhas de contorno para incorporação de sacarose em função (a) da temperatura e concentração de sacarose, (b) da temperatura e concentração de NaCl e (c) da concentração de sacarose e de NaCl.....	93
Figura 5.16 - Número de Fourier em função do tempo de imersão para os 18 experimentos realizados.....	94
Figura 5.17 - Valores observados em função dos valores preditos para difusividade mássica efetiva da sacarose ($\times 10^{10}$).....	98
Figura 5.18 - Linhas de contorno para difusividade mássica efetiva da sacarose ($\times 10^{10}$) em função (a) da temperatura e concentração de sacarose, (b) da temperatura e concentração de NaCl e (c) da concentração de sacarose e da concentração de NaCl.	100
Figura 5.19 - Variação do teor de cloretos com o tempo de imersão durante a desidratação osmótica de banana.....	102
Figura 5.20 - Valores observados em função do valores preditos para taxa inicial de transferência de NaCl ($\times 10^4$).	106

Figura 5.21 - Linhas de contorno para a taxa inicial de transferência de NaCl ($\times 10^4$) em função (a) da temperatura e concentração de sacarose, (b) da temperatura e concentração de NaCl e (c) da concentração de sacarose e da concentração de NaCl.	107
Figura 5.22 - Variação da incorporação de NaCl com o tempo de imersão.....	109
Figura 5.23 - Valores observados em função dos valores preditos para incorporação de NaCl.	112
Figura 5.24 - Linhas de contorno para incorporação de NaCl em função (a) da temperatura e concentração de sacarose, (b) da temperatura e concentração de NaCl e (c) da concentração de sacarose e da concentração de NaCl.....	113
Figura 5.25 - Número de Fourier em função do tempo.....	114
Figura 5.26 - Valores observados vs. valores preditos para difusividade mássica efetiva do NaCl ($\times 10^{10}$).	118
Figura 5.27 - Linhas de contorno para a difusividade mássica efetiva do NaCl (10^{10}) em função (a) da temperatura e concentração de sacarose, (b) da temperatura e concentração de NaCl e (c) em função da concentração de sacarose e da concentração de NaCl.....	120

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Composição nutricional de bananas ‘Prata’ e ‘Nanica’ (em 100 g de polpa).....	10
Tabela 2.2 - Características de algumas variedades de banana selecionadas do Banco Ativo de Germoplasma da Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical.	11
Tabela 2.3 - Classificação de acordo com o comprimento do fruto.....	12
Tabela 2.4 - Classificação das bananas quanto à categoria.	14
Tabela 2.5 - Calibre mínimo por categoria.....	14
Tabela 2.6 - Principais produtores de banana no Brasil	15
Tabela 2.7 - Distribuição percentual entre os principais países produtores em 2003.	16
Tabela 2.8 - Difusividade de gases em misturas binárias a pressão atmosférica e temperatura de 298 K.	20
Tabela 2.9 - Difusividade em solução aquosa diluída e temperatura de 298 K.	20
Tabela 2.10 - Difusividade efetiva em alimentos sólidos.....	24
Tabela 4.1 - Volume de solução osmótica utilizado em cada experimento.....	45
Tabela 4.2 - Equação para conversão de condutividade elétrica em concentração de NaCl....	50
Tabela 4.3 - Planejamento Fatorial Composto Central.....	54
Tabela 5.1 - Caracterização da banana <i>Prata in natura</i>	56
Tabela 5.2 - Teor de sólidos solúveis das bananas utilizadas nos tratamentos.	56
Tabela 5.3 - Ajuste dos dados experimentais de teor de umidade ao modelo de Peleg (1988).	59
Tabela 5.4 - Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a taxa inicial de transferência de água.	60
Tabela 5.5 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo completo para previsão da taxa inicial de transferência de água.....	62
Tabela 5.6 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo reduzido para previsão da taxa inicial de transferência de água.....	62
Tabela 5.7 - Perda de água após 10 horas de desidratação osmótica de banana.	66
Tabela 5.8 - Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a perda de água.	67
Tabela 5.9 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste para previsão da perda de água.....	68

Tabela 5.10 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste para previsão da perda de água para o modelo reduzido.....	68
Tabela 5.11 - Difusividade mássica efetiva da água durante a desidratação osmótica de banana.....	74
Tabela 5.12 - Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a difusividade mássica efetiva da água.	76
Tabela 5.13 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo reduzido para previsão difusividade mássica efetiva da água.	77
Tabela 5.14 - Ajuste dos dados experimentais de teor de sacarose ao modelo de Peleg (1988).	83
Tabela 5.15 - Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a taxa inicial de transferência de sacarose.....	84
Tabela 5.16 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo para previsão da taxa inicial de transferência de sacarose.....	85
Tabela 5.17 - Incorporação de sacarose após 10 horas de desidratação osmótica de banana. .	89
Tabela 5.18 - Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a incorporação de sacarose.	89
Tabela 5.19 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo reduzido para previsão da incorporação de sacarose.....	90
Tabela 5.20 - Difusividade mássica efetiva da sacarose durante a desidratação osmótica de banana.....	95
Tabela 5.21 – Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a difusividade mássica efetiva da sacarose.....	97
Tabela 5.22 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo reduzido para previsão difusividade mássica efetiva da sacarose.	97
Tabela 5.23 - Ajuste dos dados experimentais de teor de cloretos ao modelo de Peleg (1988).	103
Tabela 5.24 - Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a taxa inicial de transferência de NaCl.	104
Tabela 5.25 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo reduzido para previsão da taxa inicial de transferência de cloreto de sódio.....	105
Tabela 5.26 - Incorporação de NaCl após 10 horas de desidratação osmótica de banana.	109
Tabela 5.27 - Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a incorporação de NaCl.	110

Tabela 5.28 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo reduzido para previsão da incorporação de NaCl.....	111
Tabela 5.29 - Difusividade mássica efetiva do NaCl durante a desidratação osmótica de banana.....	115
Tabela 5.30 - Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a difusividade mássica efetiva do NaCl.	117
Tabela 5.31 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo reduzido para previsão difusividade mássica efetiva do NaCl.....	117
Tabela 5.32 - Eficiência do processo de desidratação osmótica de banana.	122

Lista de Símbolos

A_t/A_∞	incorporação de sacarose adimensional
Bi	Número de Biot
b.u.	base úmida
b.s.	base seca
C	concentração mássica (g/g) ou concentração molar (kmol m^{-3})
D_{AB}	difusividade mássica molecular de A em B ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_e	difusividade mássica efetiva ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$);
D_{es}	difusividade mássica efetiva do soluto ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{ew}	difusividade mássica efetiva da água ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{sac}	difusividade mássica efetiva da sacarose ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{NaCl}	difusividade mássica efetiva do NaCl ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
E	erro médio (%)
Fo	Número de Fourier
i	número de termos da série
j	fluxo mássico ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
J	fluxo molar ($\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
k_1 e k_2	parâmetros do modelo de Peleg
K_e	condutividade elétrica (mS cm^{-1})
k_B	constante de Boltzman ($\text{g cm}^2 \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$)
L	metade da espessura da placa infinita (m)
m	fração mássica da uma determinada espécie
M_r	teor de umidade adimensional
M_t/M_∞	perda de água adimensional
N_0^w	taxa inicial de transferência de água (g água por g sólidos secos s^{-1})
N_0^{sal}	taxa inicial de transferência de NaCl (mg NaCl por g amostra s^{-1})
N_0^{sac}	taxa inicial de transferência de sacarose (g sacarose por g amostra s^{-1})
n	número de observações
P	massa da amostra úmida (g)
P_s	massa da amostra seca (g)

q_n	raízes positivas e não-zero da equação $\tan q_n = -\alpha q_n$
R_0	raio da molécula difusora (cm)
r_0	raio da esfera (m) ou do cilindro (m)
SS	teor de sólidos solúveis (°Brix)
S_1 e S_2	constantes do modelo de Azuara
S_r	teor de solutos adimensional
S_r/S_∞	incorporação de NaCl adimensional
SA	incorporação de sacarose (g sacarose por g amostra)
SC	incorporação de NaCl (mg NaCl por g amostra)
t	tempo (s) ou (h)
T	temperatura (°C) ou (K)
WL	perda de água (g água por g de sólidos secos)
x	fração molar da espécie ou coordenada espacial do sistema cartesiano
x^s	teor de solutos
x^w	teor de umidade (g de água por g de sólidos secos)
x^{sac}	teor de sacarose (g sacarose por g de amostra)
x^{sal}	teor de cloreto de sódio (mg de NaCl por g de amostra)
x_1, x_2 e x_3	variáveis independentes
y e z	coordenadas espaciais do sistema cartesiano.
y_i	variável de resposta

Símbolos Gregos

α	razão entre o volume de solução e o volume da cada pedaço de amostra.
α_n	raízes da equação de Bessel $J_0(a\alpha_n) = 0$
β_n	coeficientes de regressão multilinear
ρ	massa específica (kg m^{-3})
μ	viscosidade dinâmica ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$)

Subscritos

A	componente A
B	componente B

exp	experimental
pred	predito
s	sólidos
t	qualquer tempo t
w	água
0	inicial
∞	equilíbrio

Capítulo 1 - Introdução

A banana (*Musa sapientum, shum.*) é uma fruta cultivada em uma centena de países, principalmente nas regiões tropicais, onde é fonte de alimento e renda para milhões de pessoas; é a fruta fresca mais consumida no mundo, movimentando anualmente aproximadamente US\$ 5 bilhões (Lima, Silva, Ferreira, 2003). O Brasil é o segundo maior produtor mundial com ampla disseminação da cultura em seu território.

A banana possui um alto valor nutricional e é uma boa fonte de energia devido ao seu alto teor de amido e açúcar. Além disso, é uma excelente fonte de vitaminas A e C, potássio, cálcio, magnésio e sódio. Do ponto de vista biológico, é um dos frutos que apresenta as maiores perdas por decomposição pós-colheita porque é extremamente perecível e não permite a utilização de congelamento para sua preservação, implicando em perdas superiores a 40 % da produção (Pereira, Carneiro& Andrade, 2006). Contudo, frutos como a banana podem ser secos para preservar parte da produção que não será rapidamente consumida ou que será exportada, proporcionando extensão do prazo de validade, diminuição do peso para transporte e do espaço para armazenagem. Ainda, o processamento da banana é uma alternativa para o aproveitamento dos frutos excedentes ou fora dos padrões de qualidade para o consumo *in natura*, agregando valor ao produto industrializado.

O tratamento osmótico representa uma alternativa tecnológica para reduzir perdas pós-colheita de frutos. Essa tecnologia tem sido usada, principalmente, como pré-tratamento de alguns processos convencionais, como a liofilização, a secagem a vácuo e a secagem por ar, a fim de melhorar a qualidade final, reduzir custos energéticos ou, mesmo, para desenvolver novos produtos.

A desidratação osmótica é um processo no qual os alimentos são colocados em contato com soluções concentradas de sólidos solúveis que possuem maior pressão osmótica e menor

atividade da água. A complexa estrutura celular dos alimentos pode ser considerada uma membrana semipermeável, e a diferença no potencial químico da água entre o alimento e o meio osmótico é a força motriz para a desidratação. Deste modo, ocorrem dois fluxos de transferência de massa em contracorrente: perda de água do alimento para solução e transferência de soluto da solução para o alimento. A existência simultânea desses fluxos opostos é uma das principais dificuldades para a modelagem da cinética de desidratação osmótica.

Além de reduzir o requerimento de energia em processos adicionais de secagem, a remoção osmótica de água de materiais celulares, como frutas e legumes, é frequentemente realizada como um processo prévio para melhorar a qualidade sensorial dos produtos secos e manter a sua integridade. O sistema de desidratação osmótica utiliza temperaturas de processo moderadas que não afetam as características semipermeáveis das membranas celulares e melhoraram a retenção de cor, sabor e aromas voláteis.

No que diz respeito ao desenvolvimento prático dos processos osmóticos, vários trabalhos científicos têm descrito o comportamento de diferentes produtos durante o tratamento. Esse comportamento é variável de um alimento para outro, de acordo com a sua composição e organização estrutural. Os estudos realizados buscam compreender a transferência interna de massa que ocorre durante a desidratação osmótica de alimentos. Para tanto, um grande número de investigadores utiliza a Segunda Lei de Difusão de Fick a fim de estimar a difusividade mássica efetiva da água e do soluto, realizando experimentos com condições de fronteira e condições iniciais especificadas, atendendo aos pressupostos envolvidos nessa lei.

A modelagem matemática da cinética da desidratação osmótica é essencial para o *design* e otimização de processos, relacionando as variáveis de resposta (conteúdo de água e conteúdo de sólidos) com os fatores de processo (tempo, temperatura, concentração da solução osmótica). A metodologia de superfície de resposta (RSM) é uma ferramenta eficaz para otimizar uma variedade de processos da indústria alimentícia, incluindo processos de desidratação osmótica. A vantagem da RSM é o reduzido número de execuções experimentais que fornecem informações suficientes para se obter resultados estatisticamente consistentes.

O objetivo geral deste trabalho foi investigar o efeito da concentração de sacarose (30 – 60 % m/m), da concentração de cloreto de sódio (0 – 10 % m/m) e da temperatura de

processo (25-55 °C) sobre o mecanismo de transferência de massa, durante a desidratação osmótica de banana, através de um planejamento composto central 2^3 , utilizando a metodologia de superfície de resposta para avaliação estatística dos resultados.

Dentro desse contexto, os objetivos específicos deste trabalho são:

- estudar o comportamento de soluções ternárias (sacarose/NaCl/água) na desidratação osmótica da banana e avaliar a influência de três variáveis no processo: concentração de sacarose e concentração de NaCl na solução osmótica e temperatura de processo;
- quantificar o teor de umidade, o teor de cloretos e o teor de sacarose em função do tempo de imersão para os diferentes tratamentos propostos;
- verificar a aplicabilidade do Modelo de Peleg (1988) na desidratação osmótica de banana, determinando as condições de equilíbrio e as taxas iniciais de transferência de massa para as diferentes temperaturas e concentrações de soluto na solução osmótica;
- otimizar as condições de processamento durante a desidratação osmótica de banana para a maximização da perda de água e minimização da incorporação de sacarose e NaCl;
- estimar a difusividade mássica efetiva da água, da sacarose e do NaCl em diferentes temperaturas e concentrações de solução osmótica a partir da solução analítica da Segunda Lei de Fick;
- avaliar estatisticamente a influência da temperatura e da concentração da solução osmótica sobre a difusividade mássica efetiva da água e dos solutos, determinando as melhores condições de operação para a otimização dessas variáveis;
- modelar os efeitos dos parâmetros de processamento (temperatura e concentração da solução osmótica) sobre a difusividade mássica efetiva, utilizando regressão de múltiplas variáveis e testes estatísticos para validação dos modelos.

O presente texto está estruturado da forma descrita a seguir. No capítulo 2 são apresentados os fundamentos teóricos sobre a transferência de massa em sistemas alimentícios, descrevendo o fenômeno de difusão mássica em meios porosos e a difusividade mássica efetiva. Também estão expostas as formulações matemáticas para o cálculo da difusividade mássica efetiva, considerando diferentes modelos de difusão baseados na

Segunda Lei de Difusão de Fick. Além disso, são descritas algumas características da fruta banana, tais como aspectos nutricionais e fisiológicos, análise de mercado, importância socioeconômica e aspectos da industrialização do fruto.

O Capítulo 3 apresenta uma revisão de trabalhos publicados sobre a desidratação osmótica em diversos produtos alimentícios, abordando os mecanismos e os fatores que influenciam a transferência de massa durante esse processo.

No Capítulo 4 os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho são apresentados, que incluem a descrição dos métodos de análise e a metodologia experimental adotada. Os resultados dos experimentos são apresentados e discutidos no Capítulo 5.

Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões sobre os resultados obtidos e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 - Fundamentos Teóricos

Neste capítulo são apresentadas algumas características da fruta banana, tais como aspectos nutricionais e fisiológicos, análise de mercado, importância socioeconômica e aspectos da industrialização do fruto. São apresentados ainda fundamentos teóricos sobre a transferência de massa em sistemas alimentícios, descrevendo o fenômeno de difusão mássica em meios porosos e a difusividade mássica efetiva. Também estão descritas as formulações matemáticas para o cálculo da difusividade mássica efetiva, considerando diferentes modelos de difusão baseados na Segunda Lei da Difusão de Fick.

2.1 A Banana

2.1.1 Características da Planta

As bananeiras produtoras de frutos comestíveis pertencem à classe Monocothyledoneae, à ordem Scitaminales, à família Musaceae, à subfamília Musoideae e ao gênero *Musa*, abrangendo entre 24 e 30 espécies (Lima, Silva & Ferreira, 2003).

A bananeira, nativa do sudoeste da Ásia, é uma planta herbácea caracterizada pela exuberância de suas formas e dimensões das folhas; possui caule subterrâneo (rizoma) de onde saem as raízes. O falso caule (pseudocaule) é constituído pela união das bainhas (bases) das folhas e termina com uma copa de folhas largas e longas. A inflorescência, de onde brotarão os frutos, surge do centro da copa, (Lima *et al.*, 2007).

A bananeira, sendo uma planta tipicamente tropical, exige calor constante, precipitações bem distribuídas e elevada umidade para o seu bom desenvolvimento e produção. A faixa de temperatura ideal para o seu desenvolvimento é de 15 a 35 °C. Em temperaturas abaixo e acima desse intervalo, a banana paralisa seu crescimento. Baixas temperaturas aumentam o ciclo de produção, prejudicam os tecidos e impedem que a polpa da banana amoleça normalmente. Tais danos fisiológicos são conhecidos como *chilling* ou “friagem”. Por sua vez, temperaturas acima de 35 °C causam prejuízos ao desenvolvimento da planta e à qualidade dos frutos, especialmente sob condições de seca (Pereira, Carneiro & Andrade, 2006).

a) Cultivares

A escolha da cultivar de bananeira depende da preferência do mercado consumidor e do destino da produção (indústria ou consumo *in natura*). Existem quatro padrões ou tipos principais de cultivares de bananeira: Prata, Maçã, Cavendish (Nanica ou Caturra) e Terra. Dentro de cada tipo há uma ou mais cultivares. As cultivares mais difundidas no Brasil são: Prata, Pacovan, Prata Anã, Maçã, Mysore, Terra e D’Angola, destinadas unicamente para o mercado interno; Nanica, Nanicão e Grande Naine, destinadas principalmente para exportação. As cultivares Prata, Prata Anã e Pacovan são responsáveis por, aproximadamente, 60 % da área cultivada com bananeiras no Brasil (Pereira, Carneiro & Andrade, 2006).

A seguir é apresentada uma sucinta descrição e caracterização das principais cultivares, conforme descrito por Nascente, Costa e Costa (2005).

Maçã - é uma cultivar mais nobre para os brasileiros, apresentando frutos com casca fina e polpa suave, que lembra o sabor de maçã. Possui porte médio a alto, ciclo vegetativo de 15 meses e o peso médio do cacho é de 15 kg. Seu rendimento esperado é de 10 t/ha/ciclo.

Terra – cultivar de porte alto (4 a 5 metros de altura) que apresenta ciclo vegetativo em torno de 19,5 meses. Os frutos são grandes e apresentam alto teor de amido e o peso médio do cacho está em torno de 25 a 30 kg. Seu rendimento esperado é de 15 a 20 t/ha/ciclo.

Prata – é uma cultivar de porte alto (4,5 a 5,5 m de altura) com ciclo vegetativo de 16,5 meses, com peso médio do cacho de 14 kg. Os frutos possuem sabor doce a suavemente ácido. Seu rendimento estimado é de 13 t/ha/ciclo e esta cultivar apresenta um sistema radicular agressivo, o que lhe permite sobreviver bem e produzir em solos de baixa fertilidade e com deficiência hídrica.

Nanica (Subgrupo Cavendish) – é uma planta de porte baixo com 1,5 a 2,0 m de altura. Esta estatura baixa torna-a menos suscetível aos danos causados pelo vento, facilitando os tratamentos químicos com fungicidas e inseticidas. Seu ciclo vegetativo é de 12,5 meses, e o rendimento estimado é de 25 t/ha/ciclo. O peso médio do cacho é de 25 kg.

Nanicão (Subgrupo Cavendish) – esta cultivar é originada da ‘Nanica’ por mutação, a qual se assemelha muito, porém apresenta porte baixo a médio (de 2,20 a 3,20 m de altura). Possui ciclo vegetativo de 12,5 meses e peso médio do cacho em torno de 30 kg. O rendimento esperado é de 25 t/ha/ano.

Mysore - apresenta frutos de forma e coloração semelhantes aos frutos da cultivar Maçã, devendo ser consumidos bem maduros, pois apesar da casca amarela, têm sabor ácido e adstringente. A planta é de porte médio a alto, possui ciclo vegetativo de 16,5 meses, com peso médio do cacho de 16 kg. O rendimento esperado é de 20 t/ha/ciclo.

Pacovan - esta cultivar é uma mutação da cultivar *Prata*. Seus frutos são 40 % maiores e um pouco mais ácidos que aqueles do tipo *Prata*. Planta de porte alto (superior a 5,0 m de altura), ciclo vegetativo de 16,5 meses e com peso médio do cacho de 16 kg. Seu rendimento esperado é 15 a 20 t/ha/ciclo.

Thap Maeo – é uma variante da "Mysore", procedente da Tailândia. O fruto é semelhante ao da “Maçã”, com casca delicada, polpa amarelada e levemente ácida. A planta possui porte alto e ciclo vegetativo de 16,5 meses. O peso médio do cacho é de 16 kg e seu rendimento esperado é de 20 t/ha/ciclo.

2.1.2 Características da Fruta

Os frutos da bananeira resultam do desenvolvimento partenocárpico ou polinizado dos ovários das flores femininas de uma inflorescência, embora as bananeiras de frutos comestíveis não produzam pólen e seus ovários não sejam fecundados. Os frutos têm formato alongado, casca fina e ausência de sementes, reunindo-se em pencas, coletivamente conhecidas como cachos. Os pequenos pontos pretos encontrados na massa carnosa do fruto são óvulos que não se desenvolveram em sementes.

A banana é uma fruta climatérica de considerável importância socioeconômica nos países tropicais e constitui uma fonte de calorías, vitaminas e minerais de baixo custo; é consumida tanto na forma natural como na forma processada em virtude de suas agradáveis peculiaridades de aroma e sabor.

A vida de prateleira da banana depende diretamente da sua atividade respiratória: quanto maior a atividade respiratória, menor a vida pós-colheita. O início do amadurecimento é caracterizado por uma ascensão da taxa respiratória e de produção de etileno. O etileno é um hormônio vegetal volátil que desempenha um papel crucial no estímulo ao amadurecimento dos frutos. Com a emissão de etileno, iniciam-se as principais alterações organolépticas na fruta, como pigmentação amarela da casca, amaciamento da polpa, e mudanças no sabor e aroma. Assim, o prolongamento da vida útil pós-colheita da banana depende, fundamentalmente, da redução da taxa de respiração e da produção de etileno endógeno ou da absorção de etileno exógeno (Matsuura & Folegatti, 2001; Medina & Matsuura, 2004).

Após a colheita, a banana verde caracteriza-se pelo baixo teor de açúcares, alto teor de amido e pela adstringência devida aos compostos fenólicos da polpa. Com o amadurecimento, ocorre hidrólise do amido e acúmulo de açúcares solúveis, redução da adstringência e amaciamento da polpa. Além disto, ocorre também um aumento nos níveis de ácidos orgânicos, com predominância do ácido málico, e emissão de diferentes compostos voláteis, especialmente os ésteres, que conferem ao fruto o aroma característico. Paralelamente, na casca observa-se o amarelecimento originado pela degradação da clorofila, pigmento que confere a cor verde, e

aparecimento e síntese de pigmentos carotenóides, responsáveis pela coloração amarela. A Figura 2.1 apresenta como ocorre a redução do teor de amido e acúmulo de açúcares durante a evolução da coloração amarela da casca da banana. A cor da casca é um bom indicativo do grau de amadurecimento da banana e é frequentemente utilizada como guia para distribuição no varejo (Matsuura & Folegatti, 2001; Medina & Matsuura, 2004).

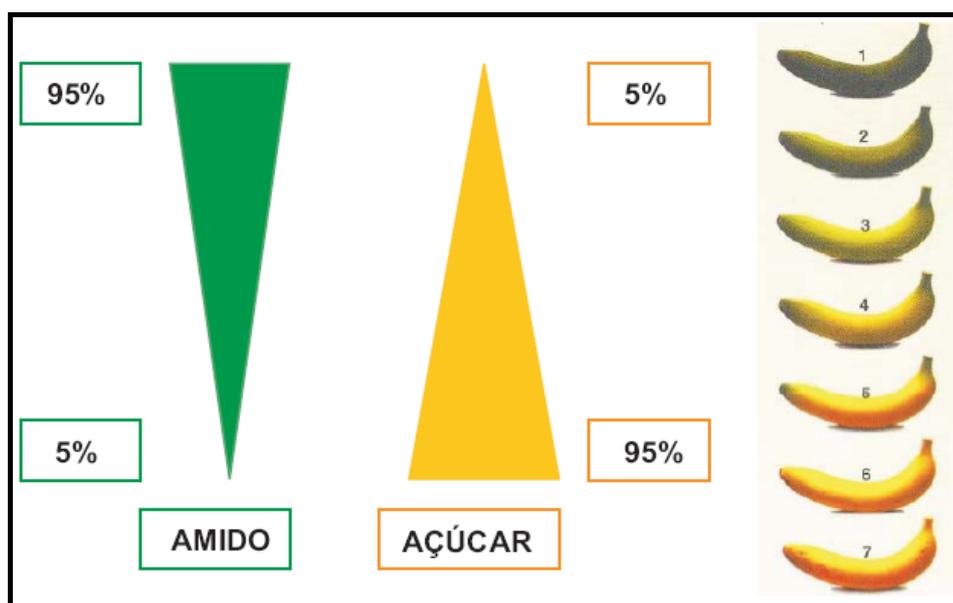


Figura 2.1 - Representação esquemática da redução do teor de amido e acúmulo de açúcares durante a evolução da coloração amarela da casca da banana. Fonte: Medina & Matsuura, 2004.

A banana é classificada como um fruto muito perecível, cuja longevidade sob refrigeração não vai além de três semanas. A temperatura mínima de armazenagem depende da sensibilidade das bananas a danos pelo frio. Esta sensibilidade varia de acordo com a variedade, com as condições de cultivo e tempo de exposição a uma determinada temperatura. O dano pelo frio, também conhecido como *chilling*, é uma desordem fisiológica observada em frutos, especialmente aquele de origem tropical ou subtropical, após sua exposição a baixas temperaturas, o que resulta na redução de sua qualidade. A temperatura crítica da banana está em torno de 12 °C. Os principais sintomas de *chilling* em bananas são: escurecimento da casca, baixa taxa de conversão de amido a açúcares, perda de sabor, aroma e brilho (Vilas-Boas *et al.*, 2001; Matsuura & Folegatti, 2001; Medina & Matsuura, 2004).

a) Aspectos Nutricionais

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é apresentada a composição nutricional de duas variedades de banana. A composição química pode variar em função da cultivar, das práticas de cultivo, da fertilidade do solo, da época do ano, do grau de maturação entre outros fatores (Vilarinhos & Lima, 2007).

A banana é uma fruta de elevado valor nutricional; é boa fonte energética, possuindo alto teor de carboidratos – amido e açúcares; contém ainda teores consideráveis de vitaminas A, B1 (tiamina), B2 (riboflavina) e C e de sais minerais como potássio, fósforo, cálcio, sódio e magnésio, além de outros em menor quantidade, conforme apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Composição nutricional de bananas ‘Prata’ e ‘Nanica’ (em 100 g de polpa)

Componente	Variedade	
	<i>Prata</i>	<i>Nanica</i>
Calorias (kcal)	89	95
Glicídios (g)	22,8	22,0
Proteínas (g)	1,3	1,3
Lipídios (g)	0,3	0,2
Cálcio (mg)	15,0	21,0
Ferro (mg)	0,2	1,0
Fósforo (mg)	26,0	26,0
Magnésio (mg)	35,0	35,0
Potássio (mg)	370,0	333,4
Sódio (mg)	1,0	34,8
Vitamina A (µg)	10,0	23,0
Vitamina B1 (µg)	92,0	57,0
Vitamina B2 (µg)	103,0	80,0
Vitamina C (mg)	17,3	6,4

Fonte: Vilarinhos & Lima, 2007.

A Tabela 2.2 apresenta algumas características físico-químicas de diferentes variedades de banana. A umidade está na faixa de 66 a 79 % (b.u.) e os sólidos solúveis totais correspondem em torno de 20 a 27 do percentual da banana.

Tabela 2.2 - Características de algumas variedades de banana selecionadas do Banco Ativo de Germoplasma da Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical.

Variedade	Umidade (% b.u.)	pH	SST (°Brix)	ATT (%)	AA (mg/100g)
Pacovan	67,7	4,36	27,4	0,54	5,20
Prata Aña	71,4	4,45	26,2	0,53	11,95
FHIA - 18	77,8	4,6	21,2	0,38	7,76
Pioneira	76,5	4,52	22,2	0,37	8,23
Prata graúda	78,9	4,32	19,8	0,38	7,17
Caipira	76,2	4,68	20,7	0,25	6,42
Nanica	72,6	4,91	24,2	0,3	9,45
Thap Maeo	72,9	4,37	25,1	0,53	8,31

SST: sólidos solúveis totais; ATT: acidez total titulável; AA: ácido ascórbico. Fonte: Vilarinhos & Lima, 2007.

b) Classificação

O “Programa Brasileiro para a Modernização da Horticultura”, numa iniciativa conjunta entre a Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais de São Paulo (CEAGESP), a Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina S/A (EPAGRI) e a Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC), em Itajaí (SC), no dia 07 de março de 2002, realizou uma reunião nacional de toda a cadeia produtiva de banana e aprovou algumas normas de adesão voluntária (PBMH, 2005).

A classificação é a separação do produto em lotes homogêneos, obedecendo a padrões mínimos de qualidade e homogeneidade. De acordo com CEAGESP (2007), os lotes de banana são caracterizados por seu grupo varietal, classe (tamanho), subclasse (estádio de maturação), modo de apresentação e categoria (qualidade).

Classificação quanto ao grupo varietal: essa classificação considera as contribuições relativas de duas espécies selvagens na genética de cada cultivar: a *Musa acuminata* (genoma A) e a *Musa balbisiana* (genoma B). As suas combinações geram os diferentes grupos genômicos, que podem ser diplóides, triploídes ou tetraploídes. A nomenclatura do genoma estabelece os grupos varietais, que agrupam cultivares de características semelhantes, conforme mostra a Figura 2.2.

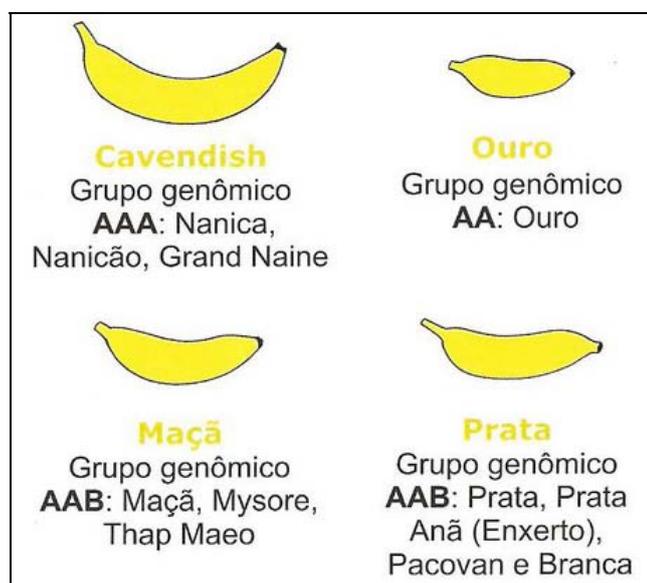


Figura 2.2 - Classificação das bananas quanto ao grupo varietal. Fonte: CEAGESP, 2007.

Classificação quanto à classe: o agrupamento em classes garante a homogeneidade de tamanho entre frutos do mesmo lote. A classe da banana é determinada pelo comprimento do fruto, conforme especificado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Classificação de acordo com o comprimento do fruto.

Classe	Comprimento (cm)	Classe	Comprimento (cm)
6	Maior que 6 e até 9	18	Maior que 18 e até 22
9	Maior que 9 e até 12	22	Maior que 22 e até 26
12	Maior que 12 e até 15	26	Maior que 26
15	Maior que 15 e até 18		

Fonte: CEAGESP, 2007.

Classificação quanto à subclasse: garantia de homogeneidade de maturação. A maturação é avaliada de acordo com a Escala de Maturação de Von Loesecke (Figura 2.3), variando de totalmente verde ao amarelo com áreas marrons.

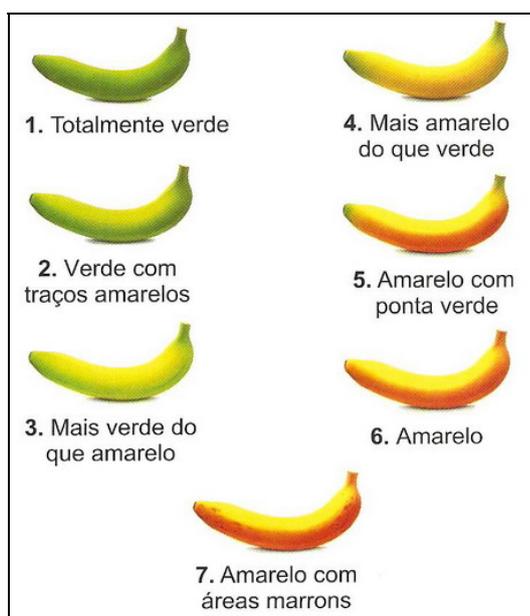


Figura 2.3 - Classificação das bananas quanto a subclasse (Escala de Von Loesecke). Fonte: CEAGESP, 2007.

Classificação de acordo com a apresentação: caracterização quanto à forma de apresentação, conforme a Figura 2.4.

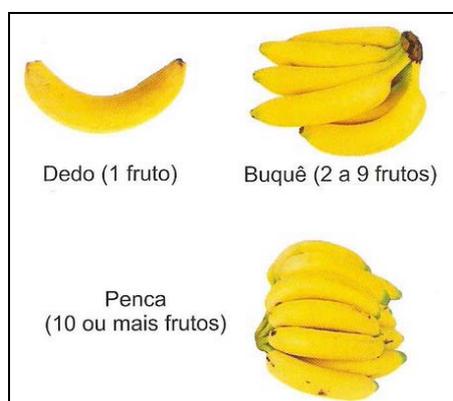


Figura 2.4 - Classificação das bananas quanto à forma de apresentação. Fonte: CEAGESP, 2007.

Classificação de acordo com a categoria: as categorias, apresentadas na Tabela 2.4, descrevem a qualidade de um lote de banana através da diferença de tolerância aos defeitos graves e leves em cada uma delas. Para cada categoria, de acordo com o grupo, há um diâmetro (calibre) mínimo exigido por fruto, conforme apresentado na Tabela 2.5.

Tabela 2.4 - Classificação das bananas quanto à categoria.

Limite dos frutos com defeitos graves e leves por categoria				
Defeitos	Categorias			
	Extra	I	II	II
Podridão e Ponta de Charuto (%)	0	1	2	3
Outros defeitos graves (%)	0	5	10	20
Defeitos graves (%)	0	5	10	20
Defeitos leves (%)	5	10	50	100
Total de defeitos (%)	5	10	50	100

Fonte: CEAGESP, 2007.

Tabela 2.5 - Calibre mínimo por categoria.

Grupo	Diâmetro (mm)			
	Extra	I	II	II
Cavendish	32	30	28	25
Prata	34	32	28	23
Maçã	32	30	25	23
Ouro	25	22	20	15

Fonte: CEAGESP, 2007

c) Aspectos socioeconômicos

A banana é uma fruta cultivada em uma centena de países, principalmente nas regiões tropicais, onde é fonte de alimento e renda para milhões de pessoas; é a fruta fresca mais consumida no mundo, movimentando aproximadamente US\$ 5 bilhões, anualmente (Lima,

Silva, Ferreira, 2003). O Brasil é o segundo maior produtor mundial com ampla disseminação da cultura em seu território. Economicamente, a banana destaca-se como a segunda fruta mais importante em área colhida, quantidade produzida, valor da produção e consumo. No Brasil, a cultura ocupa 500 mil hectares. É cultivada por grandes, médios e pequenos produtores, sendo 60 % da produção proveniente da agricultura familiar (Medina & Matsuura, 2004; Pereira, Carneiro & Andrade, 2006; Lima, Silva & Ferreira, 2003).

A produção brasileira de banana está distribuída nas 27 unidades da Federação, sendo os estados de São Paulo, Bahia, Pará, Santa Catarina, Minas Gerais, Pernambuco e Ceará os mais representativos, tanto em produção quanto em área colhida. Esses sete estados responderam por, aproximadamente, 62 % da área colhida e 71 % da produção em 2002. De acordo com a Tabela 2.6, que relaciona os principais produtores de banana no Brasil, o estado de São Paulo ocupa a primeira posição em área e produção e a segunda em rendimento. O valor da produção da bananicultura nacional em 2002, em torno de R\$ 2,0 bilhões, também revela a importância da cultura frente à fruticultura nacional (Lima *et al.*, 2007).

Tabela 2.6 - Principais produtores de banana no Brasil

Estados	Área (ha)	Produção (t)	Rendimento (t/ha)
São Paulo	55.770	1.151.600	20,65
Bahia	50.400	763.901	15,16
Pará	53.054	723.694	13,64
Santa Catarina	29.099	628.850	21,61
Minas Gerais	43.453	607.575	13,98
Pernambuco	38.272	367.481	9,60
Ceará	41.936	334.273	7,97
Outros	191.039	1.845.481	-
Brasil	503.023	6.422.855	12,77

Fonte: Lima *et al.*, 2007.

Embora seja grande produtor da fruta, a produção do Brasil no mercado internacional é pequena. Nos últimos anos, o País tem exportado menos que 1 % do que produz. Assim, a

produção destina-se, quase que exclusivamente, ao mercado interno (Matsuura & Folegatti, 2001). Consumida pelas mais diversas camadas da população, a banana se faz presente na mesa dos brasileiros com um consumo per capita em torno de 29 kg/ano. Porém, a parcela da renda gasta com a aquisição deste produto é de 0,87 % do total das despesas com alimentação (Gonçalves, Perez & Souza, 2005).

A banana é a fruta de maior produção e comercialização mundial, responsável por 37 % do volume total de frutas transacionadas no mercado internacional (MI, 2000). A produção mundial de banana em 2003 foi de, aproximadamente, 68,2 milhões de toneladas, com a distribuição percentual entre os principais países produtores conforme mostra a Tabela 2.7 (Lima *et al.*, 2007).

Tabela 2.7 - Distribuição percentual entre os principais países produtores em 2003.

País	Área (ha)	Produção (t)	Produtividade (t/ha)
Índia	680.000	16.820.000	24,74
Brasil	485.819	6.593.110	13,57
China	269.600	6.220.000	23,07
Equador	220.000	5.900.000	26,82
Filipinas	400.000	5.500.000	13,75

Fonte: Lima *et al.*, 2007.

Os maiores exportadores da fruta, em 1999, foram o Equador, a Costa Rica, a Colômbia e as Filipinas, sendo responsáveis por 62 % do volume do comércio internacional de bananas (MI, 2000).

Os principais mercados para a banana são os Estados Unidos, que importam 40 % do volume comercializado no mundo, seguido da Alemanha (12,7 %) e Reino Unido (9,4 %) (MI, 2000).

d) Industrialização da banana

A banana está entre as frutas cultivadas comercialmente no Brasil que apresentam as maiores percentagens de perdas pós-colheita. Aproximadamente 40 % do que é produzido é perdido entre o processo de colheita e a chegada da fruta ao consumidor final. As principais causas dessas perdas são as técnicas inadequadas de colheita e pós-colheita, os sistemas de transporte e armazenamento, que comprometem a qualidade do produto, e falhas na distribuição e na colocação do produto no mercado (Jesus *et al.*, 2005).

Cerca de 98 % da produção é consumida *in natura*; os outros 2 % representam alimentos processados, tais como chips, purê, doces, banana-passa, flocos, farinha, entre outros (Lima *et al.*, 2007).

O processamento da banana é uma alternativa para o aproveitamento dos frutos excedentes ou fora dos padrões de qualidade organoléptica para o consumo *in natura*. A industrialização representa uma forma de aumentar a vida-de-prateleira e agregar valor ao produto, possibilitando a diminuição de perdas pós-colheita (Matsuura & Folegatti, 2001).

No Brasil são produzidos, em quantidades consideráveis, o purê (correspondendo a 55 % do total de produtos industrializados), a bananada (20 %), banana-passa (13 %), flocos (10 %) e chips (2 %). Além dos mencionados, diversos outros produtos podem ser obtidos da banana: balas, farinha, pó, suco clarificado simples ou concentrado, fruta em calda, fruta cristalizada, néctar, vinho, vinagre, cerveja, aguardente, licor etc. Como ingrediente, a banana pode ainda ser utilizada em formulações de biscoitos, tortas, bolos, cereais matinais, barras de frutas e cereais, alimentos infantis e dietéticos, iogurtes, sorvetes, bombons, dentre outros (Vilarinhos & Lima, 2007).

As variedades de banana tradicionalmente utilizadas para industrialização são as do grupo Cavendish, como a Grande Naine, Nanica e Nanicão. Entretanto, variedades como a Pacovan, Prata, Prata Anã e “Thap Maeo” também podem ser utilizadas para processamento (Lima, Silva & Ferreira, 2003; Vilarinhos & Lima, 2007).

Uma vez apresentados os aspectos relacionados às características da fruta banana, passa-se agora a discussão dos fundamentos teóricos sobre a transferência de massa em sistemas alimentícios.

2.2 O Fenômeno de Difusão Mássica

A transferência de massa pode ser definida como a massa em trânsito, resultado da diferença de concentração de uma espécie em uma mistura ou a migração de uma ou mais espécies químicas em um dado meio, podendo esse ser sólido, líquido ou gasoso. O transporte das espécies químicas pode ser realizado por dois mecanismos: difusão e/ou convecção.

A convecção é o mecanismo de transferência de massa através de um fluido em movimento. A convecção forçada ocorre quando o escoamento do fluido é originado por ação de agentes externos (bombas, ventiladores, centrífugas ou ventoinhas). A convecção livre é originada quando uma força de empuxo atua sobre um fluido que possui gradientes de massa específica. O efeito líquido é a força de empuxo que induz correntes de convecção livre.

A difusão é um processo de transporte que se dá em nível molecular, no qual há o movimento aleatório das moléculas devido à diferença de potenciais químicos das espécies. Esses movimentos aleatórios fazem com que, do ponto de vista macroscópico, seja transportado soluto das zonas de concentração mais elevada para as zonas de concentração mais baixa. Esse fenômeno ocorre em líquidos e sólidos, assim como em gases. Entretanto, uma vez que a transferência de massa é altamente influenciada pelo espaçamento molecular, a difusão ocorre mais facilmente em gases do que em líquidos e mais facilmente em líquidos do que em sólidos.

De acordo com a abordagem adotada por Incropera e De Witt (2008), a expressão para o cálculo da taxa de difusão mássica é conhecida como Lei de Fick. Para a transferência da espécie A em uma mistura binária de A e B, a Lei de Fick pode ser escrita na forma vetorial como:

$$j_A = -\rho D_{AB} \nabla m_A \quad (2.1)$$

$$J_A = -CD_{AB}\nabla x_A \quad (2.2)$$

A grandeza j_A ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$) representa o fluxo mássico do componente A, ou seja, é a quantidade de A que é transferida por unidade de tempo e por unidade de área perpendicular à direção da transferência e é proporcional à concentração mássica da mistura, $\rho = \rho_A + \rho_B$ (kg m^{-3}), e ao gradiente na fração mássica da espécie, $m_A = \rho_A / \rho$. O fluxo da espécie também pode ser avaliado na base molar, onde J_A ($\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) é o fluxo molar da espécie A; ele é proporcional à concentração molar da mistura, $C = C_A + C_B$ (kmol m^{-3}), e ao gradiente na fração molar da espécie, $x_A = C_A / C$.

A Lei de Fick possui uma constante de proporcionalidade que define uma propriedade importante do transporte: a difusividade mássica molecular, D_{AB} , que, sendo de interesse especial do presente trabalho, será discutida com maiores detalhes a seguir.

2.2.1 Difusividade Mássica Molecular

A difusividade mássica molecular é definida como o quadrado da distância percorrida pelo soluto por unidade de tempo e seu valor depende do meio específico em que o processo ocorre. Em outras palavras, a difusividade mássica molecular, D_{AB} , é a medida do número de moléculas A que são capazes de passar entre as moléculas B para eliminar o gradiente de concentração existente. No presente trabalho, a difusividade mássica será uma das variáveis de interesse. Assim, doravante no presente texto, todas as vezes que o termo difusividade for referenciado, estar-se-á fazendo referência à difusividade mássica e não às outras duas difusividades: de quantidade de movimento e térmica.

Nos gases, a difusividade molecular é da ordem de $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e pode ser predita através da Teoria Cinética, sendo função da pressão, da temperatura e do volume molecular de A e de B (Smith, 2003). As difusividades moleculares de alguns gases a pressão atmosférica são listadas na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 - Difusividade de gases em misturas binárias a pressão atmosférica e temperatura de 298 K.

A-B	$D_{AB} \times 10^5 \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$
Ar – hidrogênio	4,10
Ar – oxigênio	2,06
Ar – amônia	2,36
Ar – água	2,56
Ar – dióxido de carbono	1,64
Ar- etanol	1,19
Dióxido de carbono – nitrogênio	1,65
Dióxido de carbono – oxigênio	1,60

Fonte: Adaptado de Smith, 2003.

A difusividade na fase líquida é consideravelmente menor, na ordem de $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Nesse caso, é proporcional a temperatura absoluta, inversamente proporcional à viscosidade dinâmica do líquido e dependente da concentração da solução (Smith, 2003). A Tabela 2.9 lista a difusividade de alguns componentes em solução aquosa diluída.

Tabela 2.9 - Difusividade em solução aquosa diluída e temperatura de 298 K.

	T (K)	$D_{AB} \times 10^9 \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$
Oxigênio	298	2,10
Dióxido de carbono	298	1,92
Nitrogênio	298	1,88
Amônia	298	1,64
Etanol	298	1,24
Glicose	298	0,69
Sacarose	298	0,56
Ácido acético	298	0,56

Fonte: Adaptado de Smith, 2003.

Nos sólidos, a difusividade é da ordem de $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. A difusão através de uma matriz sólida é mais complexa do que a difusão através de um gás ou através de um líquido; é possível que a difusão através de uma matriz sólida não ocorra e o que acontece é a difusão no

líquido contido dentro dessa matriz ou a difusão através da fase gasosa em um sólido poroso. Em muitos casos, a difusão ocorre como parte integrante de outros fenômenos e, sendo um processo lento, muitas vezes limita a taxa global de todo o processo (Varzakas *et al.*, 2005).

2.2.2 Difusão Mássica em Alimentos

Na indústria de alimentos operações de secagem são bons exemplos de processos dependentes da difusão. Durante a secagem, água é removida na forma de vapor de um alimento sólido ou líquido para uma corrente de gás quente (geralmente ar). Essa transferência de massa de água ocorre porque existe uma alta concentração de água no alimento e uma baixa concentração de água no ar. Muitos exemplos de transferência de massa em processos alimentícios envolvem a transferência de um determinado componente de uma fase através de uma interface para uma segunda fase (Smith, 2003). Entre eles, pode-se citar a extração de cafeína do grão de café por lixiviação; a perda e incorporação de nutrientes no branqueamento de legumes, onde tanto a difusão para dentro como para fora dos alimentos é importante; na preservação por salga; nas operações de desidratação; na fritura, em que a absorção de óleo e a perda de água ocorrem simultaneamente; e acidificação, processo em que o ácido se difunde a partir da solução para o alimento (Schwartzberg & Chao, 1982).

Em fenômenos de difusão relacionados com a transformação de alimentos, o gradiente de concentração normalmente é dependente do tempo, e a difusão pode ser mais bem representada pela Segunda Lei de Fick para estado transiente (Varzakas *et al.*, 2005).

De acordo com Crank (1975), a Segunda Lei de Fick é utilizada para meios isotrópicos cuja estrutura e propriedades de difusão em qualquer ponto são as mesmas em todas as direções. Para uma transferência de massa multidirecional, num sistema cartesiano, a Segunda Lei de Fick para estado transiente é escrita na forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (2.3)$$

onde t é o tempo, C é a concentração molar de A, D_{AB} é a difusividade mássica de A em B e x , y e z são coordenadas espaciais do sistema cartesiano.

Soluções gerais da Segunda Lei de Fick podem ser obtidas para uma grande variedade de condições iniciais e de contorno. Soluções matemáticas são apresentadas sob a forma de uma série de funções erro (adequadas para pequenos tempos de difusão) e como funções trigonométricas ou funções de Bessel (apropriadas para grandes tempos), dependendo da geometria em questão (Crank, 1975).

Matrizes alimentícias, sejam de origem vegetal ou animal, são complexas, multicomponentes e anisotrópicas. A transferência de massa de um soluto ou de um solvente pode ocorrer através de soluções oclusas que ocupam os poros do tecido, sendo influenciada pelo volume de solução oclusa, pela porosidade e pelo caminho de difusão, conhecido como tortuosidade (Varzakas *et al.*, 2002). A transferência de massa também deve ocorrer através de barreiras fisiológicas, como as paredes celulares e as membranas celulares, e, neste caso, essas barreiras fornecem a resistência dominante (Toupin & Le Maguer, 1989).

Outras importantes barreiras são o citoplasma, circundado pela membrana plasmática, e os vacúolos, circundados pelo tonoplasto. As diferentes membranas constituem a fase sólida ou as interfaces, segurando uma fase líquida (vacúolo ou citoplasma) ou uma fase gasosa (espaços intercelulares). Em operações de extração, as condições de processo são escolhidas de forma a desnaturar as membranas celulares, eliminando essa resistência à transferência de massa (Varzakas *et al.*, 2005). Isso geralmente é realizado mediante a aplicação de uma temperatura suficientemente elevada, embora o congelamento também possa ser utilizado para melhorar a transferência de massa do soluto (Oliveira & Silva, 1992).

Em materiais celulares, as macromoléculas podem estar quimicamente ligadas à matriz sólida, e as taxas de reação podem ser limitadas pela difusão. Assim, a compreensão destes processos reacionais exige conhecimentos da natureza e das propriedades destes eventos de difusão-dirigida. Muitos estudos experimentais e teóricos sobre a difusão de solutos através de células e materiais biológicos têm sido executados. Embora tenham sido

realizados trabalhos consideráveis sobre difusividades de pequenas moléculas, como a glicose e o NaCl, informações sobre difusividade de moléculas maiores, como enzimas, não estão disponíveis (Fox, 1980; Sutar & Gupta, 2007; Ulloa *et al.*, 2009; Singh, Kumar & Gupta, 2007).

2.2.3 Difusividade Mássica Efetiva

A difusão de fluidos em sólidos porosos é bastante importante nos processos alimentícios, especialmente em processos de secagem e extração sólido-líquido. Neste contexto, define-se a difusividade mássica efetiva, como uma quantidade empírica e não uma propriedade física precisamente determinada. É muito difícil prever difusividades mássicas efetivas, mas medidas são possíveis e elas indicam uma dependência com a temperatura, pressão e a geometria dos poros (Smith, 2003).

A difusividade mássica efetiva (também conhecida como difusividade mássica aparente) é um modo mais conveniente de descrever o processo de difusão em meios sólidos que têm uma intrincada rede de poros e em sistemas heterogêneos química e estruturalmente complexos, onde as espécies difusoras percorrem um caminho tortuoso. Em sistemas alimentícios porosos, a difusividade mássica efetiva será significativamente menor do que a difusividade mássica molecular devido aos efeitos da tortuosidade (quanto mais tortuosa a região, mais desvios haverá na rota entre dois pontos) (Varzakas *et al.*, 2005).

A relação entre a difusividade mássica molecular do soluto na água e da difusividade efetiva mássica num alimento pode ser caracterizada como um fator K, representando os efeitos das medidas estruturais e químicas que impedem a difusão do soluto através do alimento (Varzakas *et al.*, 2005).

Como dito anteriormente, é possível quantificar a difusividade mássica efetiva. A Tabela 2.10 lista a difusividade mássica efetiva de alguns sistemas alimentícios.

Tabela 2.10 - Difusividade efetiva em alimentos sólidos.

	T (K)	$D_{AB} \times 10^{11}$ (m^2s^{-1})
Água – batata branqueada	327	26
Água – músculo de peixe (30 % de umidade)	303	34
Água – carne picada (60 % de umidade)	333	10
Sacarose – Agar gel 0,79 %	278	25
Cloreto de sódio – queijo	293	188
Cloreto de sódio – músculo de carne	275	220
Cloreto de sódio – músculo de carne	293	230

Fonte: Smith, 2003.

2.3 Desidratação Osmótica

A desidratação osmótica é um processo no qual os alimentos são colocados em contato com soluções concentradas de sólidos solúveis que possuem maior pressão osmótica e menor atividade da água. A complexa estrutura celular dos alimentos pode ser considerada uma membrana semipermeável e a diferença no potencial químico da água entre os alimentos e o meio osmótico é a força motriz para a desidratação. Deste modo, como mostrado na Figura 2.5, ocorrem dois fluxos de transferência de massa em contracorrente: perda de água do alimento para solução e transferência de soluto da solução para o alimento.

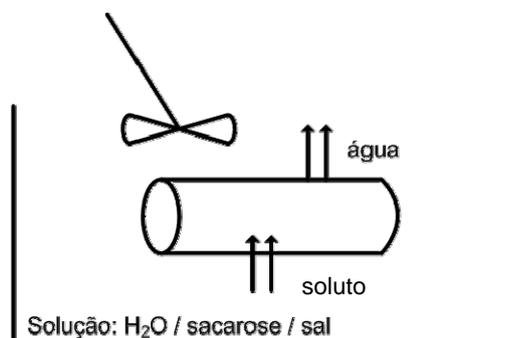


Figura 2.5 - Transferência de massa em contracorrente.

Como a membrana responsável pelo transporte osmótico não é perfeitamente seletiva, outros solutos presentes nas células (vitaminas, minerais, açúcares, ácidos orgânicos) também podem se difundir para a solução osmótica (Rastogi *et al.*, 2002).

A taxa de perda da água e de incorporação de solutos depende de fatores como a natureza do material (espécie, variedade, grau de maturação, tamanho e formato) e das variáveis de processo (concentração, composição e temperatura da solução osmótica, tempo de contato, nível de agitação da solução, geometria da amostra e razão volumétrica entre solução osmótica e produto). Um grande número de estudos está disponível na literatura relativo à influência desses parâmetros sobre a taxa de transferência de massa (Rastogi & Raghavarao, 1997; Mavroudis, Gekas, & Sjghölm, 1998; Sereno, Moreira & Martinez, 2001; Nieto, Castro & Alzamora, 2001; Telis, Murari & Yamashita, 2004).

Desidratação parcial e impregnação de soluto constituem as razões típicas para a aplicação de tratamento osmótico em frutas e hortaliças como um passo fundamental em uma grande variedade de sistemas de processamento (Lazarides, Gekas & Mavroudis, 1997). A incorporação de sólidos solúveis (açúcares) aumenta o colapso e a temperatura de transição vítrea, resultando em produtos com melhor aparência e maior resistência estrutural (Kahn *et al.*, 2008).

Essa técnica tem sido usada principalmente como pré-tratamento de alguns processos convencionais, como a liofilização, secagem a vácuo e secagem por ar, a fim de melhorar a qualidade final, reduzir custos energéticos ou mesmo para desenvolver novos produtos. Na literatura existem trabalhos que exploram este aspecto da utilização da desidratação como uma etapa prévia destes processos (Fernandes *et al.*, 2006a, Fernandes *et al.*, 2006b; Lombard *et al.*, 2008; Rodrigues & Fernandes, 2007).

A secagem por ar é um processo convencional onde ocorre simultaneamente a transferência de massa e calor, acompanhada por mudanças de fase, sendo um processo de custo elevado. Já a desidratação osmótica é reconhecida como sendo um método de desidratação parcial energeticamente econômico, uma vez que não há necessidade de uma

mudança de fase. Assim, um pré-tratamento como a desidratação osmótica pode apresentar, nas fases iniciais da desidratação, uma taxa mais elevada de perda da água do que a taxa fornecida por processos de secagem, podendo ser usada para redução do teor inicial da água, redução total de processamento e tempo de secagem com a conseqüente diminuição das perdas de nutrientes pelo calor (Rodrigues & Fernandes, 2007).

Outra aplicação importante é a utilização da desidratação osmótica para reduzir a atividade da água dos alimentos. Diminuindo a atividade de água, inibi-se o crescimento microbiano e o produto terá uma maior vida de prateleira (Rastogi *et al.*, 2002).

A grande limitação do processo de desidratação osmótica tem sido estabelecer um processo em que essa tecnologia simples possa ser usada de forma a não gerar resíduos e sim co-produtos. A solução osmótica, se não reutilizada, gera um grande volume de efluente que precisa ser descartado dentro das leis ambientais, sem prejudicar o meio ambiente. Uma possível alternativa para aproveitar essa solução, é reutilizá-la para produção de aguardentes e licores, através de processos de fermentação e destilação. O fermentado pode ser por sua vez fermentado aceticamente para produção de vinagres finos com sabores e aroma das frutas. Outra possibilidade é o reaproveitamento da calda açucarada para produção de frutas em calda (Gomes, Cereda & Vilpoux, 2007).

O potencial de aplicação da desidratação osmótica é limitado, também, devido à grande incorporação indesejável de soluto nos produtos desidratados osmoticamente. A incorporação de grandes quantidades de soluto causa resistência adicional à transferência de massa da água e conduz a uma baixa taxa de desidratação na secagem complementar (Khin; Zhou & Perera, 2006).

Uma série de estudos foi conduzida com o objetivo de controlar a incorporação de grandes quantidades de soluto. Nesses estudos, procura-se: (1) controlar a geometria e tamanho do produto; (2) utilizar soluções mistas de sal-açúcar; (3) utilizar agente osmótico de alta massa molar; (4) aumentar a temperatura do processo e (5) utilizar revestimentos de materiais comestíveis como tratamento prévio à desidratação osmótica. Entre esses métodos, a

utilização de revestimento como uma barreira é muito promissora. Estudos relatam que materiais de revestimento adequados, como pectinas de baixa metoxilação e soluções de alginato de sódio, podem inibir eficientemente a extensa incorporação de soluto sem afetar demasiadamente a remoção de água (Khin; Zhou & Perera, 2006).

Nos últimos anos vários estudos têm sido realizados para melhor compreender a transferência interna de massa que ocorre durante a desidratação osmótica de alimentos e para modelar o mecanismo do processo (Toupin & Le Maguer, 1989; Marcotte, Toupin, & Le Maguer, 1991; Spiazzi & Mascheroni, 1997; Rastogi, Angersbach & Knorr 2000). A transferência de massa, durante o tratamento osmótico, ocorre através de membranas celulares semipermeáveis que oferecem a resistência dominante à transferência de massa em materiais biológicos (Toupin & Le Maguer, 1989). A difusividade da água através do material biológico é considerada uma constante durante todo o processo, pois as mudanças no estado da membrana celular não são consideradas na maioria dos estudos realizados. No entanto o estado da membrana celular pode mudar de permeabilidade parcial para permeabilidade total, ocasionando mudanças significativas na estrutura do tecido (Rastogi, Angersbach & Knorr, 2000; Rastogi *et al.*, 2002). Admite-se que durante desidratação osmótica uma camada superficial de 2-3 mm de profundidade se forma no produto e esta camada tem uma grande influência sobre a transferência de massa, favorecendo a perda de água, limitando a deposição de soluto e reduzindo as perdas de solutos solúveis (Rastogi *et al.*, 2002).

Rastogi, Angersbach, e Knorr (2000) propuseram um modelo que explica a diferença entre os mecanismos de remoção osmótica de água de um material homogêneo (convencional) para materiais biológicos celulares. Em um sistema convencional, assume-se que geralmente a taxa de difusão é constante e ocorre sob a influência de um gradiente de umidade uniforme. No entanto, isso não parece ser verdade, sobretudo depois que as fases iniciais do processo terminam e a estrutura física do material começa a mudar com a evolução do processo de desidratação osmótica (Rastogi *et al.*, 2002).

No mecanismo proposto para materiais biológicos celulares (Rastogi, Angersbach & Knorr 2000) considera-se que uma frente de desidratação se move durante desidratação

osmótica em direção ao centro do material. Isso resulta na desintegração da membrana celular na região desidratada. A água é transportada em três regiões diferentes (cada uma com as suas propriedades características): difusão de água do núcleo do material para a frente de desidratação, difusão de água em toda a frente de desidratação e difusão de água através das células em contato com o meio envolvente.

2.3.1 Determinação da Difusividade Mássica

A difusividade mássica molecular a uma temperatura constante pode ser adequadamente prevista em soluções muito diluídas usando a conhecida equação de Stokes-Einstein (Equação 2.4), desde que o raio molecular do soluto, a viscosidade do solvente e a temperatura absoluta sejam conhecidos (Varzakas *et al.*, 2005).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu R_0} \quad (2.4)$$

Nessa equação k_B é a constante de Boltzman ($\text{g cm}^2 \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K), μ é a viscosidade dinâmica da fase ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) e R_0 é o raio da molécula difusora (cm). Vale ressaltar que esta equação não leva em consideração interações intermoleculares entre moléculas de soluto e entre moléculas do soluto e moléculas de solvente que podem ser importantes durante o processo. Dessa forma, a equação tem pouca utilidade para a previsão da difusividade mássica efetiva em alimentos. Várias equações alternativas foram posteriormente desenvolvidas, incorporando fatores para as interações moleculares e interferências físicas. No entanto, devido à dificuldade de se quantificar tais fatores em sistemas heterogêneos alimentares e da inerente variabilidade na composição e estrutura dos alimentos, essas equações têm uma pobre precisão de predição (Varzakas *et al.*, 2005).

Diferentes abordagens têm sido propostas para explicar as taxas de transferência de massa durante a desidratação osmótica. Uma delas baseia-se na estrutura do tecido celular e o transporte de água é modelado de acordo com a termodinâmica de processos irreversíveis (Toupin, & Le Maguer, 1989; Marcotte, Toupin, & Le Maguer, 1991; Spiazzi & Mascheroni,

1997). Alternativamente, as soluções analíticas da Segunda Lei de Difusão Não-Estacionária de Fick para sólidos de diferentes geometrias podem ser utilizadas, permitindo estimativa da difusividade mássica efetiva da água e dos solutos (Lazarides, Gekas & Mavroudis, 1997; Khin, Zhou & Perera, 2006; Singh, Kumar & Gupta; 2007; Rastogi & Raghavarao, 1997; Rastogi, Raghavarao & Niranjana, 1997; Rodrigues & Fernandes, 2007). Uma terceira abordagem baseia-se em expressões macroscópicas de taxa, tal como as propostas por Hawkes e Flink (1978).

Atualmente, têm sido propostos modelos empíricos e semi-empíricos que relacionam as variáveis de processo com a perda de água e incorporação de solutos. Esses modelos não levam em conta os fenômenos subjacentes e incluem análises de regressão de múltiplas variáveis, metodologias de superfície de resposta e modelos derivados de balanços mássicos (İspir & Toğrul, 2009).

Embora modelos mecanicistas forneçam uma descrição do mecanismo de transferência de massa, a abordagem da difusão mássica tem uma série de hipóteses que são difíceis de serem cumpridas (Kaymak-ertekin & Sultanoğlu, 2000) e a difusividade efetiva é um parâmetro cinético ajustável que depende fortemente das condições experimentais e das propriedades físicas do fruto (Salvatori *et al.*, 1999). Além disso, a abordagem baseada na estrutura do tecido celular depende de um grande número de propriedades biofísicas que nem sempre estão disponíveis na literatura (Spiazzi e Mascheroni, 1997) e não são fáceis de se determinar. Por outro lado, embora os modelos empíricos e semi-empíricos propostos na literatura possuam um ajuste razoável para os dados experimentais, a sua utilização é limitada porque são capazes de representar os dados apenas em condições semelhantes àquelas em que tais modelos foram desenvolvidos sem considerar a complexidade do processo (İspir & Toğrul, 2009).

Um grande número de investigadores utiliza a Segunda Lei de Difusão de Fick no estado transiente para estimar a difusividade da água e do soluto, simulando os experimentos com condições de fronteira e condições iniciais especificadas para atender as suposições envolvidos nessa lei (Villacís, Rastogi & Balasubramaniam, 2008; Telis, Murari &

Yamashita, 2004; Rastogi & Raghavarao, 1997). No entanto, a comparação das difusividades da água e dos solutos durante a desidratação é difícil devido à variação na composição alimentar e estrutura física e também devido aos diferentes métodos e modelos empregados para estimá-la. Estas suposições incluem concentrações de solução externa constante e insignificante resistência na superfície em comparação com a resistência a difusão interna. A hipótese de concentração de solução constante pode ser satisfeita pela manutenção de uma elevada razão entre solução e produto alimentício (Kaymak-ertekin & Sultanoğlu, 2000).

Lenart e Flink (1984), citados por Kaymak-Ertekin e Sultanoğlu (2000), relataram que uma razão solução/alimento entre 4 e 6 é ótima para um melhor efeito osmótico. O pressuposto de resistência externa desprezível nem sempre pode ser satisfeito em altas viscosidades, em baixas temperaturas e altas concentrações de soluto. Mavroudis, Gekas e Jghölm (1998) mostraram que, dependendo das condições de agitação, a resistência externa pode não ser insignificante para desidratação osmótica.

Diferentes metodologias de cálculo numérico têm sido empregadas para a estimativa da difusividade pela resolução da Segunda Lei de Fick. Por exemplo, Karathanos, Villalobos, e Saravacos (1990) utilizaram o método de Newton – Raphson, enquanto Spiazzi e Mascheroni (1997) e Kaymak-Ertekin e Sultanoğlu (2000) utilizaram o método Crank-Nicholson.

Da mesma forma, diferentes soluções analíticas para a Segunda Lei de Fick foram dadas por Crank (1975) para diversas geometrias e condições de contorno. No presente trabalho, como a geometria a ser considerada para a banana é a de um cilindro, será apresentada a solução analítica para a difusão transiente apenas para esta geometria.

Cilindro infinito

A Segunda Lei de Fick para difusão em coordenadas cilíndricas (r , θ , z) pode ser escrita como sendo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(rD \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(rD \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right\} \quad (2.5)$$

onde o termo do lado esquerdo representa o acúmulo de massa e os termos do lado direito representam a difusão nas coordenadas r , θ e z , respectivamente.

Para cilindros longos, com condição de contorno constante na direção θ , é possível assumir difusão apenas na direção radial e, desta forma, a Equação 2.5 se reduz a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(rD \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right\} \quad (2.6)$$

Considerando as seguintes condição inicial e condições de contorno:

para $t = 0$, $C = C_0$, $0 < r < r_0$

para $t > 0$, $C = C_1$ em $r = r_0$

para $t > 0$, $dC/dr = 0$ em $r = 0$

A solução da Equação 2.6, de acordo com Crank (1975), pode ser escrita para a taxa de difusão de água (M_r) em termos da difusividade efetiva (D_e), como:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{(r_0 \alpha_n)^2} \exp[-Fo(r_0 \alpha_n)^2] \quad (2.7)$$

onde α_n são as raízes da equação $J_0(r_0 \alpha_n) = 0$ e o número de Fourier para a difusão (Fo) é definido como $D_e t / r_0^2$.

Alguns pesquisadores calcularam a difusividade efetiva usando apenas o primeiro termo da solução analítica da Segunda Lei de Fick, assumindo que o efeito dos termos seguintes não são significativos sobre o valor da difusividade, enquanto que Medina-Vivanco, Sobral & Hubinger (2002), Park, Bin, & Brod (2002) e Telis, Murari, & Yamashita (2004)

calcularam o coeficientes de difusão através do ajuste dos dados experimentais para os primeiros três a seis termos da equações das séries de Fourier, usando análise de regressão não-linear.

Assim, a segunda Lei de Difusão de Fick para estado não estacionário é a equação mais utilizada para a estimativa da difusividade durante a desidratação osmótica. Dependendo da forma de um determinado alimento, o modelo mais adequado pode ser selecionado para a estimativa da difusividade mássica efetiva da água, bem como para a estimativa da difusividade mássica efetiva do soluto (Rastogi *et al.*, 2002).

2.3.2 Modelos para prever a concentração de equilíbrio

O processo de desidratação osmótica pode ser caracterizado por períodos dinâmicos e de equilíbrio. Nos períodos dinâmicos, a taxa de transferência de massa aumenta ou diminui até que o equilíbrio seja atingido, ou seja, até que a taxa líquida de transferência de massa seja nula. O estudo desse equilíbrio é importante para compreender os mecanismos de transferência de massa envolvidos nesse sistema, bem como para empregar a Segunda Lei de Difusão de Fick em sólidos de geometrias distintas e em estado transiente, permitindo a estimativa da difusividade mássica efetiva da água e de solutos (Andrade *et al.*, 2007; Sablani & Rahman, 2003).

Estudos de transferência de massa em sistemas alimentícios assumem que o equilíbrio corresponde à igualdade de potencial químico da água entre o alimento e o meio em que o processo se desenrola. A avaliação das condições de equilíbrio para diferentes condições experimentais é importante para os estudos de difusão. Porém, há uma enorme dificuldade em prever a concentração de equilíbrio em sistemas alimentícios, tornando-se necessário a obtenção desses valores através de modelos ou métodos de otimização (Varzakas *et al.*, 2005).

O grande problema da aplicação da Segunda Lei de Fick é que é necessário um longo tempo experimental para se determinar o teor de água no equilíbrio (Jena & Das, 2005). Diversas tentativas foram feitas para se prever, rápida e facilmente, a concentração de água no

equilíbrio, citando-se os trabalhos de Azuara e colaboradores (1992), Waliszewski e colaboradores (1997), citados por Jena & Das (2005) e Rastogi e Raghavarao (1995). A seguir estão descritas algumas alternativas matemáticas para predição da concentração de equilíbrio.

Modelo de Peleg

Peleg (1988) propôs um modelo de dois parâmetros que descreve curvas de adsorção (Equação 2.8 e 2.9) e testou sua precisão durante a adsorção de água em leite em pó e em grãos de arroz. Essas curvas relacionam o conteúdo de umidade em função do tempo e permitem a estimativa do teor de umidade após longos tempos de exposição a partir de dados experimentais para tempos relativamente curtos.

$$x_t^w - x_0^w = -\frac{t}{k_1^w + k_2^w t} \quad (2.8)$$

$$x_t^s - x_0^s = +\frac{t}{k_1^s + k_2^s t} \quad (2.9)$$

onde x_t^w e x_0^w são o teor de umidade de uma amostra no tempo t de desidratação e no início, respectivamente. x_t^s e x_0^s são o teor de soluto na amostra no tempo t de desidratação e no início, respectivamente. k_1^w , k_1^s , k_2^w e k_2^s são parâmetros do modelo.

As constantes k_1^w e k_1^s estão relacionadas com a taxa inicial de transferência de água e de soluto através das equações 2.10 e 2.11:

$$\frac{dx^w}{dt} = \left| \frac{1}{k_1^w} \right| \quad (2.10)$$

$$\frac{dx^s}{dt} = \left| \frac{1}{k_1^s} \right| \quad (2.11)$$

As constantes k_2^w e k_2^s estão relacionadas com as concentrações de água e de soluto no alimento nas condições de equilíbrio através das equações 2.12 e 2.13:

$$x_{\infty}^w = x_0^w - \frac{1}{k_2^w} \quad (2.12)$$

$$x_{\infty}^s = x_0^s + \frac{1}{k_2^s} \quad (2.13)$$

Essas equações têm sido utilizadas para descrever os processos de adsorção em vários alimentos (Corzo & Bracho, 2006; Azoubel & Murr, 2004; Park *et al.*, 2002). Esse modelo foi adotado por Khin, Zhou & Perera, (2006) para a modelagem da transferência de massa durante a desidratação osmótica de cubos de batatas não-revestidos e revestidos com soluções de alginato de sódio (1 %) e soluções de pectina de baixa metoxilação. O modelo também foi aplicado para estudar a cinética da transferência de massa durante a desidratação osmótica de maçã, utilizando soluções osmóticas combinadas de sacarose e sal (Sacchetti, Gianotti, & Dalla Rosa, 2001).

Modelo de Azuara e Colaboradores

Azuara *et al.* (1992) propuseram um modelo linear cinético de dois parâmetros, baseado no equilíbrio de concentração, que foi usado para estimar o ponto de equilíbrio final. Nesse modelo foi obtida a taxa de perda de água em função do tempo conforme equação 2.14 (Azuara *et al.*, 1992):

$$WL = -\frac{S_1 t (WL_{\infty})}{1 + S_1 t} \quad (2.14)$$

onde WL é a fração de perda de água no tempo t , WL_{∞} é a fração de água perdida na condição de equilíbrio, S_1 é a constante do modelo relacionada com a taxa de perda de água e t é o tempo. A Equação 2.14 pode ser linearizada como:

$$\frac{t}{WL} = \frac{1}{S_1 WL_{\infty}} + \frac{t}{WL_{\infty}} \quad (2.15)$$

Similarmente para o ganho de solutos, a equação 2.15 pode ser escrita como:

$$\frac{t}{SG} = \frac{1}{S_2 SG_\infty} + \frac{t}{SG_\infty} \quad (2.16)$$

onde SG é a fração de sólidos solúveis incorporados no tempo t , SG_∞ é a fração de sólidos solúveis incorporados na situação de equilíbrio e S_2 é a constante do modelo relacionada com a taxa de incorporação de sólidos.

Esse modelo foi capaz de prever perdas de água e ganho de sólidos nas condições de equilíbrio utilizando os dados experimentais obtidos durante um período de tempo relativamente curto em estudos de modelagem da cinética de transferência de massa durante a desidratação de maçãs e cebolas (Kaymak-ertekin & Sultanoğlu, 2000; Sutar & Gupta, 2007).

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma revisão de trabalhos publicados sobre a desidratação osmótica em diversos produtos alimentícios, abordando os mecanismos e os fatores que influenciam a transferência de massa durante esse processo.

3.1 Estudos Realizados sobre Desidratação Osmótica

Nos últimos anos vários estudos têm sido realizados para melhor compreender os mecanismos de transferência de massa que ocorrem durante o processo de desidratação osmótica de alimentos. A influência das principais variáveis de processo (concentração e composição da solução osmótica, temperatura, tempo de imersão, pré-tratamentos, agitação, natureza do alimento e sua geometria, razão entre solução/amostra) sobre o mecanismo de transferência de massa e sobre a qualidade dos produtos tem sido estudada extensivamente para um grande número de produtos, como a banana (Rastogi, Raghavarao & Niranjana, 1997; Fernandes *et al.*, 2006^a; Silva *et al.*, 2003; Aguiar, 2006; Sousa *et al.*, 2003), jenipapo (Andrade *et al.*, 2007), abacaxi (Rastogi & Raghavarao, 2004; Lombard *et al.*, 2007; Jena & Das, 2005), maçã (Serenó, Moreira & Martínez, 2000; Kaymak-Ertekin & Sultanoğlu, 2000), cenoura (Singh, Kumar & Gupta, 2007), batata (Khin, Zhou & Perera, 2005), mamão papaya (Fernandes *et al.*, 2006^b), tomate (Telis, Murari & Yamashita, 2004; Azoubel & Murr, 2004), entre outros.

Muitos pesquisadores têm estudado desidratação osmótica de frutos em sistemas binários (Rastogi, Raghavarao & Niranjana, 1997; Rastogi & Raghavarao, 1997; Jena & Das, 2005; Erdoğdu, Ünal & Ekiz, 2006; Andrade *et al.*, 2007; Lombard *et al.*, 2007). Rastogi, Raghavarao e Niranjana (1997) investigaram a transferência de massa durante a desidratação osmótica de bananas e utilizaram a solução da Segunda Lei de Fick para estado transiente e para configuração cilíndrica para calcular a difusividade mássica efetiva da água na faixa de temperaturas (25-35 °C) e concentrações (40-70°Brix) de solução osmótica. A difusividade mássica efetiva da água foi empiricamente relacionada com a concentração de sacarose do meio e com a temperatura através de uma equação tipo Arrhenius. Um alto grau de correlação ($R^2 = 0,97$) foi obtido entre os valores preditos e os valores experimentais para as difusividades mássicas efetivas da água que ficaram na faixa de $0,85 - 2,43 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Andrade e colaboradores (2007) determinaram a difusividade mássica efetiva da sacarose e da água com base na solução analítica da Segunda Lei de Fick, durante o processo de desidratação osmótica de jenipapo. Nos experimentos realizados esses autores empregaram tempos longos (até 60 h), a fim de determinar as concentrações de equilíbrio, e tempos curtos (até 4 h), com o intuito de obter informações detalhadas sobre a cinética da perda de água e do ganho de sólidos no início do tratamento osmótico. Este estudo mostrou que o tempo de imersão não exerce influência significativa sobre as difusividades mássicas efetivas da água e da sacarose, enquanto que a concentração da solução osmótica influencia apenas a difusividade mássica efetiva da sacarose. A máxima perda de água e a máxima incorporação de solutos ocorreram no experimento realizado com a maior concentração da solução osmótica. A faixa de valores encontrados para a difusividade mássica efetiva da água foi de $4,31 - 7,38 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e para a difusividade mássica efetiva da sacarose foi de $3,99 - 8,35 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Rastogi & Raghavarao (1997) investigaram a transferência de massa durante a desidratação osmótica de cenoura fresca para um intervalo de concentração de sacarose na solução osmótica de 40 a 70 °Brix e temperaturas de processo de 30 a 50 °C. A estimativa das difusividades mássicas efetivas da água (D_{ew}) e do soluto (D_{es}), obtidas pela solução da

Segunda Lei de Fick mediante o emprego de análises multilinear, revelou que esses valores dependem da temperatura e da concentração da solução osmótica, bem como do efeito combinado dessas duas variáveis. Para as condições acima mencionadas, a difusividade mássica efetiva da água variou entre $0,311 \times 10^{-9}$ e $0,734 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, e a difusividade mássica efetiva da sacarose entre $0,508 \times 10^{-9}$ e $1,160 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

A utilização de um sistema ternário (água/açúcar/sal) na desidratação osmótica de frutas tem sido estudada por alguns pesquisadores (Serenó, Moreira & Martínez, 2001; Sacchetti, Gianotti & Dalla Rosa, 2001; Rodrigues & Fernandes, 2007; Telis, Murari & Yamashita, 2004) e os resultados mostram que a taxa de perda de água é reforçada quando sal é acrescentado, mesmo com a utilização de soluções com baixas concentrações de solutos (Rodrigues & Fernandes, 2007).

De acordo com Bohuon e colaboradores (1998), a utilização de soluções ternárias de sacarose/NaCl/água apresenta algumas vantagens no processo de desidratação osmótica, tais como o aumento do nível de desidratação sem excesso de salga ou doçura do produto sem a possibilidade de atingir os limites de saturação. Por outro lado, os mesmos autores apontam que uma má compreensão dos mecanismos envolvidos nos três fluxos simultâneos (remoção da água, penetração de sal e de açúcar) no interior do produto alimentício tem dificultado o desenvolvimento de aplicações industriais para imersão em soluções de açúcar-sal.

Rodrigues e Fernandes (2007) estudaram a influência da composição da solução osmótica de um sistema ternário (água/açúcar/sal) no processo de desidratação osmótica de melão (*Curcumis melo L.*), seguido por secagem por ar, visando a redução do tempo total de secagem e a redução dos custos operacionais. Os resultados indicaram que a concentração de sal foi o principal fator que influenciou na perda da água, redução de peso e ganho de sólidos. A sua utilização aumenta as taxas de perda de água, porém em concentrações elevadas torna os frutos demasiadamente salgados. Eles concluíram que o uso de uma solução osmótica com alta concentração de açúcar (70 % m/m) e moderada concentração de sal (5 % m/m) aumenta a eficiência do processo não comprometendo as características sensoriais dos frutos.

Telis, Murari & Yamashita (2004) realizaram um trabalho com o objetivo de determinar a difusividade mássica efetiva de solventes e solutos, baseado na solução analítica da Segunda Lei de Fick, durante a desidratação osmótica de quartos de tomates em soluções ternárias de sacarose/NaCl/água em diferentes concentrações. Experimentos de tempos longos (até 60 h) e tempos curtos (até 4 h) foram realizados a fim de determinar as concentrações de equilíbrio e a modelar a cinética da perda de água e do ganho de sólidos no início do tratamento osmótico, respectivamente. Misturas de NaCl/sacarose mostraram-se adequadas para o pré-tratamento osmótico de tomate. A máxima perda de umidade ocorreu quando o tratamento osmótico foi conduzido em soluções osmóticas mais concentradas, independente do tipo de soluto. As difusividades mássicas efetivas da água, do sal e da sacarose estiveram na faixa de $3,35 \times 10^{-10}$ a $8,58 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. A difusividade mássica efetiva da água foi superior em concentrações mais elevadas de NaCl. Já para concentrações elevadas de sacarose, menores valores para a difusividade mássica efetiva da água foram encontrados. A difusividade mássica efetiva do NaCl aumentou com a diminuição da concentração de sacarose na solução osmótica. A difusividade mássica efetiva da sacarose, por outro lado, aumentou com a diminuição na concentração de sal na solução osmótica, mostrando que na desidratação osmótica existe um caráter interativo entre sal/açúcar.

A cinética de transferência de massa durante desidratação osmótica de cubos de cenoura em soluções ternárias de sacarose/NaCl/água foi estudada por Singh, Kumar e Gupta (2007). As concentrações de solução osmótica utilizadas foram 50 °Brix + 5 % de sal (m/v), 50 °Brix + 10 % de sal (m/v) e 50 °Brix + 15 % de sal (m/v) e as temperaturas de processo estudadas foram 35, 45 e 55 °C. Razões de amostra/solução de 1:4, 1:5 e 1:6 foram utilizadas, e a duração do processo variou de 0 a 240 min. Através desse estudo, os referidos autores verificaram que a taxa de desidratação osmótica aumenta com a concentração da solução osmótica, com a temperatura do processo e com a razão solução/amostra. Entre os modelos aplicados neste estudo, o modelo de Azuara e colaboradores (1992) representou melhor os dados experimentais para a perda de água; entretanto o ganho de soluto foi mais bem representado pelo modelo de Magee (Magee, Murphy, Hassaballah, 1983). A difusividade mássica efetiva da água, bem como do soluto, foram estimadas utilizando a solução analítica

para a Lei de Difusão de Fick, levando em consideração os seis primeiros termos da série. Para as condições acima mencionadas, a difusividade mássica efetiva da água variou entre $1,594 \times 10^{-9}$ e $2,078 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, e a difusividade mássica efetiva do soluto variou entre $1,175 \times 10^{-9}$ e $1,645 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

A maioria dos estudos com sistemas binários e ternários utiliza sacarose na formulação da solução osmótica, embora outros açúcares possam ser utilizados. Poucos estudos têm sido feitos com outros açúcares, tais como manitol, frutose, glicose ou dextrose (Chenlo *et al.*, 2006; Mandala, Anagnostaros, & Oikonomou, 2005; Nieto, Castro, & Alzamora, 2001; Kaymak-ertekin & Sultanoğlu, 2000; Rodrigues & Fernandes, 2007). Alguns destes estudos relataram que estes açúcares alternativos podem aumentar a taxa de perda de água. Se for comprovado um aumento na difusividade mássica efetiva, estes açúcares podem ser utilizados para substituir a sacarose na formulação da solução osmótica, principalmente glicose e frutose, que são açúcares naturais do fruto e por isso não alteram o sabor do produto (Rodrigues & Fernandes, 2007).

Mandala, Anagnostaros & Oikonomou (2005) estudaram a desidratação osmótica em combinação com a secagem por ar de amostras de maçã e avaliaram a influência do tipo de soluto e a sua concentração na solução na cinética de secagem e nas propriedades físicas (textura, porosidade e cor) das maçãs secas. Esse estudo demonstrou que os valores de ganho de solutos e a perda de água nas maçãs tratadas osmoticamente dependem do tempo de imersão, da concentração de açúcar e do tipo de açúcar. O maior índice de eficiência de desidratação (WL/SG) foi obtido em amostras imersas em soluções com altas concentrações de açúcares, tendo essas amostras desidratadas melhores características físicas do que aquelas tratadas com menores concentrações. Quanto ao soluto, os resultados indicaram que as amostras desidratadas com glicose obtiveram melhores características e a mais elevada taxa de secagem, tendo como desvantagem o aumento da firmeza.

Kaymak-ertekin e Sultanoğlu (2000) investigaram o mecanismo da desidratação osmótica de fatias de maçã em diferentes concentrações de sacarose, dextrose e soluções mistas de sacarose - dextrose e também em diferentes temperaturas. Verificaram que a taxa de

desidratação osmótica aumentou com o aumento da concentração da solução osmótica e com o aumento da temperatura de processo. A comparação das diversas soluções osmóticas mostrou que soluções mistas de sacarose-dextrose resultaram em uma maior taxa de desidratação à medida que aumentou a concentração de dextrose na solução. Nesse mesmo trabalho, um modelo foi desenvolvido baseado na Segunda Lei de difusão de Fick para descrever simultaneamente a difusão de água e de soluto na desidratação osmótica de frutos. Através da análise numérica, a difusividade mássica efetiva da água e do soluto foram calculadas e valores na faixa de 10^{-10} - 10^{-11} $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ foram encontrados. Quando os valores preditos foram comparados com os valores experimentais, os autores verificaram que o modelo descreve adequadamente os valores experimentais, especialmente para perda de água.

Khin, Zhou e Perera (2006) investigaram o acoplamento de revestimentos comestíveis com o processo de desidratação osmótica em cubos de batata sob diferentes condições de processo. Soluções de alginato de sódio (1 %) e soluções de pectina de baixa metoxilação (2 %) foram escolhidas como os materiais de revestimento, enquanto que NaCl foi usado como o agente osmótico. Os autores relatam que revestimentos hidrofílicos, como a pectina de baixa metoxila (LMP), promovem, tanto a redução da incorporação de soluto, como aumento da remoção de água nas amostras revestidas em comparação com amostras não-revestidas. Esses pesquisadores mostram também que o revestimento promove um melhor controle do problema de extensa incorporação de soluto, pois eles obtiveram menores valores de difusividade mássica efetiva do soluto em amostras revestidas com alginato e pectina do que em amostras não-revestidas.

Jena e Das (2005) desenvolveram um modelo, utilizando a perda de água e o ganho de açúcar como variáveis de entrada, que prevê máxima perda de água teórica na pressão osmótica de equilíbrio. A máxima perda de água teórica encontrada foi de 0,69-0,81 kg de água por kg de fatia de maçã e 0,64-0,77 kg de água por kg de fatia de abacaxi. A difusividade mássica efetiva do açúcar também pôde ser prevista a partir do modelo desenvolvido sem a utilização de dados experimentais de ganho de açúcar, desde que o quociente de difusão açúcar-água para o tipo de fruto em questão seja conhecido. Valores

previstos para a difusividade mássica da água variaram entre $0,78 - 3,46 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para a maçã e entre $1,90 - 4,35 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para o abacaxi.

Modelos alternativos e mais complexos de transferência de massa durante a concentração osmótica têm sido sugeridos por outros autores (Salvatori *et al.*, 1999; Toupin & Le Maguer, 1989; Marcotte, Toupin & Le Maguer, 1991; Yao & Le Maguer, 1996). Salvatori *et al.* (1999) propuseram um modelo alternativo para descrever os fenômenos de transferência de massa que incluiu o conceito de taxa de avanço de um distúrbio de frente. Toupin e Le Maguer (1989) utilizaram um modelo estendido da Segunda Lei de Fick para descrever a termodinâmica dos processos irreversíveis no transporte transmembrana. Esse modelo exige o conhecimento sobre muitos parâmetros físicos e biológicos que nem sempre estão disponíveis. Marcotte, Toupin e Le Maguer (1991) apresentaram um modelo baseado na descrição termodinâmica das forças do processo osmótico. No entanto, este modelo depende de um grande número de propriedades biofísicas, tais como módulo elástico da parede celular, permeabilidade da membrana e tortuosidade, que são difíceis de serem determinados ou encontrados na literatura para produtos alimentícios. O modelo proposto por Yao e Le Maguer (1996) possui equações numéricas complexas, que exigem programas computacionais de simulação para sua resolução. Portanto, a aplicação destes modelos para rápida e fácil previsão de teor de umidade durante concentração osmótica é limitada.

Capítulo 4 - Materiais e Métodos

Neste capítulo é apresentada a metodologia empregada para realização da desidratação osmótica, bem como os equipamentos, os métodos analíticos e o modelo matemático utilizados.

O presente trabalho foi desenvolvido no laboratório LATEPA (Laboratório de Tecnologia e Processos em Alimentos) situado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, na cidade de Porto Alegre, estado do Rio Grande do Sul, Brasil.

4.1 Materiais

4.1.1 Os Frutos

Para realização dos experimentos, foram utilizadas bananas da cultivar *Prata*, adquiridas no mercado local, provenientes sempre do mesmo produtor, localizado no município de Maquiné, Rio Grande do Sul. Os frutos foram selecionados com base na coloração da casca de forma a se obter amostras relativamente homogêneas.

A fim de minimizar diferenças na estrutura do fruto, os mesmos passaram por uma etapa de classificação para avaliação do índice de maturação. O grau de maturação das bananas foi determinado através da utilização da Escala de Maturação de Von Loesseecke,

mostrada na Figura 2.3, e através da análise de sólidos solúveis por refratometria. As bananas adequadas para a realização dos experimentos deviam apresentar um teor de sólidos solúveis de 13 a 17 °Brix e grau de maturação no nível 3 (mais verdes do que amarelas), conforme mostra a Figura 4.1



Figura 4.1 - Coloração dos frutos utilizados nos experimentos.

4.1.2 Soluções de Sacarose e Cloreto de Sódio

As soluções osmóticas ternárias utilizadas durante a desidratação osmótica foram feitas com água destilada, sacarose comercial (marca Barra®) e cloreto de sódio comercial (marca Cisne®). As concentrações foram determinadas de acordo com o planejamento fatorial utilizado neste estudo. Os reagentes e a água foram pesados com o auxílio de balança semi-analítica com precisão centesimal (marca Marte, modelo A 10K).

A razão entre amostra e solução osmótica utilizada foi de aproximadamente 1:100 (m/m) para evitar a diluição do meio e, conseqüentemente, a diminuição da força motriz durante o processo. A Tabela 4.1 apresenta os valores de volume de solução osmótica utilizados em cada tratamento. Estes valores foram determinados a partir da massa específica de cada solução.

Tabela 4.1 - Volume de solução osmótica utilizado em cada experimento

Trat.	Volume de solução osmótica (l)	Trat.	Volume de solução osmótica (l)	Trat.	Volume de solução osmótica (l)
1	18.1	7	16.7	13	17.7
2	17.2	8	15.9	14	16.2
3	16.7	9	16.9	15	16.9
4	15.9	10	16.9	16	16.9
5	18.1	11	18.1	17	16.9
6	17.2	12	15.9	18	16.9

4.2 Desidratação Osmótica

A fruta (banana *prata*) foi descascada e cortada em pedaços com geometria de cilindro longo de 1,8 cm de diâmetro e 10 cm de comprimento, conforme ilustrado na Figura 4.2.

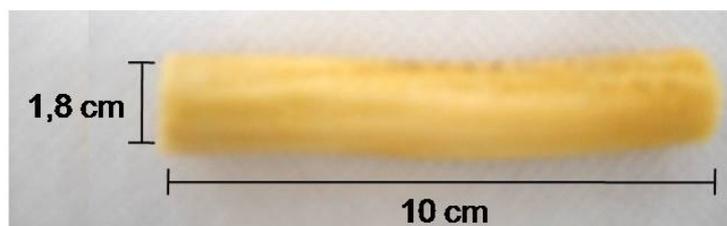


Figura 4.2 - Banana cortada em formato de cilindro longo.

As amostras foram colocadas dentro de uma malha e em uma de suas extremidades foi amarrada uma placa de chumbo para que permanecessem completamente imersas na solução osmótica, conforme mostra a Figura 4.3.



Figura 4.3 - Banana preparada para imersão na solução.

A desidratação osmótica foi realizada em um tanque de acrílico que possui uma serpentina conectada a um banho termostático para manutenção da temperatura constante, conforme demonstrado na Figura 4.4. O sistema possui uma agitação mecânica vigorosa e constante (Agitador Tecnal modelo TE039 com impelidor de 2 pás planas) para garantir que a condição de contorno de concentração especificada na superfície seja satisfeita. As condições de temperatura e concentração da solução osmótica estão especificadas na Tabela 4.3 para todos os tratamentos realizados.

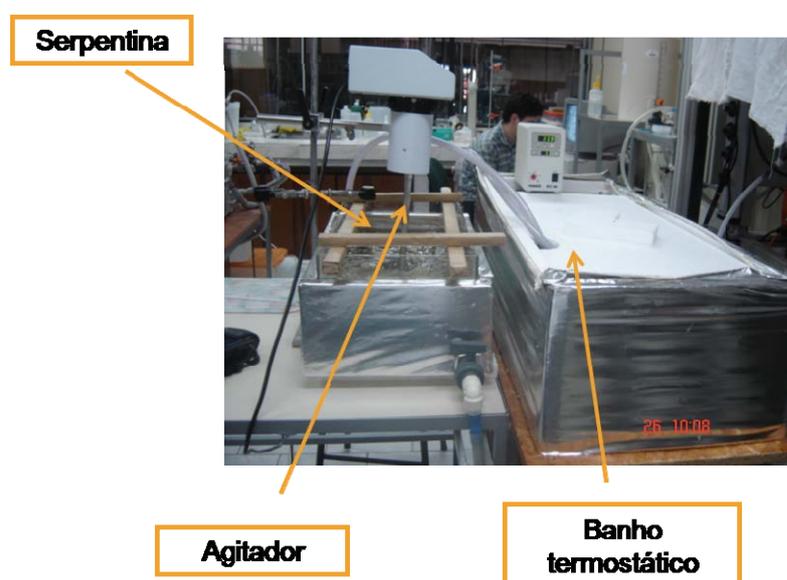


Figura 4.4 - Sistema experimental de desidratação osmótica.

O processo de desidratação osmótica foi realizado num período de 0-10 h sob condições de processo constantes para todos os experimentos. Estudos prévios foram realizados para determinação do tempo ideal de processo. Devido ao fato da amostra ser relativamente grande e de possuir uma consistência firme, tempos de processo menores não promoveram uma desidratação considerável do produto. Com 10 h de desidratação a condição de equilíbrio não foi atingida, mas obteve-se uma desidratação significativa e suficiente para realização dos cálculos matemáticos.

Durante o tratamento osmótico, amostras foram retiradas da solução osmótica em intervalos de tempos determinados (0, 1, 2, 3,5, 5, 6,5, 8 e 10 h). Para cada intervalo de tempo, foi retirado um cilindro de banana, totalizando 8 pontos experimentais para cada tratamento. Depois de removidas da solução, as amostras foram drenadas e secadas com papel toalha para remover a solução aderida. Em seguida, foram esmagadas e homogeneizadas, com auxílio de um gral e pistilo, para realização das análises físico-químicas.

4.3 Análises Físico-Químicas

4.3.1 Determinação do Grau de Maturação

O grau de maturação da banana *in natura* foi determinado através de Escala de Maturação de Von Loesseecke (Figura 2.3) e através da determinação de sólidos solúveis. Para tanto, a banana foi esmagada, com auxílio de um gral e pistilo, e centrifugada (Centrífuga Boston, Modelo C50) por 20 minutos. O sobrenadante foi avaliado por refratometria através de um refratômetro Carl Zeiss Mod.32-G e a leitura corrigida para 20°C (AOAC, nº 932.12, 2002).

4.3.2 Determinação do Conteúdo de Umidade

A determinação do conteúdo de umidade foi realizada através do método gravimétrico de acordo com AOAC 930.04 (AOAC, 1990). Este método consiste em pesar, em balança analítica (marca OHAUS, modelo Analytical Standard AS200), aproximadamente 5 g de amostra em uma cápsula contendo um bastão de vidro e, aproximadamente, 10 g de areia. A utilização da areia é necessária devido ao alto teor de açúcares presente na banana e também devido à sua consistência pastosa. Temperaturas elevadas promovem caramelização dos açúcares e formação de uma crosta superficial que impede a saída de água do alimento. A utilização de areia evita a formação dessa crosta e promove a formação de poros, o que facilita a retirada de água da amostra.

Após a pesagem, com o auxílio do bastão de vidro, mistura-se a fruta com a areia. Logo a seguir, as cápsulas são levadas à estufa (marca De Léo, modelo A3DGTEMP) na temperatura de 105 °C durante 3 horas. Após este período, as cápsulas são retiradas, resfriadas e pesadas novamente. Através da diferença de massa antes e depois da secagem, foi medido o teor de umidade da amostra em base seca, (x^w), de acordo com a seguinte equação:

$$x^w = \frac{M - M_s}{M_s} \quad (4.1)$$

onde M é a massa da amostra úmida e M_s a massa da amostra seca.

Este procedimento foi feito em triplicata para as 8 amostras de cada experimento.

4.3.3 Determinação do Teor de Açúcares

A quantificação do teor de sacarose foi realizada a partir da determinação do teor de glicose e de frutose por cromatografia em fase líquida, HPLC (High Performance Liquid Chromatography). Foi utilizado um Cromatógrafo da PerkinElmer modelo Series 200 com detector de índice de refração também da PerkinElmer modelo Series 200. A coluna utilizada foi a Rezex RHM Monossacaride e a pré-coluna Holder KJO-4282, ambas da marca Phenomenex. A vazão da fase móvel foi de 0,6 mL min⁻¹ e a temperatura da coluna de 80 °C. Na fase móvel, utilizou-se água Mili-Q. O tempo de retenção da glicose é de 9,88 min e da frutose de 10,51 min.

Para realização da análise de cromatografia, as amostras foram preparadas de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 4.5. As amostras esmagadas e homogeneizadas foram pesadas (2,5 g) em tubos de centrífuga de 50 mL com auxílio de uma balança analítica (marca OHAUS, modelo Analytical Standard AS200). Em seguida, foram adicionados 50 mL de água e os tubos foram deixados em banho-maria com água fervente por 30 min. As amostras foram centrifugadas por 20 minutos e congeladas a temperatura de -20 ± 2 °C por 48 horas. Essa etapa de congelamento foi necessária para remoção de gomas e carboidratos

pesados que obstruíam os poros dos filtros, impossibilitando a filtração. Com o congelamento e posterior descongelamento, essas substâncias precipitam e então podem ser removidas com uma operação de centrifugação. Após essa segunda centrifugação, as amostras foram filtradas a vácuo com papel filtro quantitativo (MN 640 d, faixa azul, 125 mm) e, posteriormente, filtradas em membrana GV de 0,22 μm de tamanho de poro nominal (durapore, em PVDF, 47 mm de diâmetro, hidrofílica, branca). Esse procedimento foi realizado em duplicata para cada amostra.

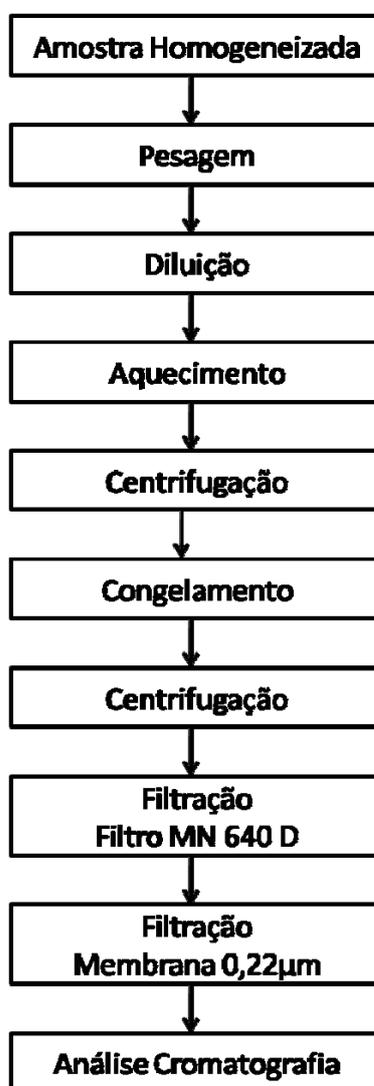


Figura 4.5 - Fluxograma das etapas realizadas para o preparo das amostras para análise em HPLC.

4.3.4 Determinação do Teor de Cloretos

A concentração de cloreto de sódio das amostras de banana foi determinada de acordo com a metodologia utilizada por Khin, Yhou e Perera (2006). A concentração de cloreto de sódio foi obtida indiretamente a partir de medidas de condutividade elétrica das amostras, as quais foram convertidas em concentração através de uma curva padrão, construída a partir de soluções de cloreto de sódio com concentrações conhecidas. O intervalo de concentração, o modelo de ajuste e o coeficiente de correlação estão apresentados na Tabela 4.2 onde a condutividade elétrica (K_e) é expressa em mS cm^{-1} e a concentração de NaCl (C_{NaCl}) em mgmL^{-1} . A curva padrão pode ser visualizada no Apêndice A.

Tabela 4.2 - Equação para conversão de condutividade elétrica em concentração de NaCl.

Intervalo de condutividade (mS cm^{-1})	Modelo de ajuste	R^2
0,5 até 9	$C_{NaCl} = 0,5707K_e - 0,1134$	0,9994

O teor de compostos com carga elétrica nas soluções foi detectado pela medida de condutividade elétrica. O equipamento utilizado para esta análise foi o condutivímetro DIGIMED DM-3, com eletrodo modelo DMC-010M e $K=1 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.6). A metodologia é a apresentada pelo fabricante do equipamento e a precisão da medida tem uma incerteza de $\pm 3,16 \%$. A sonda foi calibrada com uma solução padrão de $1,412 \text{ mS cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, fornecida pela OAKTON.



Modelo	K	Temp.	Tipo	Aplicação
DMC-010M	1 cm^{-1}	0 a $100 \text{ }^\circ\text{C}$	Discos de platina	Para uso geral

Figura 4.6 - Fotografia da sonda utilizada para medição da condutividade elétrica e sua especificação fornecida pelo fabricante.

A banana possui uma consistência pastosa, tornando impossível a leitura com imersão da sonda diretamente na amostra. Assim, para realização da leitura da condutividade elétrica, as amostras foram preparadas de acordo com o fluxograma da Figura 4.5 seguindo a metodologia apresentada no item 4.3.3.

4.4 Modelo Matemático

O modelo desenvolvido neste estudo, com base na Segunda Lei de Difusão de Fick para estado transiente, prevê a quantidade de água que deixa a fruta e a quantidade de soluto que entra na fruta em função do tempo.

De acordo com Crank (1975), a solução da segunda Lei de Fick em coordenadas cilíndricas, para cilindros longos (difusão na direção radial e concentração (C) como uma função apenas do raio (r) e do tempo (t)), é dada pela equação 4.2:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{(r_0 \alpha_n)^2} \exp[-Fo(r_0 \alpha_n)^2] \quad (4.2)$$

onde M_t é a quantidade de água perdida no tempo t e M_∞ é a quantidade de água perdida quando o sistema atinge a condição de equilíbrio; $r_0 \alpha_n$ são as raízes da equação $J_0(r_0 \alpha_n) = 0$.

Fo é o número de Fourier para a difusão, definido como:

$$Fo = \frac{D_e t}{r_0^2} \quad (4.3)$$

onde D_e ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) é a difusividade mássica efetiva, r_0 (m) é o raio da amostra e t (s) é o tempo de imersão.

Essa solução é válida para as seguintes condição inicial e condições de contorno:

para $t = 0$, $C = C_0$, $0 < r < r_0$

para $t > 0$, $C = C_1$ em $r = r_0$

para $t > 0$, $dC/dt = 0$, em $r = 0$

No tempo $t = 0$ tem-se uma concentração inicial constante C_0 ; na superfície do cilindro ($r = r_0$) tem-se uma condição de concentração especificada C_1 (esta condição é alcançada graças ao alto coeficiente convectivo de transferência de massa ($k_c \rightarrow \infty$), fornecendo um número de Biot mássico, Bi_m , tal que $Bi_m \rightarrow \infty$, obtido devido à manutenção de uma agitação intensa e constante); no centro do cilindro tem-se a condição de simetria.

Para utilização deste modelo, foram feitas as seguintes considerações:

- cilindros de banana são cilindros infinitos (comprimento 10 vezes maior que o raio);
- concentrações iniciais de água e de sólidos solúveis na banana são uniformes;
- o processo é isotérmico;
- fluxo simultâneo e em contra-corrente; somente difusão de água da banana para a solução e difusão de açúcar e sal da solução para a banana;
- a parede celular é uma membrana semipermeável hipotética, que permite apenas a permeação de água, açúcar e sal;
- o encolhimento é desprezível;
- resistência externa à transferência de massa é negligenciável.

De acordo com a metodologia adotada por Rastogi e Raghavarao (1997), os valores de número de Fourier (Fo) foram obtidos por análise de regressão não linear a partir da Equação 4.2, levando-se em consideração os cinco primeiros termos da série. O gráfico do Número de Fourier versus o tempo de imersão dá origem a uma reta, conforme a Equação 4.3. A difusividade mássica efetiva (D_e) foi calculada a partir do coeficiente angular das curvas do número de Fourier versus tempo de imersão, multiplicado pelo raio do cilindro ao quadrado ($Fo = D_{ew} \cdot t / r_0^2$).

A perda de água e o ganho de solutos no equilíbrio foram determinados através do Modelo de Peleg (1988) (Equação 2.8 e Equação 2.9).

4.4 Planejamento Fatorial

Um planejamento composto central, que consiste num fatorial 2^3 incluindo 6 pontos axiais e 4 pontos centrais (totalizando 18 tratamentos), foi conduzido para analisar diferentes condições de processo. As variáveis independentes temperatura (x_1), concentração de sacarose na solução osmótica (x_2) e concentração de NaCl na solução osmótica (x_3) foram avaliadas em cinco níveis.

Os níveis de temperatura, concentrações de açúcar e de sal na solução osmótica são mostrados na Tabela 4.1. Temperaturas mais elevadas não puderam ser utilizadas sem efeitos secundários negativos, como o amolecimento dos tecidos, cozimento e perda de aroma. Por outro lado, temperaturas mais baixas poderiam dificultar a manutenção das características satisfatórias de transferência de massa devido ao grande aumento da viscosidade do meio osmótico.

As respostas avaliadas estatisticamente foram a taxa inicial de transferência de água (y_1), taxa inicial de transferência de sacarose (y_2), taxa inicial de transferência de NaCl (y_3), perda de água (y_4), incorporação de sacarose (y_5), incorporação de NaCl (y_6), difusividade mássica efetiva da água (y_7), difusividade mássica efetiva da sacarose (y_8) e difusividade mássica efetiva do NaCl (y_9).

O seguinte modelo polinomial foi utilizado para modelagem dos dados experimentais:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (4.4)$$

onde β_n são os coeficientes de regressão; y_i é a variável de resposta e x_1 , x_2 e x_3 são as variáveis independentes.

Para análise dos resultados, foi utilizada a metodologia de superfície de resposta através do *software* Statistica® versão 7.0 (Statsoft Inc., Tulsa, OK, USA). Foi realizada também uma otimização para determinar os valores das variáveis independentes que maximizam e minimizam as variáveis de resposta, através do *software* Matlab® 5.3, utilizando-se os modelos desenvolvidos nesse estudo e o Método de Programação Sequencial Quadrático implementado na função *fmincon*.

Tabela 4.3 - Planejamento Fatorial Composto Central

Exp.	x_1	x_2	x_3	T (°C)	Açúcar (m/m %)	Sal (m/m %)
1	-1	-1	-1	31,08	36,06	2,03
2	-1	-1	1	31,08	36,06	7,97
3	-1	1	-1	31,08	53,92	2,03
4	-1	1	1	31,08	53,92	7,97
5	1	-1	-1	48,92	36,06	2,03
6	1	-1	1	48,92	36,06	7,97
7	1	1	-1	48,92	53,92	2,03
8	1	1	1	48,92	53,92	7,97
9	-1,682	0	0	25,00	45,00	5,00
10	1,682	0	0	55,00	45,00	5,00
11	0	-1,682	0	40,00	30,00	5,00
12	0	1,682	0	40,00	60,00	5,00
13	0	0	-1,682	40,00	45,00	0,00
14	0	0	1,682	40,00	45,00	10,00
15	0	0	0	40,00	45,00	5,00
16	0	0	0	40,00	45,00	5,00
17	0	0	0	40,00	45,00	5,00
18	0	0	0	40,00	45,00	5,00

Capítulo 5 - Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para a transferência de massa (água e solutos) durante a desidratação osmótica da banana. Inicialmente, foi realizada a modelagem da cinética de desidratação osmótica através do emprego do modelo de Peleg (1988). O processo osmótico foi estudado em termos de perda de água, incorporação de sacarose e incorporação de NaCl. As condições de processamento que maximizam a perda de água e/ou minimizam a incorporação de solutos foram determinadas. Além disso, os valores de difusividade mássica efetiva da água, da sacarose e do NaCl na banana foram estimados através da utilização da Segunda Lei de Difusão de Fick.

Este capítulo foi dividido em quatro seções. Inicialmente é apresentada a caracterização da matéria-prima. Na seqüência, são apresentados os resultados relativos à difusão mássica de água, os resultados relativos à difusão mássica de sacarose e, por último, os resultados relativos à difusão mássica de cloreto de sódio.

Os gráficos, apresentados neste capítulo, foram construídos com linhas para uma melhor visualização da tendência da curva.

5.1 Matéria-Prima

A caracterização da banana (*Musa sapientum*, *shum*) *in natura* encontra-se na Tabela 5.1. As análises foram realizadas de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 4 e foram realizadas para as matérias-primas dos 18 tratamentos do planejamento experimental.

Tabela 5.1 - Caracterização da banana *Prata in natura*.

Análise	Valor Médio
Umidade (% b.u.)	69,19 ± 0,99
Teor de Cloretos (mg NaCl por g amostra)	6,39 ± 0,95
Teor de sacarose (g de sacarose por g amostra)	0,092 ± 0,017
pH	4,38 ± 0,12

A seleção das bananas ideais para a realização dos experimentos foi baseada no teor de sólidos solúveis, que deviam estar na faixa de 13 a 17 °Brix para garantir a homogeneidade do grau de maturação do fruto e, desta forma, diminuir a variabilidade dos resultados. Na Tabela 5.2 encontram-se os valores de teor de sólidos solúveis (SS) das bananas que foram utilizadas nos tratamentos.

Tabela 5.2 - Teor de sólidos solúveis das bananas utilizadas nos tratamentos.

Tratamento	SS (°Brix)	Tratamento	SS (°Brix)	Tratamento	SS (°Brix)
1	13,0	7	16,0	13	16,0
2	17,0	8	15,5	14	17,0
3	13,5	9	14,5	15	15,5
4	14,0	10	16,5	16	13,0
5	17,5	11	15,5	17	15,0
6	14,5	12	16,0	18	16,0

5.2 Difusão Mássica de Água

Nesta seção serão apresentados os resultados relativos à taxa inicial de transferência de água, à perda de água e à difusividade mássica efetiva da água.

5.2.1 Taxa Inicial de Transferência de Água

Durante a desidratação osmótica da banana, o teor de umidade (x^w - kg água por kg sólidos secos) das amostras em diferentes tempos de imersão foram experimentalmente

obtidos para os 18 tratamentos realizados. Os resultados obtidos estão discriminados no Apêndice B. As condições de processamento de cada tratamento estão especificadas na Tabela 4.3.

Os valores de teor de umidade de cada curva de desidratação foram normalizados (x_t/x_0) para uma melhor comparação dos resultados experimentais e estão plotados em função do tempo de imersão na Figura 5.1.

Observa-se uma alta taxa inicial de remoção de água, seguida por uma taxa de remoção mais lenta nos estágios finais do processo. A rápida perda de água no início da desidratação deve-se à grande força motriz osmótica existente entre a seiva diluída da fruta fresca e o meio hipertônico que vai diminuindo com o passar do tempo.

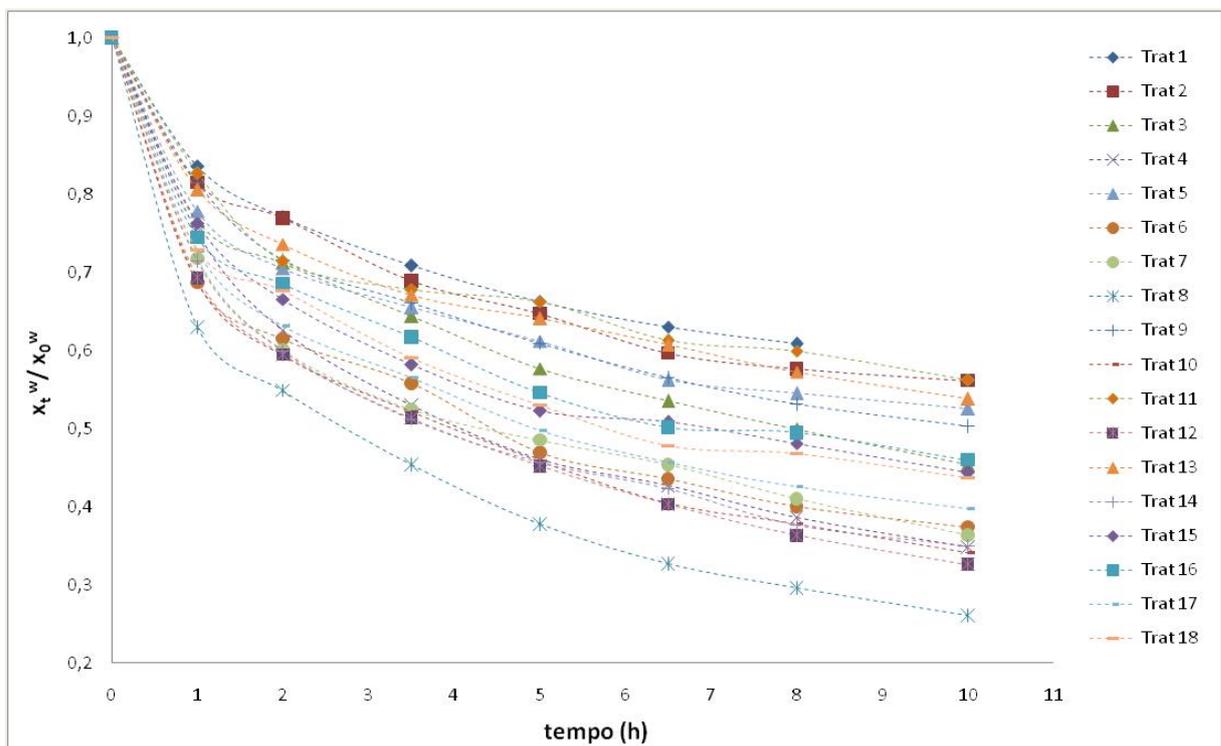


Figura 5.1 - Variação do teor de umidade com o tempo de imersão durante a desidratação osmótica de banana.

A partir da análise visual da Figura 5.1, é possível estabelecer algumas conclusões que são posteriormente corroboradas por uma análise estatística mais detalhada. A análise das

curvas de desidratação mostra que para temperaturas mais elevadas, tem-se um maior decréscimo no teor de umidade. Os tratamentos 6, 7 e 8 realizados a 49 °C e o tratamento 10 realizado a 55 °C estão entre os tratamentos que apresentaram uma maior perda de água com o tempo. Já o ensaio realizado a 25 °C, a menor temperatura de estudo, está entre os que apresentaram menor perda de água com o tempo de imersão. De acordo com Khoyi & Hesari (2007), esse comportamento é explicado por duas razões: o aumento da temperatura provoca um decréscimo na viscosidade da solução osmótica e um aumento da difusividade mássica efetiva. Entretanto, existem limitações quanto à utilização de temperaturas superiores a 60 °C devido à obtenção de baixas razões entre perda de água/ganho de sólidos e baixa qualidade do produto final.

É possível visualizar também, na Figura 5.1, que soluções osmóticas com maior concentração de sacarose contribuem para uma maior perda de água durante a desidratação. A comparação dos tratamentos 1 e 3, que foram realizados a mesma temperatura e na mesma concentração de sal, mostra que o aumento da concentração de sacarose provoca um maior decréscimo do teor de umidade com o tempo. Esse comportamento se repete quando se compara os tratamentos 2 e 4, os tratamentos 5 e 7 e os tratamentos 6 e 8. Ainda, a comparação dos ensaios 1 e 2, que foram realizados a mesma temperatura e mesma concentração de sacarose, evidencia que o aumento da concentração de sal também provoca uma maior perda de água. Esse comportamento se repete quando se comparam os tratamentos 3 e 4, os tratamentos 5 e 6, os tratamentos 7 e 8 e os tratamentos 13, 14 e 15.

Sabe-se que a remoção de água por desidratação osmótica é um processo lento. Isso faz com que o equilíbrio só seja alcançado após um longo tempo de processo (Rastogi & Raghavarao, 1997). Através da Figura 5.1, verifica-se que as condições de equilíbrio não são alcançadas em 10 h de desidratação para as concentrações e temperaturas de solução osmótica estudadas, pois não se observa uma porção de zona assíntota nas curvas, típica da condição de equilíbrio. Portanto, os valores de taxa inicial de transferência de massa (N_0^w - g água por g sólidos secos s^{-1}) e concentração de equilíbrio (x_{∞}^w - g água por g sólidos secos) foram obtidos ajustando os dados experimentais à equação de Peleg (Equação 2.8). Os valores obtidos são

apresentados na Tabela 5.3. Em todos os casos o coeficiente de regressão foi superior a 0,98, indicando que o modelo previu satisfatoriamente o ponto de equilíbrio.

Tabela 5.3 - Ajuste dos dados experimentais de teor de umidade ao modelo de Peleg (1988).

Tratamento	Equação de Peleg				
	a	b	R ²	$N_0^w \times 10^4$	x_∞^w
1	0,791	6978,7	0,996	1,43	1,197
2	0,843	7360,1	0,992	1,36	0,993
3	0,629	5666,4	0,984	1,76	0,820
4	0,529	4353,6	0,999	2,30	0,501
5	0,802	5254,5	0,995	1,90	1,000
6	0,614	3861,4	0,993	2,59	0,619
7	0,657	4213,3	0,994	2,37	0,576
8	0,515	3108,4	0,996	3,22	0,341
9	0,743	6746,5	0,995	1,48	0,853
10	0,596	3824,4	0,995	2,61	0,524
11	0,886	6245,7	0,990	1,60	1,100
12	0,591	4061,9	0,995	2,46	0,461
13	0,781	6137,4	0,991	1,63	1,073
14	0,640	4181,8	0,997	2,39	0,500
15	0,688	4593,6	0,998	2,18	0,792
16	0,730	4966,0	0,993	2,01	0,796
17	0,625	4208,7	0,996	2,38	0,669
18	0,657	4461,1	0,994	2,24	0,776

No período inicial da desidratação osmótica, ocorre uma alta taxa de remoção de água e uma elevada incorporação de solutos. Assim, a partir da estimativa das taxas iniciais de difusão de água e de solutos é possível estabelecer as condições que maximizam a perda de água e que, ao mesmo tempo, evitam uma grande incorporação de solutos nos estágios iniciais do processo. Portanto, uma análise estatística foi conduzida para avaliar os resultados obtidos de taxa inicial de transferência de água e de solutos. Primeiramente, através da metodologia

de superfície de resposta, foi avaliada a influência da temperatura (T), da concentração de sacarose (C_{Sac}) e da concentração de cloreto de sódio (C_{NaCl}) sobre a taxa inicial de transferência de água (N_0^w). Foram calculados os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e das interações sobre a variável de resposta, assim como o erro puro, o coeficiente t e a significância estatística (p), conforme mostra a Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a taxa inicial de transferência de água.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (3)	Coefficiente p
Média	2,197330	0,075128	29,24766	0,000088*
T (L)	0,751946	0,081438	9,23338	0,002687*
T (Q)	-0,066387	0,084619	-0,78454	0,489971
C_{Sac} (L)	0,558740	0,081438	6,86094	0,006340*
C_{Sac} (Q)	-0,078430	0,084619	-0,92686	0,422363
C_{NaCl} (L)	0,478811	0,081438	5,87946	0,009817*
C_{NaCl} (Q)	-0,093403	0,084619	-1,10381	0,350265
T (L) x C_{Sac} (L)	-0,043121	0,106404	-0,40526	0,712454
T (L) x C_{NaCl} (L)	0,268096	0,106404	2,51961	0,086206
C_{Sac} (L) x C_{NaCl} (L)	0,190849	0,106404	1,79362	0,170767

* significativo ($p < 0,05$)

O valor do coeficiente p está relacionado com o nível de significância da variável independente sobre a resposta em estudo. Normalmente é escolhido como intervalo de confiança o valor de 95 %. Sendo assim, pode-se afirmar que para valores de p inferiores a 0,05 a variável é considerada estatisticamente significativa. Caso contrário, é considerada não significativa. Na Tabela 5.4 verifica-se que apenas os fatores lineares das variáveis T , C_{Sac} e C_{NaCl} foram significativos para N_0^w ao nível de confiança de 95 %. A interação entre T e C_{NaCl} não é significativa, porém apresentou valor de coeficiente p de 0,086, valor muito próximo do limite de confiança estipulado.

Os valores dos efeitos estimados indicam quanto cada fator influencia na resposta estudada. Quanto maior é o seu valor, maior é a sua influência. Um efeito positivo indica que ao passar de um valor mínimo para um valor máximo da variável, a resposta aumenta. Já um

efeito negativo indica o contrário, ou seja, ao passar do valor mínimo para o valor máximo, a resposta diminui. Através da análise da Tabela 5.4 verifica-se que os fatores significativos exercem um efeito positivo sobre N_0^w .

O valor de t indica o quão grande é a variável em relação ao seu desvio. Assim, quanto maior o valor de t , maior a probabilidade da variável ser estatisticamente significativa. Dentre os fatores significativos, a temperatura apresentou o menor valor p e o maior valor t , mostrando ser a variável que mais influencia a taxa inicial de transferência de água.

Khin, Zhou e Perera (2006) encontraram resultados semelhantes para a desidratação de cubos de cenoura em soluções osmóticas de NaCl. Eles igualmente utilizaram o modelo de Peleg para modelar a cinética de transferência de massa e os parâmetros do modelo apresentaram uma dependência forte com as variáveis de processo. A taxa inicial de transferência de água aumentou com o aumento da concentração da solução osmótica e com o aumento da temperatura. Temperaturas elevadas também mostraram ser a força motriz para a rápida remoção de água no início do processo. Sacchetti, Andrea e Dalla Rosa (2001) também utilizaram a equação de Peleg para modelar a cinética de transferência de massa durante a desidratação osmótica de maçãs em soluções de sacarose/NaCl/água. A taxa inicial de transferência de água em maçãs possui uma correlação positiva linear com a concentração de sal e açúcar e também com a temperatura para valores acima de 22 °C.

Foi realizada uma análise de variância (ANOVA) para avaliar a significância da regressão e a falta de ajuste do modelo completo, a um nível de confiança de 95 %. Na Tabela 5.5 verifica-se, através do teste de F , que o modelo apresentou regressão significativa ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}). O coeficiente de correlação (R^2) obtido para o modelo foi de 0,9653, indicando que o modelo explicou 96,53 % da variação dos dados observados.

Uma nova análise estatística foi realizada levando em consideração apenas os efeitos significativos sobre N_0^w , sendo que seus resultados estão apresentados na Tabela 5.6. O modelo reduzido apresentou regressão significativa superior quando comparado com o modelo completo. Contudo, o modelo reduzido apresentou um coeficiente de correlação menor ($R^2=0,9023$). Essa diminuição de R^2 pode estar relacionada à exclusão do efeito

referente a interação entre T e C_{NaCl} que apresentou um valor de coeficiente p próximo do limite de confiança estipulado.

Tabela 5.5 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo completo para previsão da taxa inicial de transferência de água.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F calculado	F tabelado
Regressão	4,04305	9	0,44923	24,74	3,39
Resíduo	0,14527	8	0,01816		
Erro Puro	0,06793	3	0,02264		
Falta de Ajuste	0,07734	5	0,01547	1,46	
Total	4,18832	17			R² = 0,9653

Tabela 5.6 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo reduzido para previsão da taxa inicial de transferência de água.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F calculado	F tabelado
Regressão	3,779	3	1,259	43,10	3,34
Resíduo	0,409	14	0,029		
Erro Puro	0,068	3	0,023		
Falta de Ajuste	0,341	11	0,031	0,73	
Total	4,188	17			R² = 0,9023

O modelo reduzido e codificado proposto para representar a taxa inicial de transferência de água na desidratação osmótica de banana, dentro dos limites de temperatura e composição da solução da solução, é representado pela seguinte equação:

$$N_0^w \cdot 10^4 = 2,10696 + 0,37597 \cdot x_1 + 0,27937 \cdot x_2 + 0,2394 \cdot x_3 \quad (5.1)$$

A Figura 5.2 mostra o gráfico dos valores preditos pelo modelo em função dos valores observados experimentalmente para a taxa inicial de transferência de água dentro do limite de 95 % de confiança. A linha contínua representa os valores teóricos de N_0^w e os pontos representam os valores experimentais.

O erro médio obtido na estimativa de N_0^w foi de 6,17 %. Esse erro foi calculado através da Equação 5.2:

$$E(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}}|}{y_{\text{exp}}} \quad (5.2)$$

onde E é o erro médio, n é o número de dados experimentais, y_{exp} são os dados experimentais e y_{calc} são os valores preditos pelo modelo. De acordo com Neto, Scarminio e Bruns (1995), valores de erro médio abaixo de 10 % indicam um ajuste adequado para propósitos práticos.

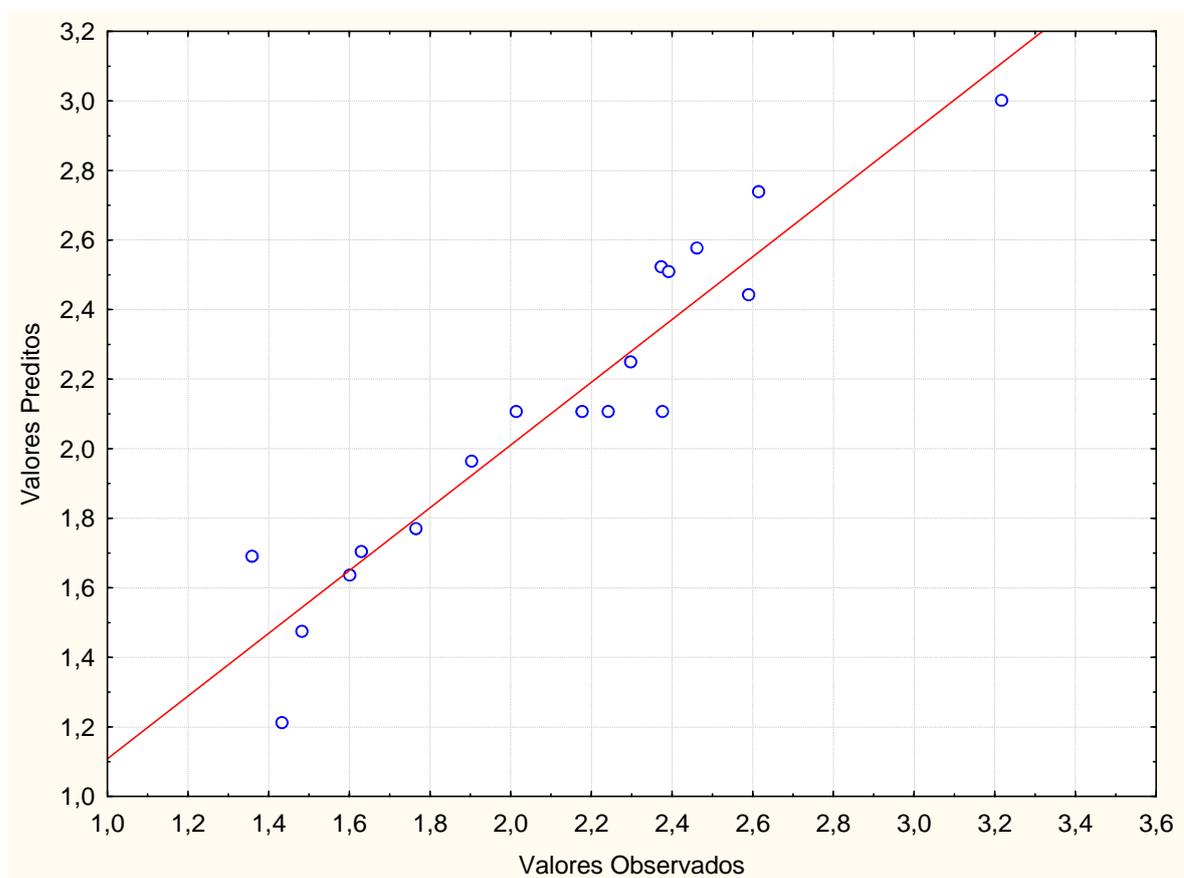


Figura 5.2 - Valores observados em função dos valores preditos para N_0^w ($\times 10^4$).

A Figura 5.3 apresenta as linhas de contorno para a taxa inicial de transferência de água ($\times 10^4$). A Figura 5.3 (a) mostra a variação da taxa inicial de transferência de água em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e da concentração de sacarose na solução (%), válida para

temperatura variando de 25 a 55 °C e concentração de açúcar variando de 30 a 60 % (a variável C_{NaCl} foi mantida constante em 5 %). As regiões que apresentam mesma coloração não diferem significativamente entre si com relação à taxa inicial de transferência de água, ao nível de significância de 95 %. Nesta figura é possível observar que a N_0^w é superior em temperaturas mais elevadas de processo e quando se utiliza soluções com maiores concentrações de sacarose.

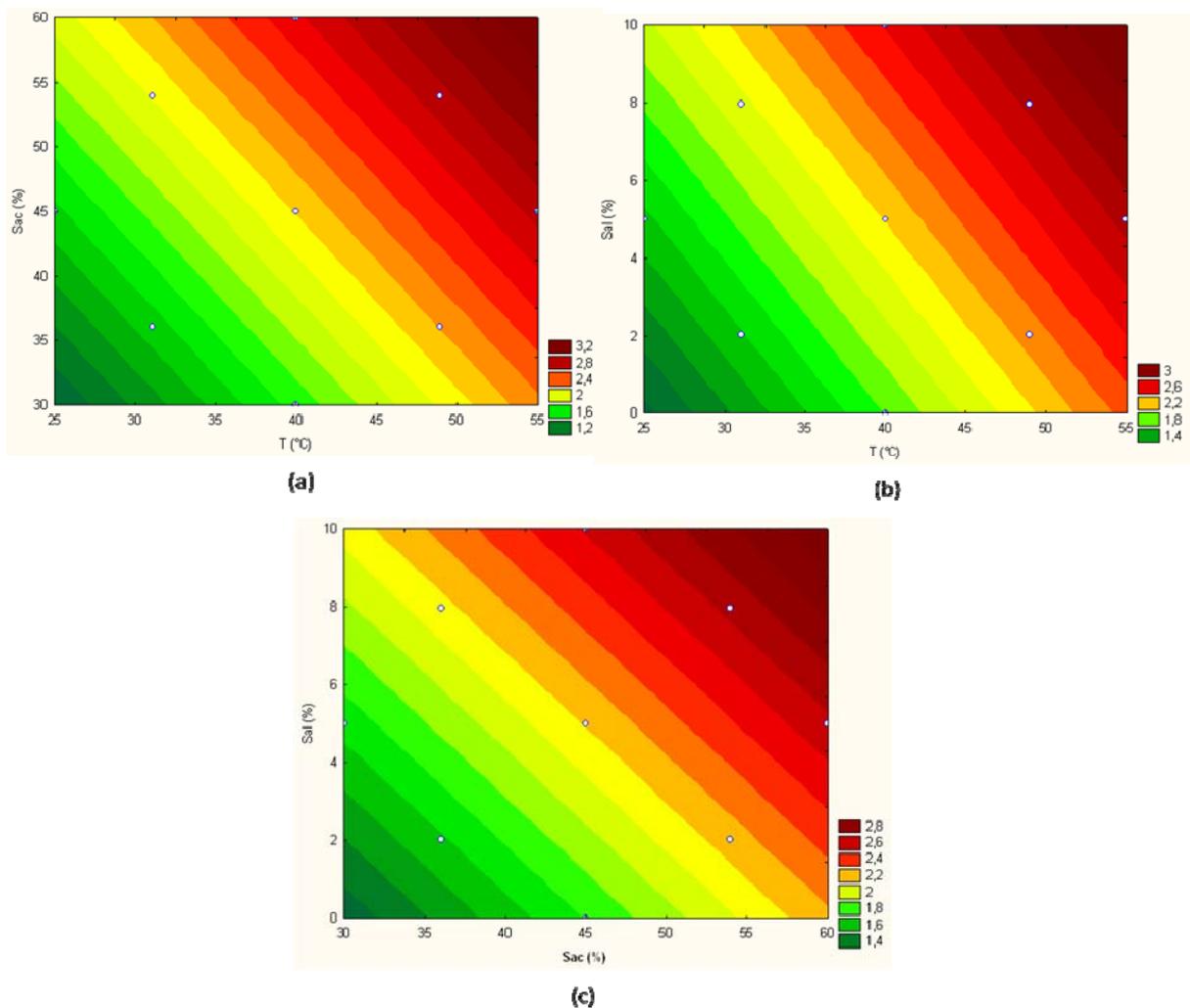


Figura 5.3 - Linhas de contorno para a taxa inicial de transferência de água ($\times 10^4$) em função (a) da temperatura e concentração de sacarose, (b) da temperatura e concentração de NaCl e (c) da concentração de sacarose e da concentração de NaCl.

A Figura 5.3 (b) mostra a variação da taxa inicial de transferência de água em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e da concentração de sal na solução (%), válida para temperatura variando de 25 a 55 $^{\circ}\text{C}$, concentração de sal variando de 0 a 10 % e concentração de sacarose fixa em 45 %. Verifica-se que o mesmo comportamento se repete, sendo a N_0^w maior em temperaturas mais elevadas de processo e com soluções com elevada concentração salina. Corzo e Bracho (2006) verificaram que a taxa inicial de transferência de água é afetada pela concentração de NaCl, pela temperatura e ainda pela interação de ambas as variáveis durante a desidratação osmótica de sardinhas em soluções osmóticas de NaCl.

A Figura 5.3 (c) mostra as linhas de contorno para as variáveis independentes concentração de sacarose (%) e concentração de sal (%) na solução, mantendo a temperatura constante em 40 $^{\circ}\text{C}$. Essa figura indica que a utilização de soluções mais concentradas de sacarose e NaCl favorecem a um aumento de N_0^w . Esse resultado está de acordo com as teorias fundamentais, pois um aumento da temperatura ou da concentração da solução resulta num aumento do gradiente de pressão osmótica e, como consequência, num aumento na taxa de transferência de massa. Contudo, é importante ressaltar que essa análise somente permite estabelecer as melhores condições para o planejamento nas condições avaliadas nesse estudo. Sabe-se que esse aumento não é infinito e que em algum momento, fora da faixa de condições avaliadas nesse estudo, N_0^w poderá, eventualmente, começar a decrescer.

5.2.2 Perda de Água

A Figura 5.4 mostra a variação da perda de água adimensional (M_t/M_{∞}) em função do tempo de imersão durante a desidratação osmótica de banana. As curvas possuem uma linha de tendência em que a perda de água aumenta exponencialmente com o tempo, existindo no início do processo de desidratação uma alta taxa de perda de água, seguida de valores menores no decorrer do tratamento osmótico.

A perda de água total, WL (g de água por g de sólidos secos) ao final das 10 horas de processo está apresentada na Tabela 5.7 para cada tratamento realizado.

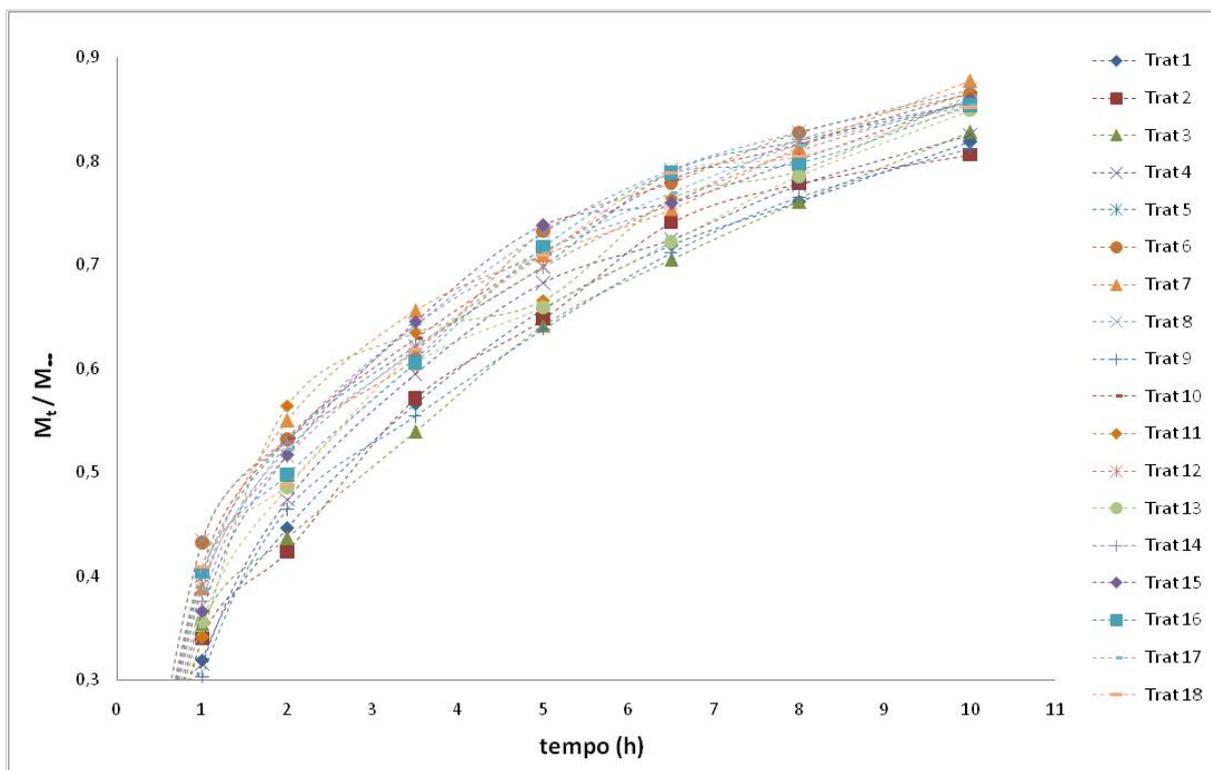


Figura 5.4 - Variação da perda de água adimensional com o tempo de imersão na desidratação osmótica de banana.

Tabela 5.7 - Perda de água após 10 horas de desidratação osmótica de banana.

Trat.	<i>WL</i>		Trat.	<i>WL</i>	
	(g água/g sólidos secos)	(%)		(g água/g sólidos secos)	(%)
1	1,03	42.06	10	1,45	65.94
2	0,96	43.85	11	0,97	43.69
3	1,32	54.64	12	1,45	67.38
4	1,56	65.22	13	1,09	46.17
5	1,07	47.48	14	1,34	65.04
6	1,41	62.61	15	1,25	55.57
7	1,33	63.62	16	1,17	53.99
8	1,69	73.94	17	1,36	60.18
9	1,09	49.74	18	1,29	56.36

Através da metodologia de superfície de resposta foi avaliada a influência das três variáveis de estudo sobre perda de água total. Foram calculados os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e das interações, assim como o erro puro, o coeficiente t e a significância estatística (p). Conforme mostra a Tabela 5.8, ao nível de 95 % de confiança, apenas os fatores lineares das 3 variáveis independentes foram significativos, todas apresentando efeito positivo sobre a *WL*. Isso significa que um aumento de *T*, *C_{Sac}* ou *C_{NaCl}* causa um aumento em *WL*.

Tabela 5.8 - Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a perda de água.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (3)	Coefficiente p
Média	1,266090	0,040920	30,94059	0,000074*
<i>T</i> (L)	0,179906	0,044357	4,05590	0,027008*
<i>T</i> (Q)	0,030485	0,046089	0,66143	0,555602
<i>C_{Sac}</i> (L)	0,327556	0,044357	7,38460	0,005135*
<i>C_{Sac}</i> (Q)	-0,012320	0,046089	-0,26731	0,806554
<i>C_{NaCl}</i> (L)	0,188237	0,044357	4,24372	0,023965*
<i>C_{NaCl}</i> (Q)	-0,011172	0,046089	-0,24239	0,824102
<i>T</i> (L) x <i>C_{Sac}</i> (L)	-0,084338	0,057955	-1,45524	0,241607
<i>T</i> (L) x <i>C_{NaCl}</i> (L)	0,132469	0,057955	2,28572	0,106374
<i>C_{Sac}</i> (L) x <i>C_{NaCl}</i> (L)	0,084289	0,057955	1,45439	0,241822

* significativo (p<0,05) L – efeito linear Q – efeito quadrático

Valente (2007) avaliou a perda de água durante a desidratação osmótica de abacaxi para diferentes temperaturas e concentrações de sacarose da solução osmótica, e nesse estudo também apenas os fatores lineares das variáveis temperatura e concentração da solução apresentaram significância a 95 % de confiança. Ambos os parâmetros exerceram um efeito positivo sobre a perda de água da fruta ao longo do processo.

Uma análise de variância (ANOVA) foi realizada para avaliar a significância da regressão e da falta de ajuste do modelo completo a um nível de confiança de 95 %. Na Tabela 5.9 encontram-se os valores calculados e tabelados de F. O modelo apresentou regressão significativa ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}). O coeficiente de correlação (R^2) obtido

para o modelo foi de 0,9222, indicando que o modelo explicou 92,22 % da variação dos dados observados.

Tabela 5.9 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste para previsão da perda de água.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F calculado	F tabelado
Regressão	0,66613	9	0,07401	10,55	3,39
Resíduo	0,05613	8	0,00702		
Erro Puro	0,02015	3	0,00672		
Falta de Ajuste	0,03598	5	0,00720	0,93	
Total	0,72226	17		R² = 0,9222	

A análise estatística do modelo reduzido resultou em coeficiente de correlação de 0,8276. A análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo reduzido está demonstrada na Tabela 5.10. O valor de $F_{\text{calculado}}$ passou de 10,54 para 22,40, melhorando a significância da regressão. O coeficiente de correlação diminuiu, provavelmente, porque, ao excluir os fatores não significativos do modelo, diminui-se o número de parâmetros a serem ajustados e aumenta-se o valor do resíduo.

Tabela 5.10 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste para previsão da perda de água para o modelo reduzido.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F calculado	F tabelado
Regressão	0,5978	3	0,1993	22,40	3,34
Resíduo	0,1245	14	0,0089		
Erro Puro	0,0202	3	0,0067		
Falta de Ajuste	0,1044	11	0,0095	0,71	
Total	0,7223	17	0,7223	R² = 0,8277	

O modelo reduzido e codificado proposto para representar a *WL* na desidratação osmótica de banana, dentro dos limites de temperatura e composição da solução da solução, é representado pela seguinte equação:

$$WL = 1,26874 + 0,08995 \cdot x_1 + 0,16378 \cdot x_2 + 0,09412 \cdot x_3 \quad (5.3)$$

A Figura 5.5 mostra o gráfico dos valores preditos pelo modelo em função dos valores observados para WL dentro do limite de 95 % de confiança. A linha contínua representa os valores teóricos WL e os pontos representam os valores experimentais. O erro médio (calculado através da Equação 5.2) foi de 5,76 %, mostrando um bom ajuste do modelo aos dados experimentais.

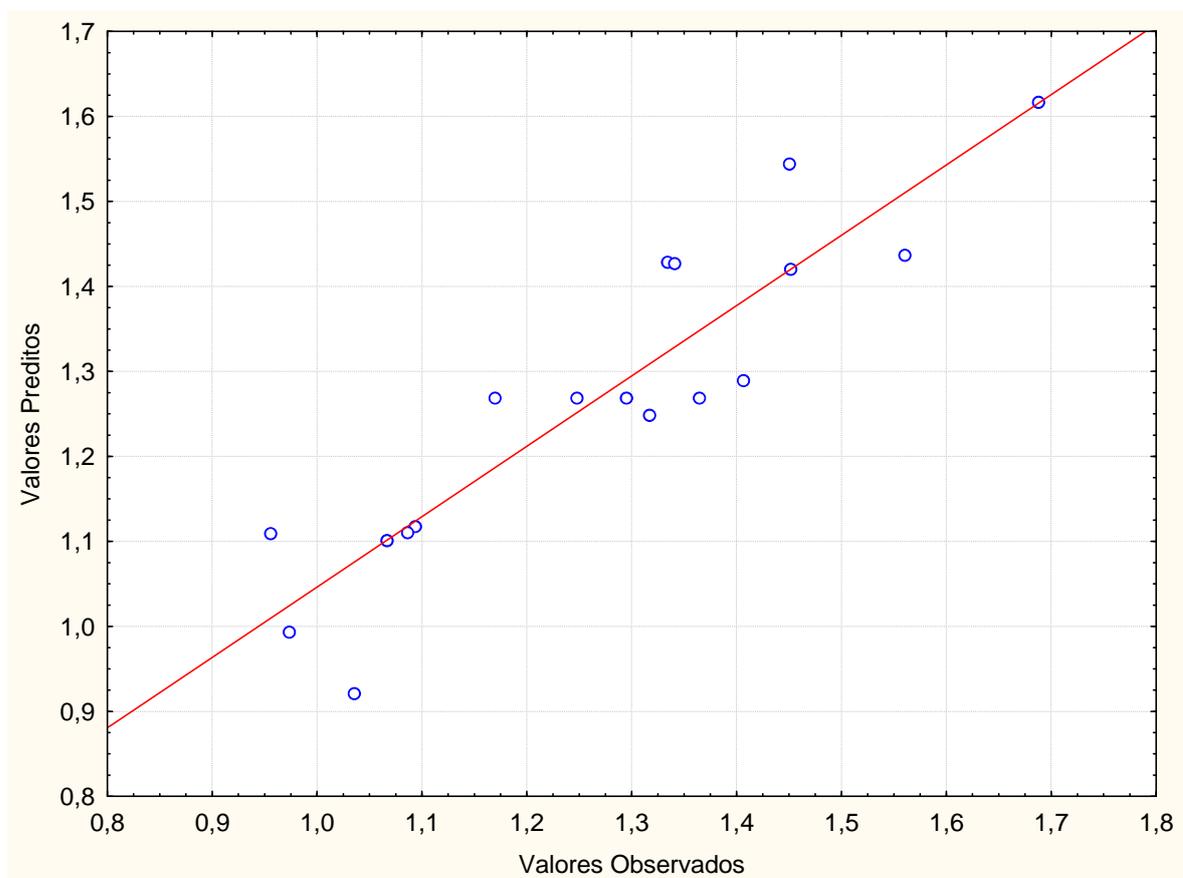


Figura 5.5 - Valores observados em função dos valores preditos para perda de água.

A Figura 5.6 apresenta as linhas de contorno para perda de água. A Figura 5.6 (a) mostra a variação de WL em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e da concentração de sacarose na solução (%), válida para temperatura variando de 25 a 55 $^{\circ}\text{C}$, concentração de açúcar variando de 30 a 60 % e concentração de NaCl constante e igual a 5 %. Verifica-se que WL é superior quando utiliza-se maiores concentrações de sacarose e maiores temperaturas de processo.

Park e colaboradores (2002) também verificaram que a perda de água aumenta com o aumento da temperatura de processo e com o aumento da concentração de sacarose na solução osmótica durante a desidratação de peras em soluções binárias de sacarose.

Chenlo e colaboradores (2006) estudaram a desidratação osmótica de castanhas em diferentes temperaturas e concentrações de glicose, concluindo que a cinética de transferência de massa depende fortemente da concentração de glicose e da temperatura do meio e que maiores valores de perda de água são obtidos quando maiores temperaturas e soluções osmóticas mais concentradas são utilizadas.

A Figura 5.6 (b) mostra a variação de WL em função da temperatura ($^{\circ}C$) e da concentração de sal na solução (%), válida para temperatura variando de 25 a 55 $^{\circ}C$, concentração de sal variando de 0 a 10 % e concentração de sacarose constante de 45 %. A Figura 5.6 (c) mostra as linhas de contorno para as variáveis independentes concentração de sacarose (%) e concentração de sal (%) na solução, mantendo a temperatura constante em 40 $^{\circ}C$. Nessas curvas de nível observa-se que WL é maior nos níveis máximos das variáveis estudadas. Esse resultado está de acordo com a teoria sobre o efeito que a temperatura e a concentração da solução exercem sobre o gradiente de pressão osmótica, que é a força motriz para a transferência de massa. O aumento da temperatura e/ou da concentração da solução implica em um aumento do gradiente de pressão osmótica e, conseqüentemente, em um aumento na taxa de transferência de massa (Rastogi, Raghavarao & Niranjana, 1997).

No entanto, temperaturas elevadas (acima de 60 $^{\circ}C$) não são indicadas devido a diminuição da qualidade do produto final. Altas temperaturas podem causar alterações na estrutura da membrana celular, resultando na perda da seletividade com conseqüente aumento da permeabilidade da parede celular, o que acarreta numa maior incorporação de soluto pela fruta. Além disso, a utilização de temperaturas elevadas pode ocasionar mudanças significativas na textura e composição centesimal da banana, com perda de nutrientes decorrentes da transferência de sais minerais e vitaminas à solução desidratante.

Concentrações de sacarose e NaCl muito elevadas também não são recomendadas porque promovem uma grande incorporação de sólidos para dentro do produto, provocando

alterações na qualidade sensorial do produto e modificando o sabor natural da fruta. Assim, de acordo com a Figura 5.6, temperaturas de 50 °C, combinadas com concentrações de 50 % de sacarose e 6 % de NaCl promovem uma considerável perda de água e preservam as características sensoriais e nutricionais da banana.

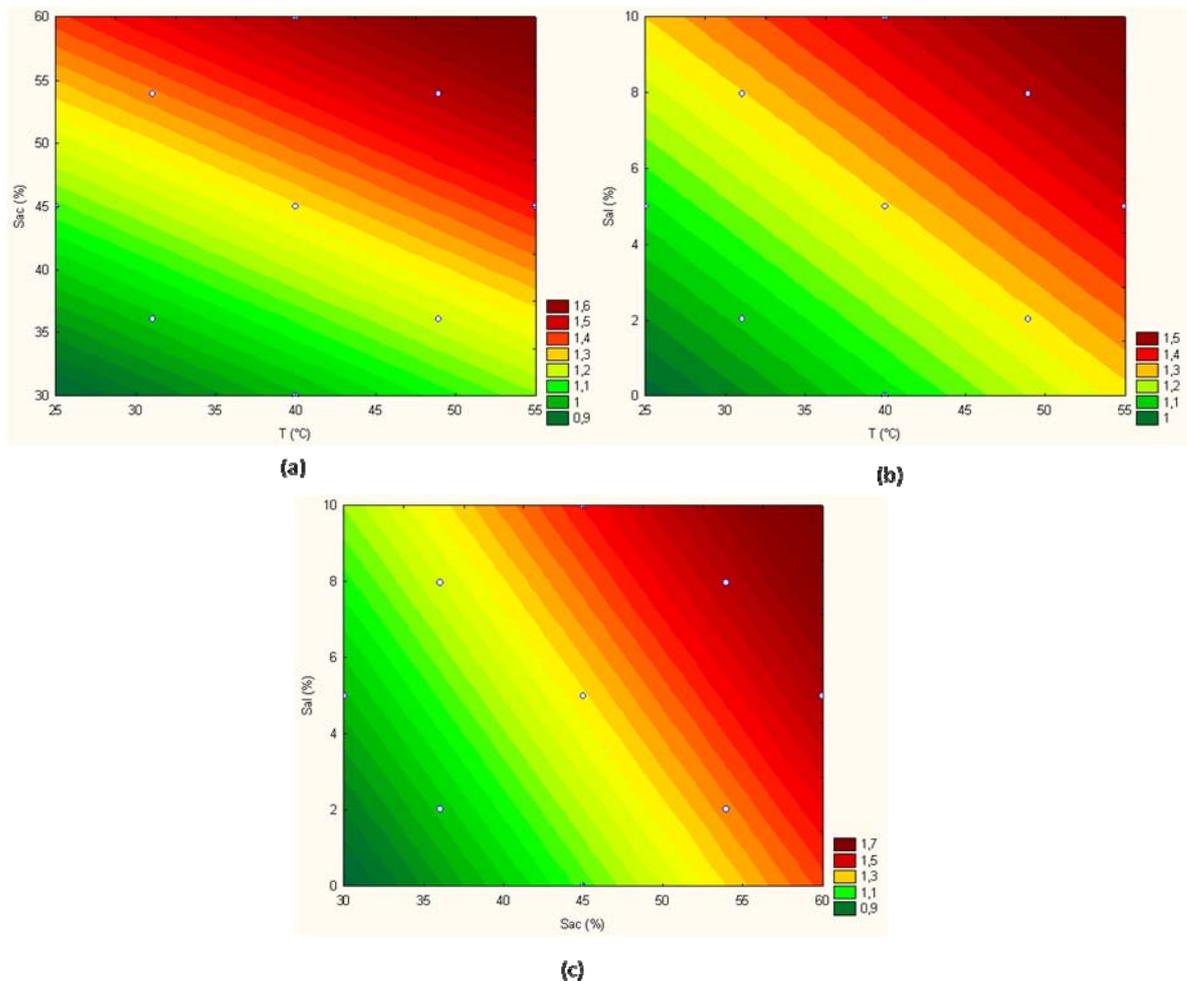


Figura 5.6 - Linhas de contorno para perda de água em função (a) da temperatura e concentração de sacarose, (b) da temperatura e concentração de NaCl e (c) da concentração de sacarose e da concentração de NaCl.

No estudo desenvolvido por Khoiyi e Hesari (2007), a perda de água também aumentou com o aumento da temperatura e da concentração da solução de sacarose durante a desidratação osmótica de damasco. As curvas de desidratação com concentração de 70 %

ficaram próximas das curvas com 60 % de sacarose. Assim, esses autores sugeriram que as melhores condições para o processamento, levando em consideração a preservação das características da fruta *in natura*, são as condições de concentração de sacarose de 60 % e temperatura de 50 °C.

Através da Figura 5.6 (c), é possível verificar também que a utilização de soluções binárias apresenta menores valores de WL do que a utilização de soluções ternárias e esse comportamento pode ser atribuído à presença do sal. A adição de sal na solução aumenta a pressão osmótica do meio e favorece a transferência de massa. Esse comportamento está de acordo com os resultados obtidos por Alves e colaboradores (2005) no estudo da desidratação osmótica de acerola. Esses pesquisadores observaram que soluções binárias apresentaram menores valores de perda de água e incorporação de solutos do que soluções ternárias. Eles observaram ainda que na presença de sal a concentração da solução tem um efeito significativo sobre a perda de água e ainda que as melhores condições para desidratação osmótica de acerola são a utilização de uma solução ternária com 50 % (m/m) de sacarose e 10 % (m/m) de sal e temperatura de 60 °C.

Durante a desidratação osmótica de melão em diferentes temperaturas e concentrações de soluções ternárias, Rodrigues e Fernandes (2007) também verificaram que a perda de água do alimento para a solução osmótica foi favorecida pelo aumento da concentração de sal e de açúcar e pelo aumento da temperatura de processo. A adição de sal na solução osmótica aumentou consideravelmente a transferência de massa, promovendo um significativo aumento da perda de água da fruta.

Sereno, Moreira e Martinez (2001) também verificaram que um aumento da concentração de sal leva a uma redução mais rápida no conteúdo de umidade na desidratação de maçã. Segundo esses pesquisadores, o cloreto de sódio pode provocar algumas mudanças estruturais na membrana celular, que afetam suas propriedades físicas, levando a um aumento da sua permeabilidade. Além disso, o sal aumenta a força motriz do processo, devido à sua maior capacidade de redução da atividade de água, levando a uma maior perda de água.

5.2.3 Difusividade Mássica Efetiva da Água

A partir dos valores de variação de perda de água adimensional foram obtidos, via estimação de parâmetros, os correspondentes valores para o Número de Fourier através da Equação 4.2. O gráfico do Número de Fourier versus o tempo de imersão dá origem a uma reta, conforme a Equação 4.3. Na Figura 5.7 visualiza-se o Número de Fourier em função do tempo de imersão para a perda de água.

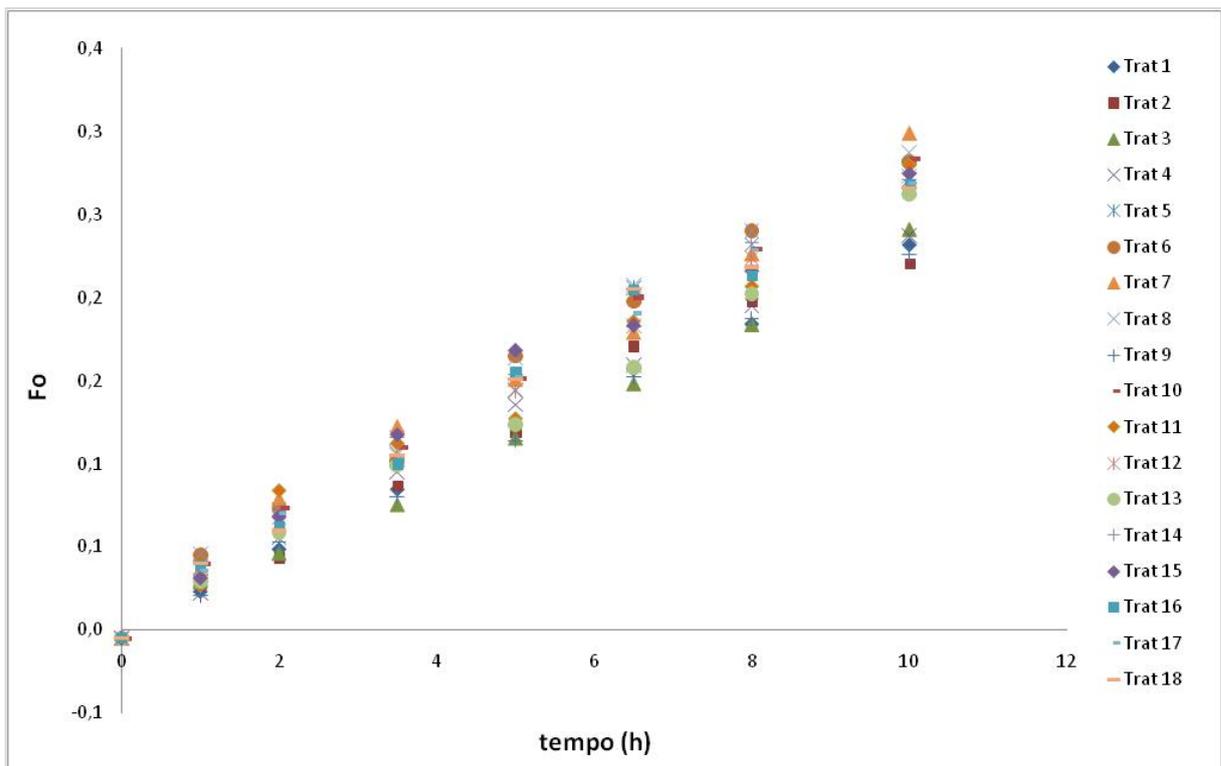


Figura 5.7 - Número de Fourier em função do tempo de imersão.

A difusividade mássica efetiva da água (D_{ew}) foi calculada a partir do coeficiente angular das curvas do número de Fourier versus tempo de imersão, multiplicado pelo raio do cilindro ao quadrado ($Fo = D_{ew} \cdot t / r_0^2$). Os valores de D_{ew} para diferentes combinações de temperatura e concentração da solução osmótica são apresentados na Tabela 5.11. Os tratamentos apresentaram um bom ajuste à equação linear, apresentando coeficientes de regressão superiores a 0,98.

Tabela 5.11 - Difusividade mássica efetiva da água durante a desidratação osmótica de banana.

Tratamento	Equação de Fourier			
	$a \times 10^6$	$b \times 10^3$	R^2	$D_{ew} \times 10^{10} \text{ (m}^2/\text{s)}$
1	6,51	0,36	0,998	5,27
2	6,53	1,28	0,986	5,29
3	6,58	-2,55	0,997	5,33
4	6,71	3,49	0,993	5,43
5	7,67	8,95	0,988	6,22
6	7,86	10,09	0,990	6,36
7	7,85	8,60	0,987	6,36
8	7,98	11,79	0,991	6,47
9	6,41	-0,28	0,998	5,19
10	7,78	9,09	0,994	6,30
11	7,41	7,38	0,979	6,00
12	7,53	6,49	0,996	6,10
13	7,09	1,47	0,994	5,74
14	7,66	9,43	0,991	6,20
15	7,52	9,90	0,983	6,09
16	7,52	7,96	0,984	6,09
17	7,55	8,15	0,993	6,12
18	7,51	8,22	0,986	6,09

Nos materiais homogêneos convencionais assume-se que a taxa de difusão é constante sob a influência de gradiente de umidade uniforme. Entretanto, em materiais biológicos isso não parece ser verdade, especialmente nos estágios finais do processo. Um gradiente não uniforme de umidade é desenvolvido com o decorrer do tratamento osmótico, e a difusividade mássica efetiva deixa de ser um valor constante e passa a variar com a posição e o tempo de desidratação (Rastogi, Angersbach & Knorr 2000). Contudo, na Figura 5.7 é possível perceber, neste estudo, que a difusividade mássica efetiva é independente do tempo, visto que as retas obtidas apresentam a mesma inclinação durante todo o tempo de desidratação.

Como pode ser observado na Tabela 5.11, os resultados obtidos para difusividade mássica efetiva da água encontram-se na faixa de $5,19 - 6,47 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Mauro e Menegalli (1995) desidrataram osmoticamente bananas tipo *Cavendish* em diferentes temperaturas (30 - 50 °C) e concentrações de sacarose (47,2 - 72 % m/m) e encontraram valores para difusividade mássica efetiva da água na faixa de $1,6 - 4,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Rastogi, Raghavarao e Niranjani (1997) encontram valores um pouco superiores para a difusividade da água na banana da variedade *cavendish* ($8,5 - 24,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) na faixa de temperatura de 25-35 °C e concentrações de sacarose de 40-70 °Brix. Fernandes *et al.* (2006a) determinaram a difusividade mássica efetiva da água na banana em temperaturas de 50 e 70 °C e concentrações de solução osmótica de 50 e 70 °Brix e os valores obtidos estão entre $12,88 - 16,23 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Essa diferença existente entre os resultados deste estudo com os resultados da literatura pode se justificada pela utilização de diferentes variedades de banana e também pela utilização de bananas com diferentes graus de maturação. No presente trabalho, utilizou-se bananas mais verdes do que amarelas (nível 3 da Escala de Maturação de Von Loesecke). Foi escolhido esse nível de maturação porque a banana, quando industrializada, é processada num estágio de maturação bastante precoce.

A análise dos resultados da Tabela 5.11 permite estabelecer algumas conclusões que são confirmadas por uma análise estatística realizada posteriormente. A avaliação dos resultados evidenciam que o aumento da temperatura e da concentração da solução provocam um aumento da difusividade mássica efetiva da água. A comparação dos resultados obtidos nos tratamentos 9, 10, 15 e 16, exemplifica essa tendência, visto que a difusividade efetiva da água aumenta de $5,19 \times 10^{-10}$ para $6,30 \times 10^{-10}$, quando a temperatura aumenta de 25 para 55 °C. Ainda, avaliando os resultados dos tratamentos 1 e 2, que foram realizados na mesma temperatura e com a mesma concentração de sacarose, verifica-se que a difusividade efetiva da água aumenta com o aumento da concentração de NaCl. Esse comportamento se repete quando se compara os tratamentos 3 e 4, os tratamentos 5 e 6 e os tratamentos 7 e 8. Comparando os tratamentos 1 e 3, que possuem igual concentração de NaCl e mesma temperatura de processo, verifica-se que há um aumento da difusividade com o aumento da concentração de sacarose no meio. Essa tendência se repete quando se avalia os tratamentos 2 e 4, os tratamentos 5 e 7 e os tratamentos 6 e 8.

A Tabela 5.12 apresenta a avaliação estatística dos resultados obtidos para D_{ew} . Conforme pode ser observado nesta tabela, os efeitos significativos, para 95 % de confiança, são os dos fatores lineares e quadráticos de T , C_{Sac} e C_{NaCl} e a interação entre T e C_{NaCl} . O valor do coeficiente p da interação entre T e C_{NaCl} está próximo do nível de significância estipulado. É possível verificar ainda que os efeitos lineares de T , C_{Sac} e C_{NaCl} e o efeito da interação entre T e C_{NaCl} exercem influência positiva sobre D_{ew} , o que está de acordo com a análise feita anteriormente a partir dos resultados da Tabela 5.11. A variável temperatura apresenta maior coeficiente t e menor valor p do que as demais variáveis, evidenciando ser o parâmetro que mais influencia D_{ew} .

Tabela 5.12 - Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a difusividade mássica efetiva da água.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (3)	Significância da estatística (p)
Média	6,098474	0,007597	802,7443	0,000000*
T (L)	0,871758	0,008235	105,8595	0,000002*
T (Q)	-0,272309	0,008557	-31,8239	0,000068*
C_{Sac} (L)	0,091207	0,008235	11,0754	0,001577*
C_{Sac} (Q)	-0,058194	0,008557	-6,8010	0,006501*
C_{NaCl} (L)	0,152148	0,008235	18,4756	0,000346*
C_{NaCl} (Q)	-0,135835	0,008557	-15,8746	0,000543*
T (L) x C_{Sac} (L)	0,010932	0,010760	1,0160	0,384444
T (L) x C_{NaCl} (L)	0,034897	0,010760	3,2433	0,047731*
C_{Sac} (L) x C_{NaCl} (L)	0,010807	0,010760	1,0044	0,389185

* significativo (p<0,05) L – efeito linear Q – efeito quadrático

Rastogi e Raghavarao (1997) verificaram que a difusividade mássica efetiva da água mostrou uma dependência positiva com a temperatura e a concentração da solução durante a desidratação osmótica de cenoura em diferentes temperaturas e concentrações de soluções de osmóticas de sacarose. İspir e Toğrul (2009) estudaram o efeito de diferentes parâmetros na desidratação osmótica de damasco e verificaram que a difusividade mássica efetiva da água é dependente da temperatura e da concentração da solução osmótica e ainda da combinação de ambos os parâmetros.

A Tabela 5.13 mostra a análise de variância (ANOVA) para a significância da regressão e a falta de ajuste do modelo reduzido a um nível de confiança de 95 %. O modelo apresentou regressão significativa ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}). O modelo explicou 95,53 % da variação dos dados observados ($R^2 = 0,9553$).

Tabela 5.13 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo reduzido para previsão difusividade mássica efetiva da água.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F calculado	F tabelado
Regressão	2,96012	7	0,42287	30,52	3,14
Resíduo	0,13854	10	0,01385		
Erro Puro	0,00069	3	0,00023		
Falta de Ajuste	0,13784	7	0,01969	0,01	
Total	3,09865	17			$R^2 = 0,9553$

O modelo reduzido e codificado proposto para representar a difusividade mássica efetiva da água na desidratação osmótica de banana, dentro dos limites de temperatura e composição da solução da solução, é representado pela seguinte equação:

$$D_{ew} \cdot x10^{10} = 6,09847 + 0,43588 \cdot x_1 - 0,13615 \cdot x_1^2 + 0,04560 \cdot x_2 - 0,02910 \cdot x_2^2 + 0,07608 \cdot x_3 - 0,06792 \cdot x_3^2 - 0,01745 \cdot x_1 \cdot x_3 \quad (5.4)$$

İspir e Toğrul (2009) modelaram a difusividade mássica efetiva da água em damasco através de regressão não-linear e encontraram uma equação bastante similar à encontrada neste estudo.

A Figura 5.8 representa o gráfico dos valores preditos pelo modelo em função dos valores observados experimentalmente para D_{ew} dentro do limite de 95 % de confiança. O erro médio (calculado pela Equação 5.2) foi de 1,18 %, indicando que houve um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo.

A Figura 5.9 apresenta as linhas de contorno para a difusividade mássica efetiva da água ($x10^{10}$). A Figura 5.9 (a) mostra a variação de D_{ew} ($m^2 s^{-1}$) em função da temperatura

(°C) e da concentração de açúcar da solução (%) para concentração de NaCl constante e igual a 5 %. Nesta figura é possível observar que a influência da temperatura sobre a difusividade mássica efetiva é mais forte do que a influência da concentração de sacarose e também o efeito quadrático dessas variáveis. A difusividade mássica efetiva da água atinge valores superiores em temperaturas mais elevadas de processo (acima de aproximadamente 48 °C), combinadas com soluções de sacarose com concentrações superiores a 38 %. Sendo as regiões vermelhas correspondentes a faixas de maiores difusividades mássicas efetivas, parece existir uma certa flexibilidade com relação às concentrações de sacarose que podem ser utilizadas.

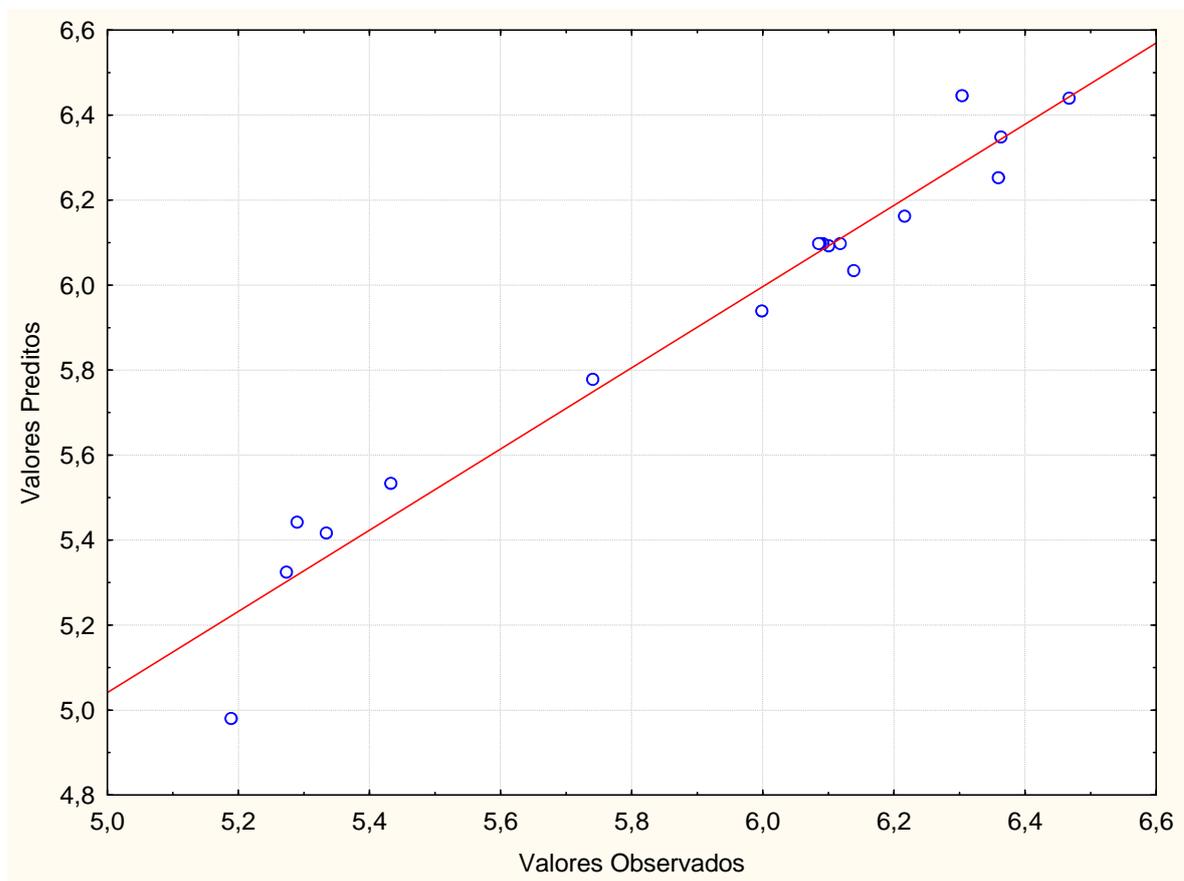


Figura 5.8 - Valores observados em função dos valores preditos para difusividade mássica efetiva da água ($\times 10^{10}$).

Kaymak-ertekin e Sultanoğlu (2000) desidrataram maçã com soluções de sacarose, soluções de dextrose e ainda com soluções mistas de sacarose e dextrose. Os resultados mostraram que a difusividade mássica efetiva da água aumenta em níveis consideráveis com o aumento da concentração de sacarose e dextrose na soluções osmóticas e também com o aumento da temperatura.

A Figura 5.9 (b) mostra a variação de D_{ew} em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e da concentração de sal na solução (%), para concentração de sacarose constante de 45 %. Nesta figura é possível observar os efeitos quadráticos e interativos influenciando D_{ew} . Temperaturas mais elevadas de processo (acima de 48°C) e soluções com concentrações salinas superiores a 4 % maximizam a difusividade mássica efetiva da água.

Singh, Kumar e Gupta (2007) também verificaram, durante a desidratação osmótica de cenoura em soluções ternárias de sacarose/NaCl/água, que a difusividade mássica efetiva da água aumentou com o aumento da temperatura e da concentração de sal na solução.

A Figura 5.9 (c) mostra a superfície de contorno para as variáveis independentes concentração de sacarose (%) e concentração de sal (%) na solução e temperatura constante de 40°C . Observa-se que o gráfico tem a região central máxima dentro dos limites de proporção de sal e açúcar estabelecidos para o tratamento. Sendo as regiões vermelhas correspondentes à maior D_w , há uma flexibilidade com relação às proporções que podem ser utilizadas (concentração de sacarose na faixa de 42 a 60 % e a concentração de sal no intervalo de 4,5 a 9 %). Observa-se ainda que a utilização de soluções binárias (somente sacarose) resulta em menores valores de D_{ew} .

Durante o tratamento osmótico, a transferência de massa ocorre através de membranas celulares semipermeáveis presentes nos materiais biológicos, que oferecem a resistência dominante para o processo. O estado da membrana celular pode mudar de parcialmente permeável para totalmente permeável e isso pode ocasionar mudanças significativas na estrutura do tecido. Durante a remoção osmótica de água dos alimentos, a frente de desidratação se desloca da superfície do alimento em contato com a solução osmótica para o centro, o que resulta em desintegração celular, devido ao stress. A causa mais provável do dano celular pode ser atribuída à redução no tamanho das células, causado pela perda de água

durante o tratamento osmótico, o que resulta na perda de contato entre a membrana celular e parede celular. Essas mudanças nas propriedades físicas dos alimentos (porosidade e permeabilização das células) proporcionam um aumento da difusividade mássica efetiva com o aumento da concentração da solução osmótica (Rastogi, Angersbach, & Knorr, 2000; Rastogi et al., 2002).

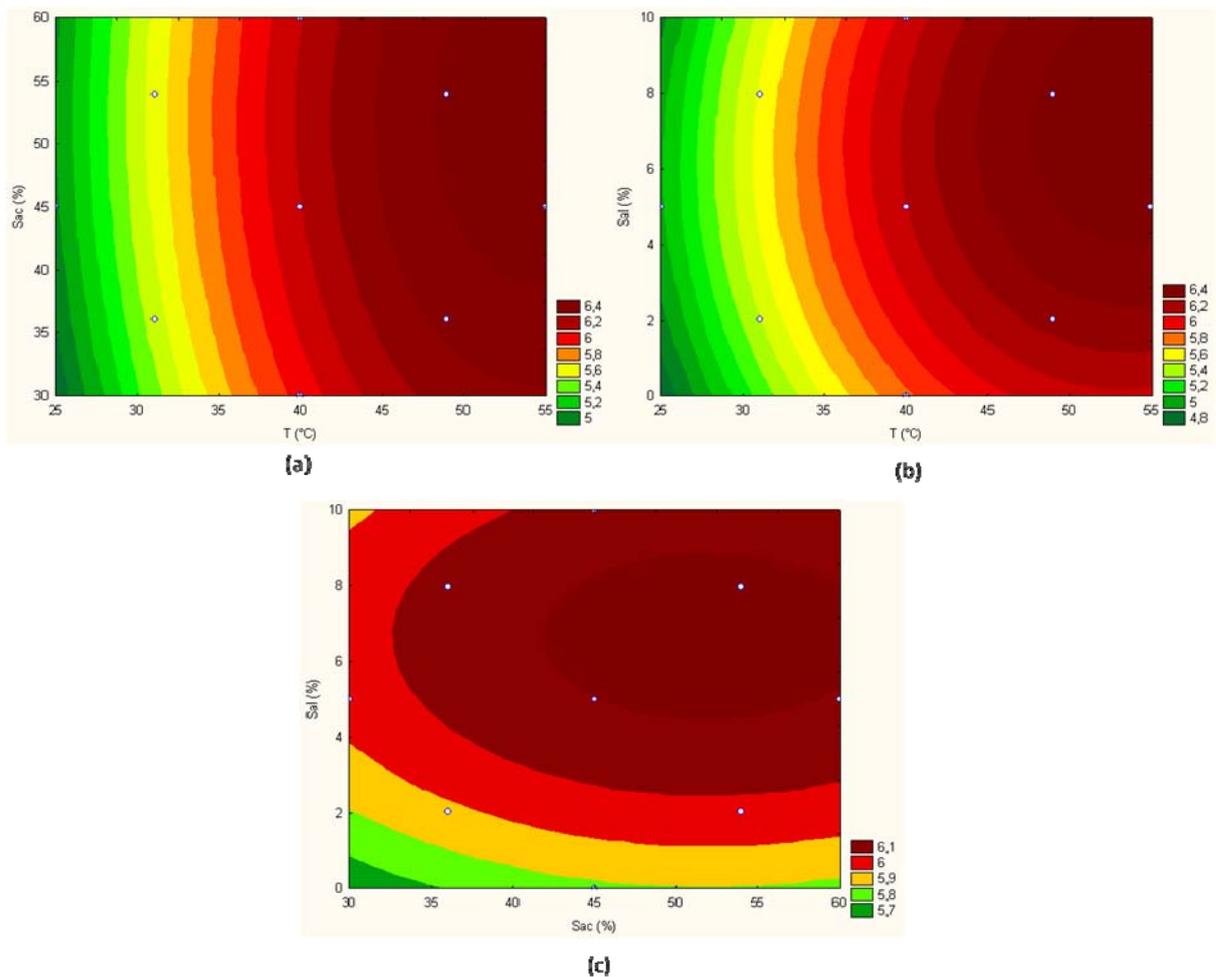


Figura 5.9 - Linhas de contorno para a difusividade mássica efetiva da água ($\times 10^{10}$) em função (a) da temperatura e concentração de sacarose, (b) da temperatura e concentração de NaCl e (c) da concentração de sacarose e da concentração de NaCl.

Assim, durante a desidratação osmótica de banana, maiores valores de D_{ew} são obtidos utilizando-se valores de temperatura entre 48 e 55 °C, concentração de sacarose na faixa de 42

a 60 % e a concentração de sal no intervalo de 4,5 a 9 %. Nessa faixa de operação, encontram-se as condições de concentração da solução e de temperatura dos tratamentos 7, 8 e 10, que apresentaram os maiores valores de difusividade mássica efetiva (Tabela 5.11). Com essas condições de processamento, é possível ainda a obtenção de elevada perda de água (item 5.2.2) e alta taxa inicial de transferência de água (item 5.2.1).

Uma otimização foi realizada, com a utilização do *software* Matlab® 5.3, para obtenção dos valores das variáveis independentes que maximizam a difusividade mássica efetiva da água. Para tanto, foi utilizado o modelo proposto para representar D_{ew} (Equação 5.4) e o Método de Programação Seqüencial Quadrático implementado na função *fmincon*. Essa otimização encontrou valores que estão dentro das faixas de temperaturas e concentrações descritas acima. O valor máximo que D_{ew} atinge é $6,47 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ na temperatura de $54,1 \text{ }^\circ\text{C}$, concentração de sacarose de 52 % e concentração de sal de 6,1 %.

Apresentados os resultados referentes à difusão mássica de água para fora do alimento, passa-se agora a apresentação dos resultados relativos à difusão mássica de sacarose da solução osmótica para o produto.

5.3 Difusão Mássica de Sacarose

Nesta seção serão apresentados os resultados relativos à taxa inicial de transferência de sacarose da solução osmótica para a banana, à incorporação de sacarose e à difusividade mássica efetiva da sacarose na banana.

5.3.1 Taxa Inicial de Transferência de Sacarose

Durante a desidratação osmótica da banana, o teor de sacarose (x^{sac} - g de sacarose por g de amostra) em diferentes tempos de imersão foi experimentalmente obtido para os 18 tratamentos realizados (Apêndice C). Os valores de teor de sacarose de cada curva foram normalizados (x_i^{sac}/x_0^{sac}) para uma melhor comparação dos resultados experimentais e estão plotados em função do tempo de imersão, conforme a Figura 5.10.

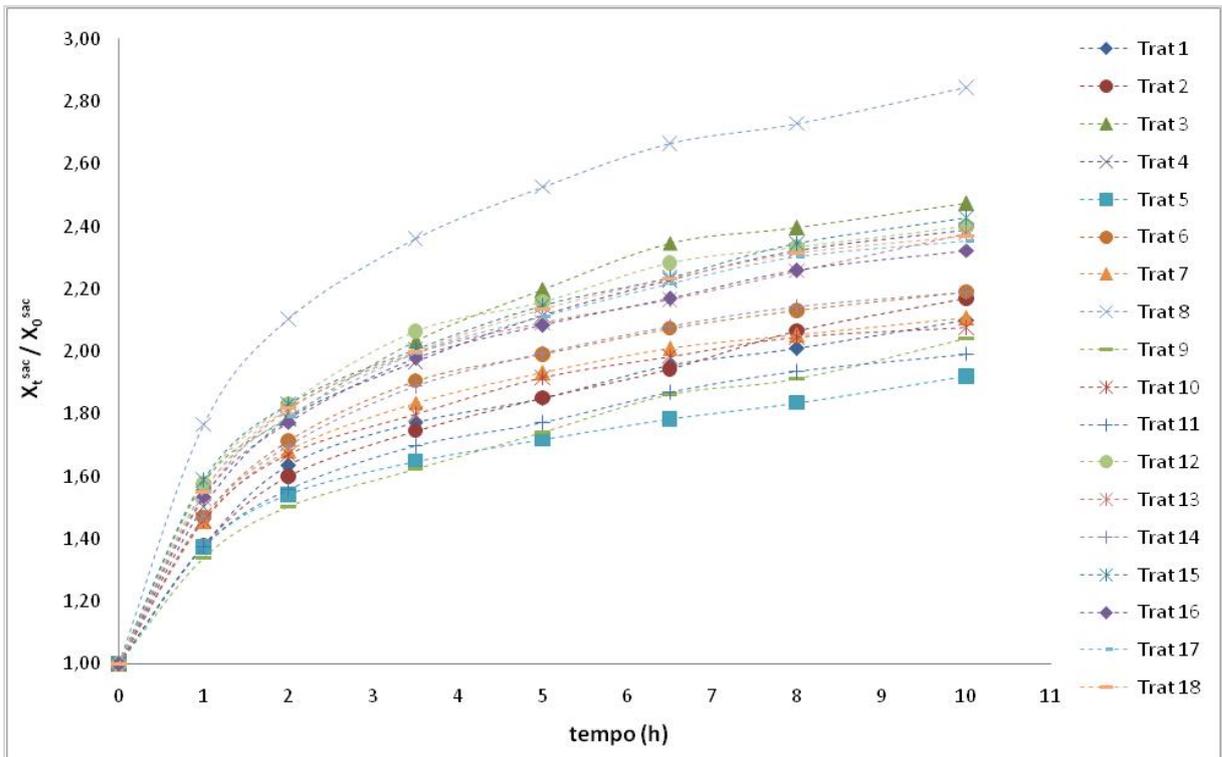


Figura 5.10 - Variação do teor de sacarose com o tempo de imersão durante a desidratação osmótica de banana.

A partir da análise visual da Figura 5.10, é possível estabelecer algumas conclusões que são posteriormente ratificadas por uma análise estatística mais detalhada. A avaliação das curvas de desidratação mostra que para temperaturas mais elevadas, tem-se um maior aumento no teor de sacarose. Os tratamentos 6, 7 e 8 realizados a 49 °C e o tratamento 10 realizado a 55 °C estão entre os tratamentos que apresentaram uma maior incorporação de sacarose com o tempo. O aumento da temperatura provoca um decréscimo na viscosidade da solução osmótica e um aumento da difusividade mássica efetiva da sacarose. Já o ensaio realizado a 25 °C, a menor temperatura de estudo, está entre os que apresentaram menor incorporação de sacarose com o tempo de imersão. Verifica-se ainda que soluções osmóticas mais concentradas também contribuem para uma incorporação de sacarose. Os ensaios 3 e 4, realizados com 54 % de concentração de sacarose mostraram uma maior incorporação de sacarose com o tempo de imersão.

De forma semelhante ao que ocorreu para a perda de água, é possível observar, através da Figura 5.10, que as condições de equilíbrio não são alcançadas em 10 h de desidratação, pois a curva não apresenta a porção assíntota, característica da condição de equilíbrio. Portanto, os valores de taxa inicial de transferência de sacarose (N_0^{sac} - g de sacarose por g de amostra s^{-1}) e concentração de sacarose no equilíbrio (x_{∞}^{sac} - g de sacarose por g de amostra) foram obtidos ajustando os dados experimentais à equação de Peleg (Equação 2.9). A Tabela 5.14 mostra o coeficiente angular e linear das retas obtidas, o coeficiente de correlação (R^2) e ainda os valores de N_0^{sac} e x_{∞}^{sac} . Os valores dos coeficientes de correlação foram superiores a 0,978, mostrando que houve um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo.

Tabela 5.14 - Ajuste dos dados experimentais de teor de sacarose ao modelo de Peleg (1988).

Exp	Equação de Peleg				
	a	b	R^2	$N_0^{sac} \times 10^5$	x_{∞}^{sac}
1	9,29	103348,6	0,993	0,97	0,17
2	7,19	85193,3	0,984	1,17	0,23
3	8,05	72578,6	0,996	1,38	0,19
4	6,71	62224,9	0,998	1,61	0,23
5	8,61	66487,1	0,991	1,50	0,22
6	8,02	59248,5	0,999	1,69	0,21
7	7,56	52280,4	1,000	1,91	0,23
8	5,51	39660,9	0,999	2,52	0,26
9	8,31	105801,0	0,978	0,94	0,21
10	5,47	37283,6	0,999	2,68	0,33
11	9,40	84254,5	0,995	1,19	0,33
12	5,99	42933,2	0,999	2,33	0,27
13	7,67	60562,9	0,993	1,65	0,21
14	7,21	55525,7	1,000	1,80	0,24
15	6,51	51135,7	0,995	1,96	0,24
16	6,76	51722,2	0,998	1,93	0,24
17	6,64	50757,5	0,998	1,97	0,24
18	6,61	50419,2	0,999	1,98	0,24

A mesma análise estatística foi realizada para a taxa inicial de transferência de sacarose, apresentada na Tabela 5.15. Através desta tabela, verifica-se que todos os efeitos são significativos ao nível de confiança de 95 %. As três variáveis isoladas e as interações exercem efeito positivo sobre a variável de resposta, indicando que N_0^{sac} aumenta quando as variáveis passam de um valor mínimo para um valor máximo. A temperatura apresentou o maior valor t e o menor valor p, mostrando ser a variável que mais influencia N_0^{sac} .

O estudo desenvolvido Sacchetti, Andrea e Dalla Rosa (2001) mostrou que a taxa inicial de transferência de solutos durante a desidratação osmótica de maçãs também possui uma correlação positiva linear com concentração de sacarose e com a temperatura (para valores superiores a 22 °C). Porém, a pesquisa revelou que N_0^{sac} possui uma correlação negativa com a concentração de NaCl para valores superiores a 1 % e ainda que não existe nenhum efeito interativo entre as variáveis estudadas.

A análise de variância (ANOVA) mostrou, ao nível de confiança de 95 %, que o modelo apresentou regressão significativa ($F_{calculado}$ superior ao $F_{tabelado}$). O coeficiente de correlação (R^2) obtido foi de 0,9273, indicando que o modelo explicou 92,73 % da variação dos dados observados.

Tabela 5.15 - Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a taxa inicial de transferência de sacarose.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (3)	Significância da estatística (p)
Média	19,68372	0,106868	184,1880	0,000000*
T (L)	7,93876	0,115842	68,5307	0,000007*
T (Q)	-1,73242	0,120368	-14,3927	0,000727*
C_{Sac} (L)	5,86797	0,115842	50,6548	0,000017*
C_{Sac} (Q)	-2,12570	0,120368	-17,6600	0,000396*
C_{NaCl} (L)	2,16703	0,115842	18,7067	0,000333*
C_{NaCl} (Q)	-2,35175	0,120368	-19,5380	0,000293*
T (L) x C_{Sac} (L)	0,99698	0,151356	6,5870	0,007120*
T (L) x C_{NaCl} (L)	0,89227	0,151356	5,8952	0,009744*
C_{Sac} (L) x C_{NaCl} (L)	1,11978	0,151356	7,3983	0,005108*

* significativo (p<0,05) L – efeito linear Q – efeito quadrático

Tabela 5.16 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo para previsão da taxa inicial de transferência de sacarose.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F calculado	F tabelado
Regressão	384,29635	9	42,69959	11,35	3,39
Resíduo	30,10920	8	3,76365		
Erro Puro	0,13745	3	0,04582		
Falta de Ajuste	29,97175	5	5,99435	0,008	
Total	414,40555	17			R² = 0,9273

O modelo codificado proposto para representar a taxa inicial de transferência de sacarose na desidratação osmótica de banana, dentro dos limites de temperatura e composição da solução da solução, é representado pela seguinte equação:

$$N_0^{sac} \times 10^6 = 19,6837 + 3,9694 \cdot x_1 - 0,8662 \cdot x_1^2 + 2,9340 \cdot x_2 - 1,0628 \cdot x_2^2 + 1,0835 \cdot x_3 - 1,1759 \cdot x_3^2 + 0,4985 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,4461 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,5599 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (5.5)$$

A Figura 5.11 apresenta o gráfico de valores preditos em função dos valores observados para N_0^{sac} dentro do limite de 95 % de confiança. O erro médio (calculado através da Equação 5.2) foi de 5,44 %.

A Figura 5.12 mostra as linhas de contorno para a taxa inicial de transferência de sacarose ($\times 10^6$). A Figura 5.12 (a) mostra a variação da taxa inicial de transferência de sacarose em função da temperatura (°C) e da concentração de sacarose na solução (%), válida para temperatura variando de 25 a 55 °C, concentração de açúcar variando de 30 a 60 % e concentração de NaCl constante de 5 %. As regiões que apresentam mesma coloração não diferem significativamente entre si com relação à N0Sac, ao nível de significância de 95 %. Nesta figura é possível observar a presença dos efeitos quadráticos e dos efeitos iterativos sobre N0Sac. Em temperaturas superiores a 50 °C e para soluções com concentrações de sacarose superiores a 50 %, N0Sac assume os valores máximos. Por outro lado, N0Sac assume valores mínimos em temperaturas abaixo de 35 °C e concentrações de sacarose inferiores a 35 %.

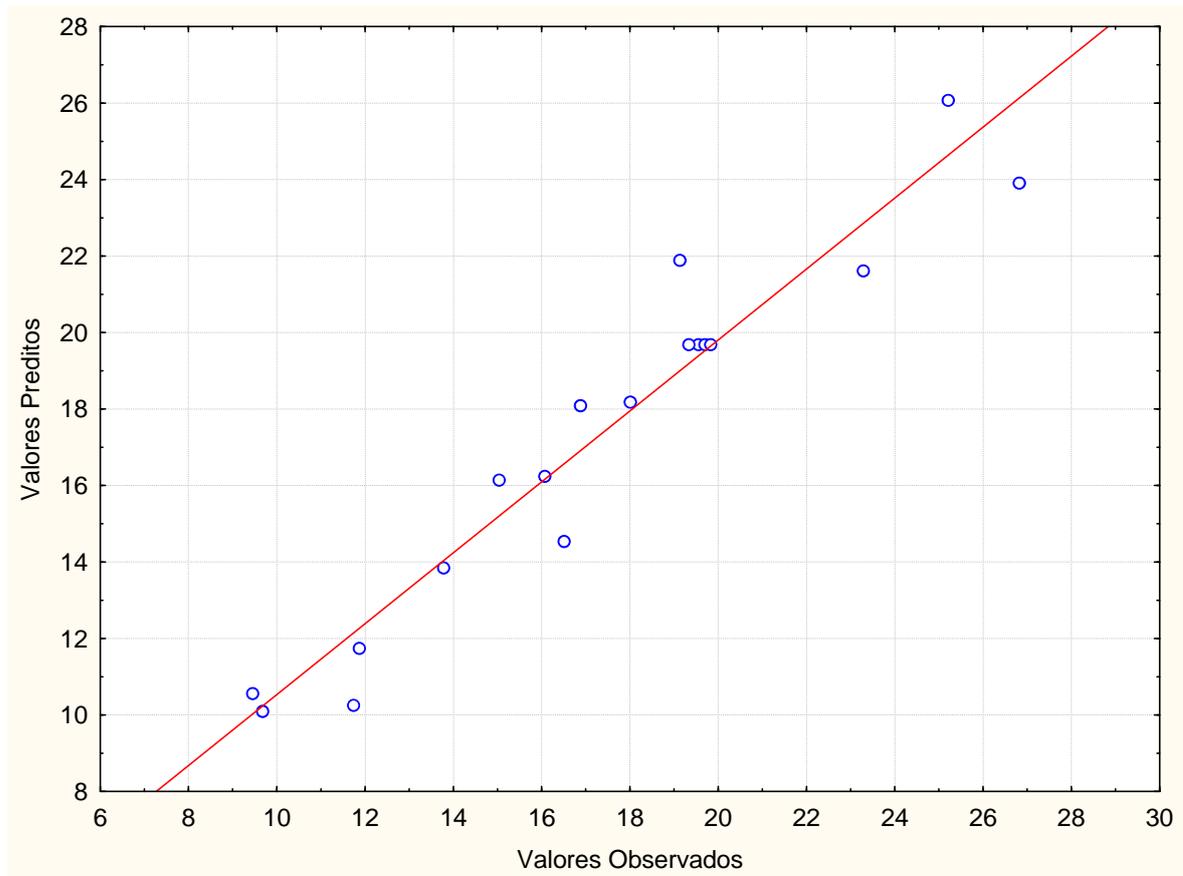


Figura 5.11 - Valores observados em função dos valores preditos para taxa inicial de transferência de sacarose ($\times 10^6$).

Na Figura 5.12 (b) visualiza-se as linhas de contorno para a taxa inicial de transferência de sacarose em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e da concentração de sal na solução (%), válida para temperatura variando de 25 a 55 $^{\circ}\text{C}$, concentração de sal variando de 0 a 10 % e concentração de sacarose de 45 %. A partir dessa figura, verifica-se que N_0^{Sac} é maior em temperaturas mais elevadas de processo (acima de 52 $^{\circ}\text{C}$) combinadas com soluções com concentrações de sal na faixa de, aproximadamente, 5 a 9 %.

A Figura 5.12 (c) mostra as curvas de nível para as variáveis independentes concentração de sacarose (%) e concentração de sal (%) na solução, mantendo a temperatura fixa em 40 $^{\circ}\text{C}$. Essa figura indica que a utilização de soluções mais concentradas de sacarose favorecem a um aumento de N_0^{Sac} . Porém, se o objetivo é minimizar a transferência de sacarose para a banana nos estágios iniciais do processo, soluções com concentração de

sacarose abaixo de 37 % e com concentração de NaCl em toda a faixa estudada podem ser utilizadas.

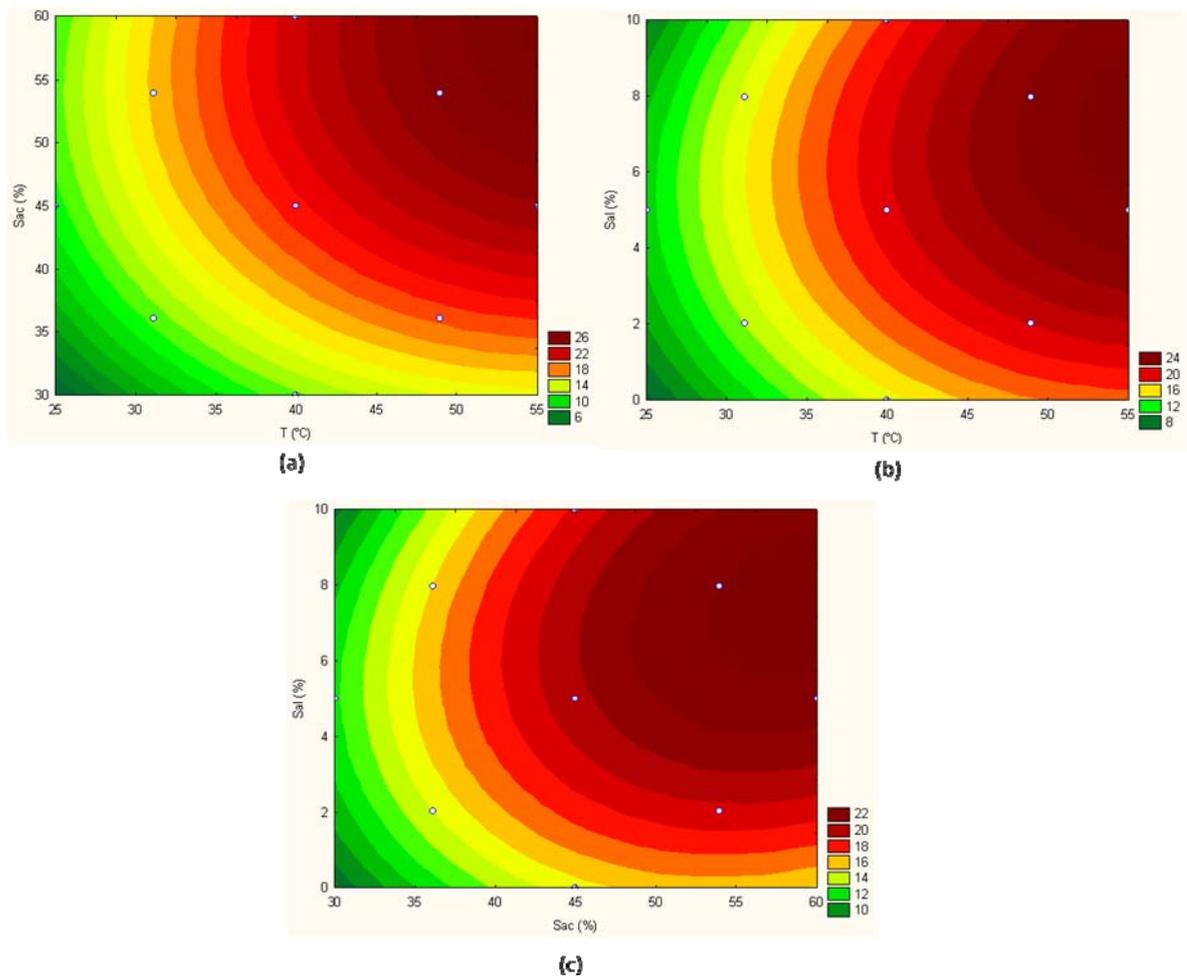


Figura 5.12 - Linha de contorno para a taxa inicial de transferência sacarose ($\times 10^6$) em função (a) da temperatura e concentração de sacarose, (b) da temperatura e concentração de NaCl e (c) da concentração de sacarose e de NaCl.

Uma otimização foi realizada através do software Matlab® 5.3 para obtenção dos valores das variáveis independentes que minimizam a taxa inicial de transferência de sacarose. Para tanto, foi utilizado o modelo proposto para representar N_0^{Sac} (Equação 5.4) e o Método de Programação Sequencial Quadrático implementado na função `fmincon`. A mínima N_0^{Sac} ocorre na temperatura de 25 °C, combinada com concentração de 30 % de sacarose e 0

% de sal, ou seja, nos níveis mínimos das variáveis estudadas. O valor de N_0^{Sac} nessas condições é de $1,72 \times 10^{-6}$ g sacarose por g amostra s-1.

5.3.1 Incorporação de Sacarose

A

Figura 5.13 mostra a variação de incorporação de sacarose adimensional (A_t/A_∞) em função do tempo de imersão. As curvas possuem uma linha de tendência exponencial, o que está de acordo com a equação da Segunda Lei de Fick (Equação 4.2). Uma alta taxa de incorporação de sacarose é observada no início da desidratação seguida de taxas menores nos estágios finais do processo.

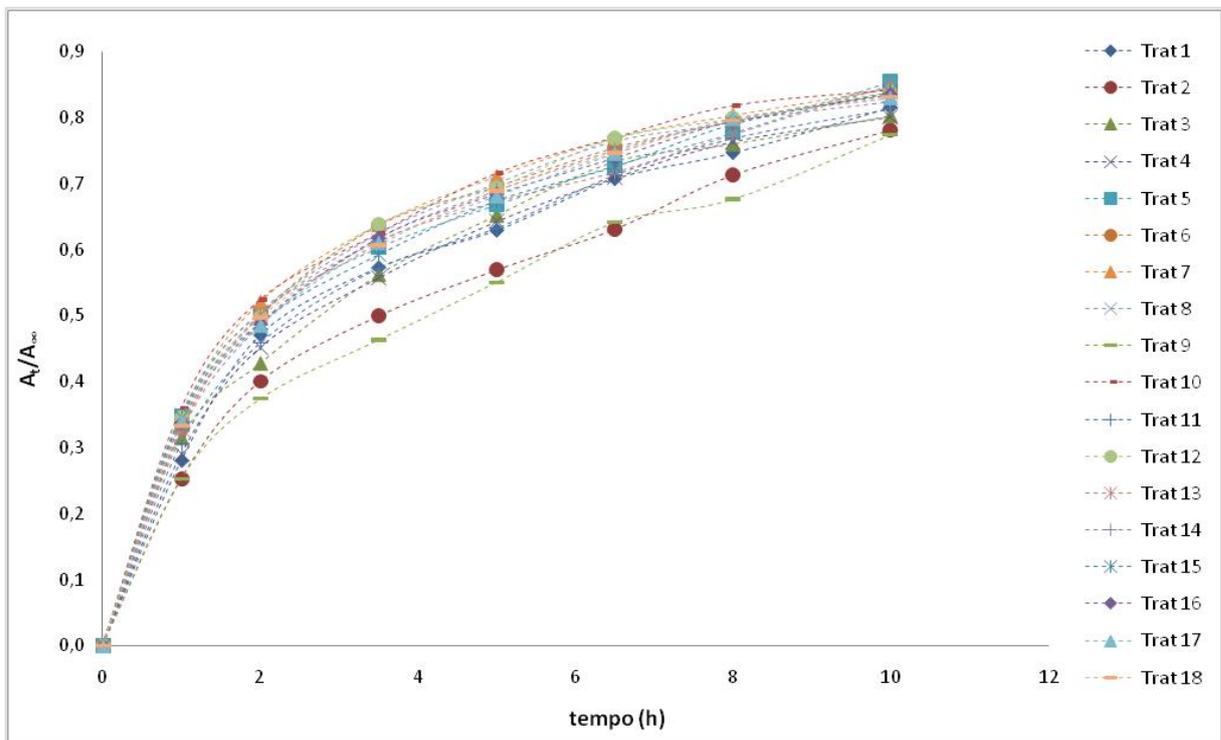


Figura 5.13 - Variação da incorporação de sacarose adimensional com o tempo de imersão.

A incorporação de sacarose total ao final das 10 horas de processo (SA – g de sacarose por g de amostra) está especificada na Tabela 5.17 para cada ensaio realizado.

Tabela 5.17 - Incorporação de sacarose após 10 horas de desidratação osmótica de banana.

Trat.	SA (g sacarose/g amostra)	Trat.	SA (g sacarose/g amostra)	Trat.	SA (g sacarose/g amostra)
1	0,085	7	0,112	13	0,111
2	0,109	8	0,153	14	0,114
3	0,100	9	0,093	15	0,129
4	0,119	10	0,154	16	0,123
5	0,099	11	0,087	17	0,125
6	0,104	12	0,140	18	0,126

A análise estatística para a incorporação de sacarose (SA) mostrou, conforme mostra a Tabela 5.18, que os efeitos lineares de T , C_{sac} e C_{NaCl} , os efeitos quadráticos de C_{sac} e C_{NaCl} e os efeitos das interações entre T e C_{sac} e entre C_{sac} e C_{NaCl} são significativos ao nível de confiança de 95%. Todos eles exercem influência positiva sobre a variável de resposta. Verifica-se ainda que o fator quadrático da temperatura apresentou coeficiente p de 0,053, valor muito próximo do limite de confiança estipulado.

Tabela 5.18 - Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a incorporação de sacarose.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (3)	Significância da estatística (p)
Média	0,126111	0,001164	108,3451	0,000002*
T (L)	0,023136	0,001262	18,3367	0,000354*
T (Q)	-0,004072	0,001311	-3,1063	0,053032
C_{Sac} (L)	0,025925	0,001262	20,5472	0,000252*
C_{Sac} (Q)	-0,011281	0,001311	-8,6050	0,003300*
C_{NaCl} (L)	0,014071	0,001262	11,1519	0,001545*
C_{NaCl} (Q)	-0,011873	0,001311	-9,0566	0,002843*
T (L) x C_{Sac} (L)	0,008900	0,001649	5,3988	0,012456*
T (L) x C_{NaCl} (L)	0,000796	0,001649	0,4831	0,662076
C_{Sac} (L) x C_{NaCl} (L)	0,008128	0,001649	4,9306	0,015993*

* significativo ($p < 0,05$) L – efeito linear Q – efeito quadrático

A análise de variância (ANOVA) do modelo reduzido, apresentada na

Figura 5.19, mostrou que o valor de $F_{\text{calculado}}$ foi duas vezes superior ao valor de F_{tabelado} para a significância da regressão, conforme a Tabela 5.19. O modelo explicou 82,54 % da variação dos dados observados ($R^2 = 0,8254$).

Tabela 5.19 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo reduzido para previsão da incorporação de sacarose.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F calculado	F tabelado
Regressão	0,00574	7	0,00082	6,76	3,14
Resíduo	0,00121	10	0,00012		
Erro Puro	0,00002	3	0,00001		
Falta de Ajuste	0,00120	7	0,00017	0,032	
Total	0,00695	17		$R^2 = 0,8256$	

O modelo obtido para representar a *SA* apresentou um valor relativamente baixo para o coeficiente de correlação. Isso pode ser explicado devido ao fato da banana *in natura* ser um fruto que apresenta uma grande variação no teor de açúcares com o grau de maturação. A padronização do grau de maturação através da análise do teor de sólidos solúveis por refratometria não assegurou uma homogeneidade no teor de sacarose das amostras iniciais. De acordo com os resultados apresentados no Apêndice C, o teor de sacarose variou de 0,063 a 0,143 g de sacarose por g de amostra na banana *in natura*. Essa diferença no teor de sacarose das amostras iniciais pode ter provocado uma maior variabilidade nos resultados de *SA*.

O modelo codificado proposto para representar *SA* na desidratação osmótica de banana dentro dos limites de temperatura e composição da solução osmótica é representado pela seguinte equação:

$$SA = 0,12392 + 0,01157 \cdot x_1 + 0,01296 \cdot x_2 - 0,00521 \cdot x_2^2 + 0,00704 \cdot x_3 - 0,00551 \cdot x_3^2 + 0,00445 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,00406 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (5.6)$$

A Figura 5.14 mostra o gráfico dos valores obtidos preditos em função dos valores observados para *SA*. O erro médio (Equação 5.2) foi de 5,50 %.

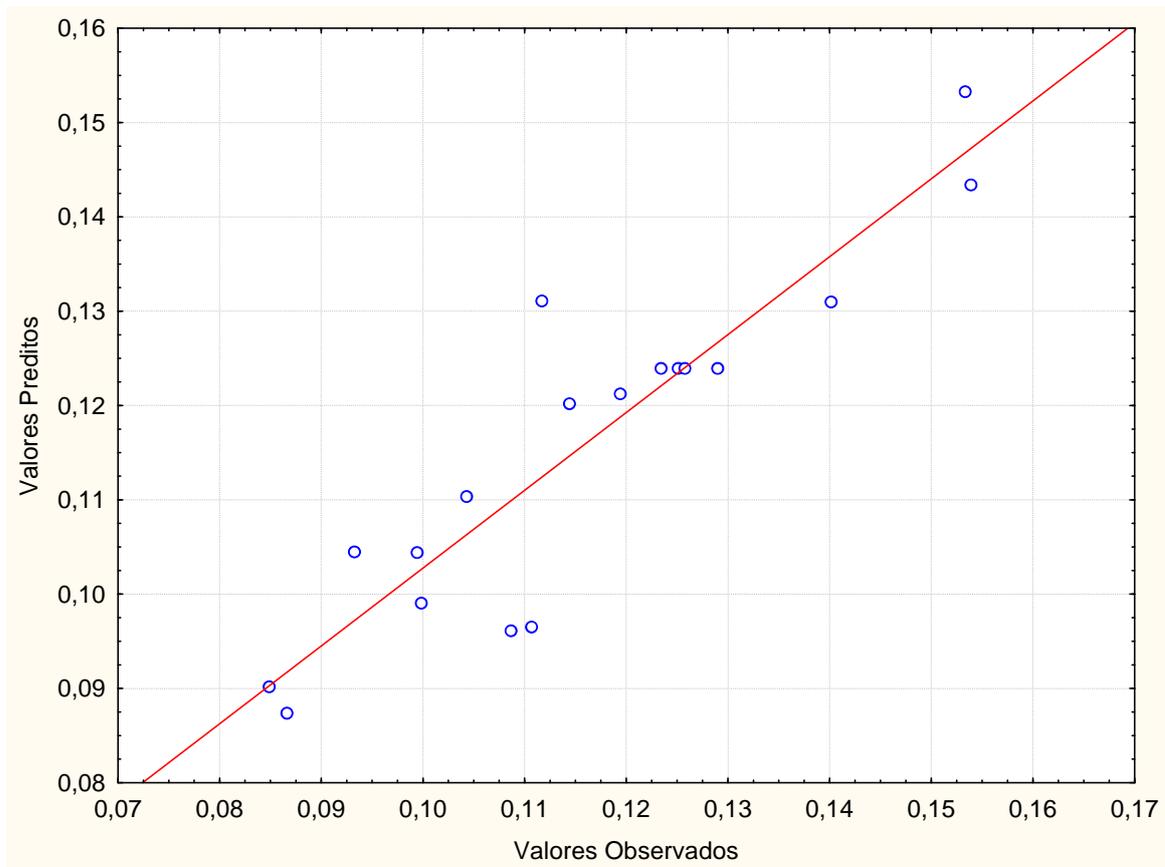


Figura 5.14 - Valores observados em função dos valores preditos para incorporação de sacarose.

A Figura 5.15 apresenta as linhas de contorno para incorporação de sacarose. A Figura 5.15 (a) mostra a variação da incorporação de sacarose em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$), válida para temperatura variando de 25 a 55 $^{\circ}\text{C}$, concentração de sacarose variando de 30 a 60 % e concentração de sal de 5 %. Nesta figura é possível observar a influência do efeito quadrático da variável C_{sac} e o efeito da interação entre T e C_{sac} sobre SA . A incorporação de sacarose é minimizada em toda a faixa de concentrações de sacarose estudada desde que a temperatura seja inferior a aproximadamente 35 $^{\circ}\text{C}$. Por outro lado, a incorporação de sacarose é maximizada em temperaturas superiores a 45 $^{\circ}\text{C}$ combinadas com concentrações de sacarose acima de 50 %.

De acordo com Lazarides, Katsanidis e Nickolaidis (1995), altas temperaturas aumentam a permeabilidade da membrana plasmática devido ao inchamento e plastificação das células da membrana, favorecendo a transferência de solutos. Ainda, temperaturas

elevadas causam redução da viscosidade da solução osmótica e redução da resistência externa a transferência de massa, facilitando o transporte de água e solutos.

Park e colaboradores (2002) modelaram a cinética de transferência de massa durante a desidratação osmótica de pêra e concluíram que a incorporação de sólidos aumentou com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração de sacarose no meio osmótico. Andrade *et al.* (2007) também verificaram que o aumento da concentração da solução de sacarose resulta em maiores valores de incorporação de solutos durante a desidratação osmótica de jenipapo.

A Figura 5.15 (b) mostra a variação de SA em função da temperatura ($^{\circ}C$) e da concentração de sal na solução (%), válida para temperatura variando de 25 a 55 $^{\circ}C$ e concentração de sal variando de 0 a 10 % e concentração de sacarose de 45 %. É possível observar que o mesmo comportamento se repete, sendo a SA minimizada em toda a faixa de concentração de sal quando a temperatura é inferior a 30 $^{\circ}C$.

A Figura 5.15 (c) mostra as curvas de nível para as variáveis independentes concentração de sacarose (%) e concentração de sal (%) na solução (temperatura constante = 40 $^{\circ}C$). Nessa figura é possível perceber que existe um caráter interativo entre sal/açúcar na desidratação osmótica. Ainda, verifica-se que abaixo de 38 % de sacarose, uma ampla faixa de concentração de sal pode ser utilizada. Por outro lado, apenas abaixo de 2 % de sal é possível se trabalhar com uma certa flexibilidade para concentração do açúcar.

Telis, Murari e Yamashita (2004) verificaram, durante a desidratação de tomates, que a máxima incorporação de sacarose ocorreu quando o tratamento osmótico foi conduzido com as soluções osmóticas mais concentradas, independente do tipo de soluto.

A otimização, realizada para obtenção dos valores das variáveis independentes que minimizam a incorporação de sacarose, mostrou que o valor mínimo de SA é 0,0646 g de sacarose por g de amostra na temperatura de 25 $^{\circ}C$ combinada com concentração de 30 % de sacarose e 0 % de sal, ou seja, nos níveis mínimos das variáveis estudadas.

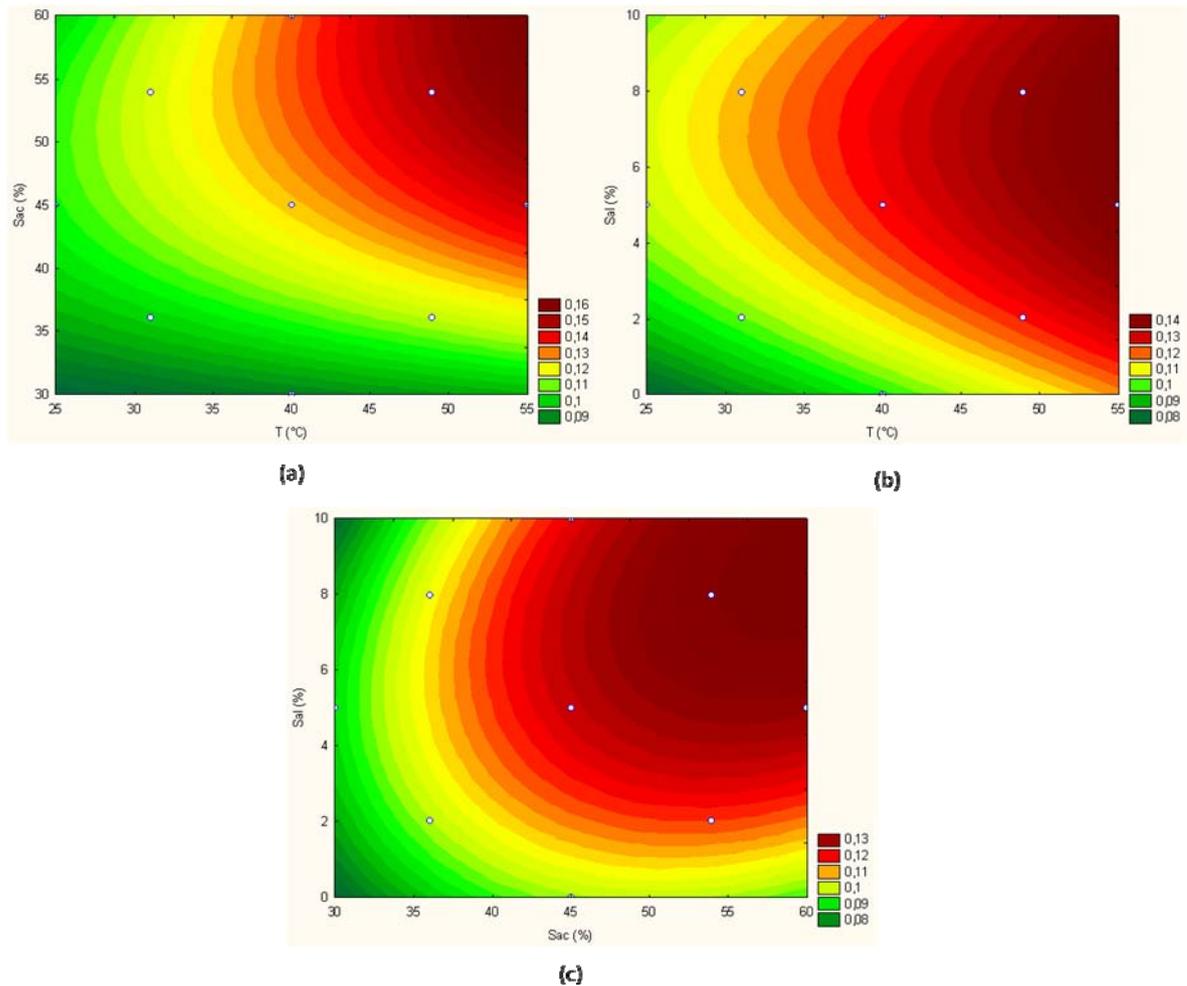


Figura 5.15 - Linhas de contorno para incorporação de sacarose em função (a) da temperatura e concentração de sacarose, (b) da temperatura e concentração de NaCl e (c) da concentração de sacarose e de NaCl.

5.3.3 Difusividade Mássica Efetiva da Sacarose

A partir dos valores de variação de incorporação de sacarose adimensional foram obtidos, via estimação de parâmetros, os correspondentes valores para o Número de Fourier através da Equação 4.2. O gráfico do Número de Fourier versus o tempo de imersão dá origem a uma reta. Na Figura 5.16 tem-se o Número de Fourier versus o tempo.

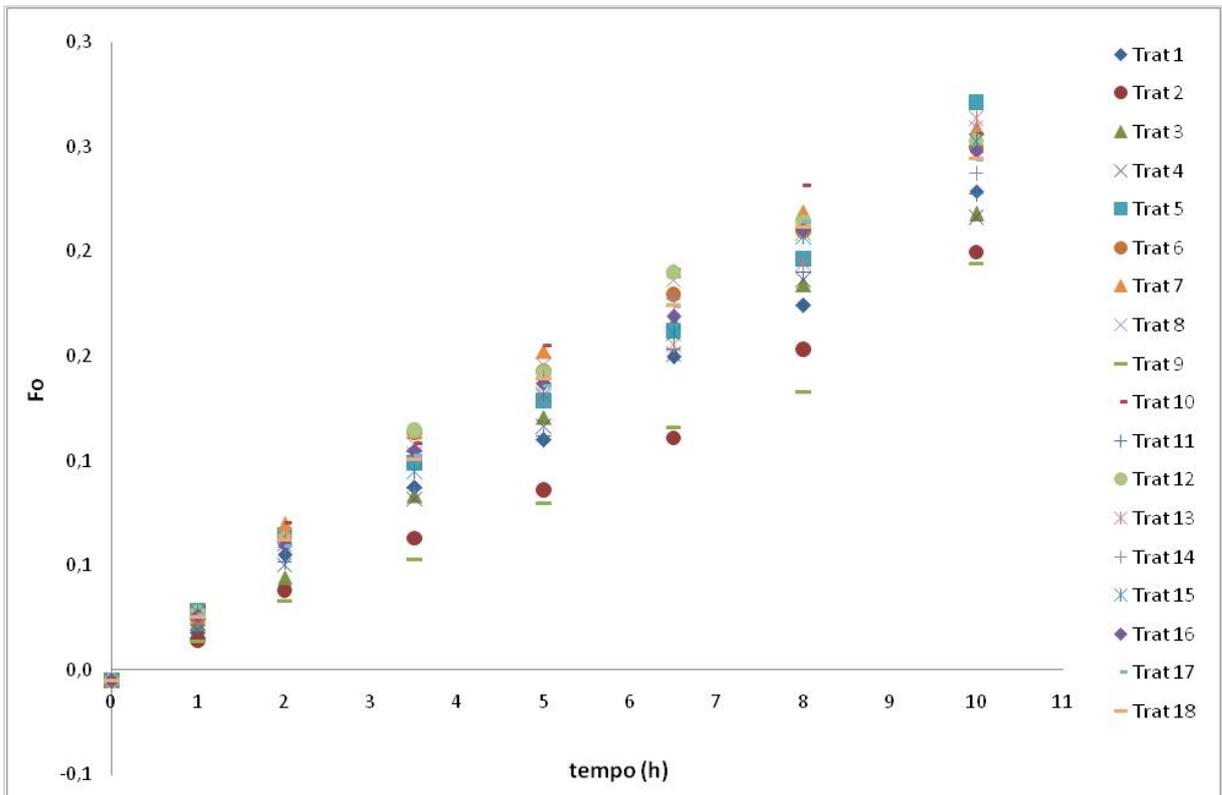


Figura 5.16 - Número de Fourier em função do tempo de imersão para os 18 experimentos realizados.

A difusividade mássica efetiva da sacarose pode ser considerada constante durante as 10 horas de desidratação osmótica da banana, visto que as retas obtidas apresentam a mesma inclinação durante todo o tempo de desidratação, com um coeficiente de regressão superior a 0,98 para todos os 18 tratamentos realizados. Fisicamente, as mudanças nas propriedades físicas dos alimentos (porosidade e permeabilização das células) durante o tratamento osmótico levam a mudanças na arquitetura do tecido, fazendo com que a difusividade mássica efetiva também varie com a posição no interior do alimento. Nesse estudo, as amostras foram esmagadas e homogeneizadas para determinação da difusividade mássica efetiva média em todo o fruto.

A difusividade mássica efetiva da sacarose (D_{sac}) foi calculada a partir da inclinação das curvas do número de Fourier versus tempo. Os valores das difusividades mássicas efetivas para diferentes condições de temperatura e concentração da solução osmótica são apresentados na Tabela 5.20.

Tabela 5.20 - Difusividade mássica efetiva da sacarose durante a desidratação osmótica de banana.

Exp	Equação de Fourier			
	$a \times 10^6$	$b \times 10^3$	R^2	$D_{sac} \times 10^{10} (m^2 s^{-1})$
1	5,66	-4,50	0,995	4,58
2	5,50	-6,71	0,992	4,46
3	6,37	0,95	0,990	5,16
4	6,26	0,40	0,995	5,07
5	7,16	2,03	0,991	5,80
6	7,07	7,72	0,986	5,72
7	7,33	9,59	0,985	5,94
8	7,24	7,11	0,991	5,86
9	5,28	-8,38	0,988	4,27
10	7,42	9,48	0,984	6,01
11	6,45	0,062	0,997	5,23
12	7,21	8,13	0,985	5,84
13	7,00	2,76	0,989	5,67
14	6,91	6,42	0,985	5,59
15	7,00	2,66	0,997	5,67
16	7,01	5,12	0,993	5,68
17	7,01	5,16	0,991	5,68
18	7,00	5,67	0,991	5,67

Os resultados obtidos para difusividade mássica efetiva da sacarose encontram-se na faixa de $4,27 - 6,01 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$. Esses valores são similares aos reportados na literatura para banana e outros produtos. Mauro e Menegalli (1995) avaliaram o efeito da concentração de sacarose (47,2 – 72 % m/m) e da temperatura de processo (30 - 50 °C) durante a desidratação osmótica de bananas tipo *Cavendish* Lambert em soluções aquosas de sacarose e encontraram valores para a difusividade mássica efetiva da sacarose na faixa de $1,3 - 4,3 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$. Rastogi e Raghavarao (2004) encontraram valores para D_{sac} na faixa de $5,3 - 15,4 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$ durante a desidratação osmótica de abacaxi no intervalo de temperaturas de 30-50 °C e concentrações de soluções de osmóticas de sacarose entre 40 a 70 °Brix.

A avaliação dos resultados da Figura 5.20 evidencia que o aumento da temperatura provoca um aumento da difusividade mássica efetiva da sacarose. A comparação dos resultados obtidos nos tratamentos 9, 10, 15 e 16, exemplifica essa tendência, visto que a difusividade efetiva da água está aumentando de $4,27 \times 10^{-10}$ para $6,01 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, quando a temperatura aumenta de 25 para 55 °C. Avaliando os resultados dos tratamentos 1 e 2, que foram realizados na mesma temperatura e com a mesma concentração de sacarose, verifica-se que a difusividade efetiva da água diminui com o aumento da concentração de NaCl. Esse comportamento se repete quando se compara os tratamentos 3 e 4, os tratamentos 5 e 6 e os tratamentos 7 e 8. Comparando os tratamentos 1 e 3, que possuem igual concentração de NaCl e mesma temperatura de processo, verifica-se que há um aumento da difusividade com o aumento da concentração de sacarose no meio. Essa tendência se repete quando se avalia os tratamentos 2 e 4, os tratamentos 5 e 7 e os tratamentos 6 e 8. Essas tendências são corroboradas por uma análise estatística apresentada a seguir.

A Tabela 5.21 apresenta a avaliação estatística dos resultados obtidos para a D_{sac} . A análise desta tabela evidencia que apenas o efeito da interação entre C_{sac} e C_{NaCl} não é significativo para 95 % de confiança. Os efeitos lineares das variáveis T e C_{sac} e o efeito da interação entre T e C_{NaCl} exercem influência positiva sobre D_{sac} . Já a variável C_{NaCl} exerce um efeito negativo sobre D_{sac} . Também é possível observar que o coeficiente t da variável T é 2,54 vezes maior que o da variável C_{sac} e 14 vezes maior que o da variável C_{NaCl} .

Rastogi e Raghavarao (1997) verificaram, durante a desidratação osmótica de cenoura em soluções binárias de sacarose, que a difusividade mássica efetiva do soluto apresentou uma dependência positiva com a temperatura e a concentração de sacarose.

A análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 5.22, mostrou que o modelo apresentou regressão significativa ($F_{calculado}$ superior ao $F_{tabelado}$) ao nível de 95 % de confiança. O coeficiente de correlação (R^2) obtido para o modelo foi de 0,9983, indicando que o modelo explicou 99,33 % da variação dos dados observados.

Tabela 5.21 – Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a difusividade mássica efetiva da sacarose.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (3)	Coefficiente p
Média	5,678677	0,003085	1840,722	0,000000*
T (L)	1,020087	0,003344	305,039	0,000000*
T (Q)	-0,418637	0,003475	-120,480	0,000001*
C_{Sac} (L)	0,366818	0,003344	109,691	0,000002*
C_{Sac} (Q)	-0,141943	0,003475	-40,850	0,000032*
C_{NaCl} (L)	-0,072979	0,003344	-21,823	0,000211*
C_{NaCl} (Q)	-0,070300	0,003475	-20,232	0,000264*
T (L) x C_{Sac} (L)	-0,229856	0,004369	-52,607	0,000015*
T (L) x C_{NaCl} (L)	0,017050	0,004369	3,902	0,029878*
C_{Sac} (L) x C_{NaCl} (L)	0,009213	0,004369	2,108	0,125549

* significativo (p<0,05) L – efeito linear Q – efeito quadrático

Tabela 5.22 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo reduzido para previsão difusividade mássica efetiva da sacarose.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F calculado	F tabelado
Regressão	4,7030	8	0,5879	166,43	3,23
Resíduo	0,0318	9	0,0035		
Erro Puro	0,0001	3	0,0000		
Falta de Ajuste	0,0317	6	0,0053	0,01	
Total	4,7348	17		R² = 0,9933	

O modelo reduzido e codificado proposto para representar a difusividade mássica efetiva da sacarose na desidratação osmótica de banana, dentro dos limites de temperatura e composição da solução da solução, é representado pela seguinte equação:

$$D_{sac} \cdot 10^{10} = 5,67868 + 0,51004 \cdot x_1 - 0,20932 \cdot x_1^2 + 0,18341 \cdot x_2 - 0,07097 \cdot x_2^2 + 0,03649 \cdot x_3 - 0,03515 \cdot x_3^2 - 0,11493 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,00852 \cdot x_1 \cdot x_3 \quad (5.7)$$

A Figura 5.17 representa o gráfico dos valores preditos pelo modelo em função dos valores observados experimentalmente para D_{sac} dentro do limite de 95 % de confiança. O erro médio (obtido através da equação 5.2) foi de 0,67 %.

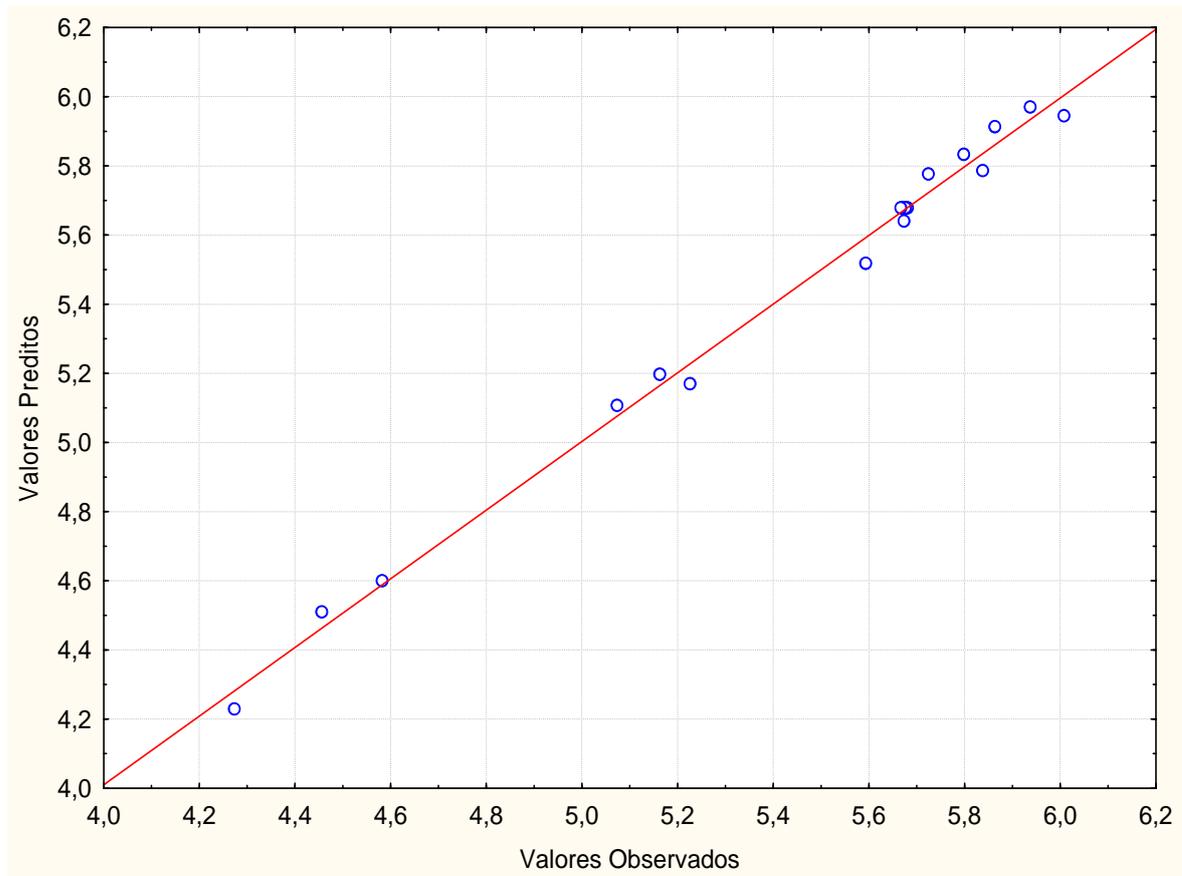


Figura 5.17 - Valores observados em função dos valores preditos para difusividade mássica efetiva da sacarose ($\times 10^{10}$).

A Figura 5.18 apresenta as linhas de contorno para difusividade mássica efetiva da sacarose ($\times 10^{10}$). A variação da difusividade mássica efetiva da sacarose ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e da concentração de açúcar da solução (%), para concentração de NaCl constante e igual a 5 %, é visualizada na Figura 5.18 (a). Nesta figura é possível observar que a região de máxima D_{sac} encontra-se dentro das faixas de temperatura e concentração de sacarose estudadas. Essa região compreende temperaturas entre, aproximadamente, 43 e 55 $^{\circ}\text{C}$ e concentração de sacarose entre 43 e 60 %. Observa-se ainda a existência da interação entre T e C_{sac} , levada em consideração no modelo proposto.

Rastogi e Raghavarao (2004) estudaram a desidratação osmótica de abacaxi em diferentes temperaturas (30-50 $^{\circ}\text{C}$) e concentrações de solução osmótica de sacarose (40-

70°B) e verificaram as variáveis temperatura e concentração de solução osmótica exercem um efeito positivo sobre a difusividade efetiva da sacarose.

A Figura 5.18 (b) mostra a variação de D_{sac} em função da temperatura (°C) e da concentração de sal na solução (%), válida para temperatura variando de 25 a 55 °C e concentração de sal variando de 0 a 10 % e para concentração de sacarose constante de 45 %. A região de máxima D_{sac} encontra-se dentro das faixas de temperatura e concentração de sal estudadas. Essa região de máxima D_{sac} compreende valores de temperatura acima de 47 °C e soluções com concentrações de sal inferiores a 8,5 %.

Kaymak-ertekin e Sultanoğlu (2000) verificaram que a difusividade mássica efetiva do soluto aumentou com o aumento da temperatura, mas não mudou significativamente com o aumento da concentração de sacarose e dextrose. Andrade *et al.* (2007) concluíram que a concentração da solução osmótica exerce influência significativa sobre a difusividade mássica do soluto e não exerce influência significativa sobre a difusividade mássica efetiva da água durante a desidratação de jenipapo.

A Figura 5.18 (c) variação de D_{sac} em função da concentração de sal (%) e da concentração de sacarose (%) para temperatura de 40 °C. Sendo as regiões vermelhas correspondentes à maior D_{sac} , parece existir uma certa flexibilidade com relação às proporções que podem ser utilizadas (concentração de sacarose superior a 45 % e a concentração de sal inferior a 8 %).

Para os processos em que a incorporação de sacarose para dentro da banana é desejável, condições de processo que maximizem D_{sac} são necessárias. Uma otimização foi realizada com a utilização do software Matlab® 5.3 para obtenção dos valores das variáveis independentes que maximizam a difusividade mássica efetiva da sacarose. Para tanto, foi utilizado o modelo proposto para representar D_{sac} (Equação 5.6) e o Método de Programação Seqüencial Quadrático implementado na função *fmincon*. A máxima D_{sac} ($6,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) ocorre na temperatura de 50 °C combinada com concentração de 48,60 % de sacarose e 3,85 % de sal.

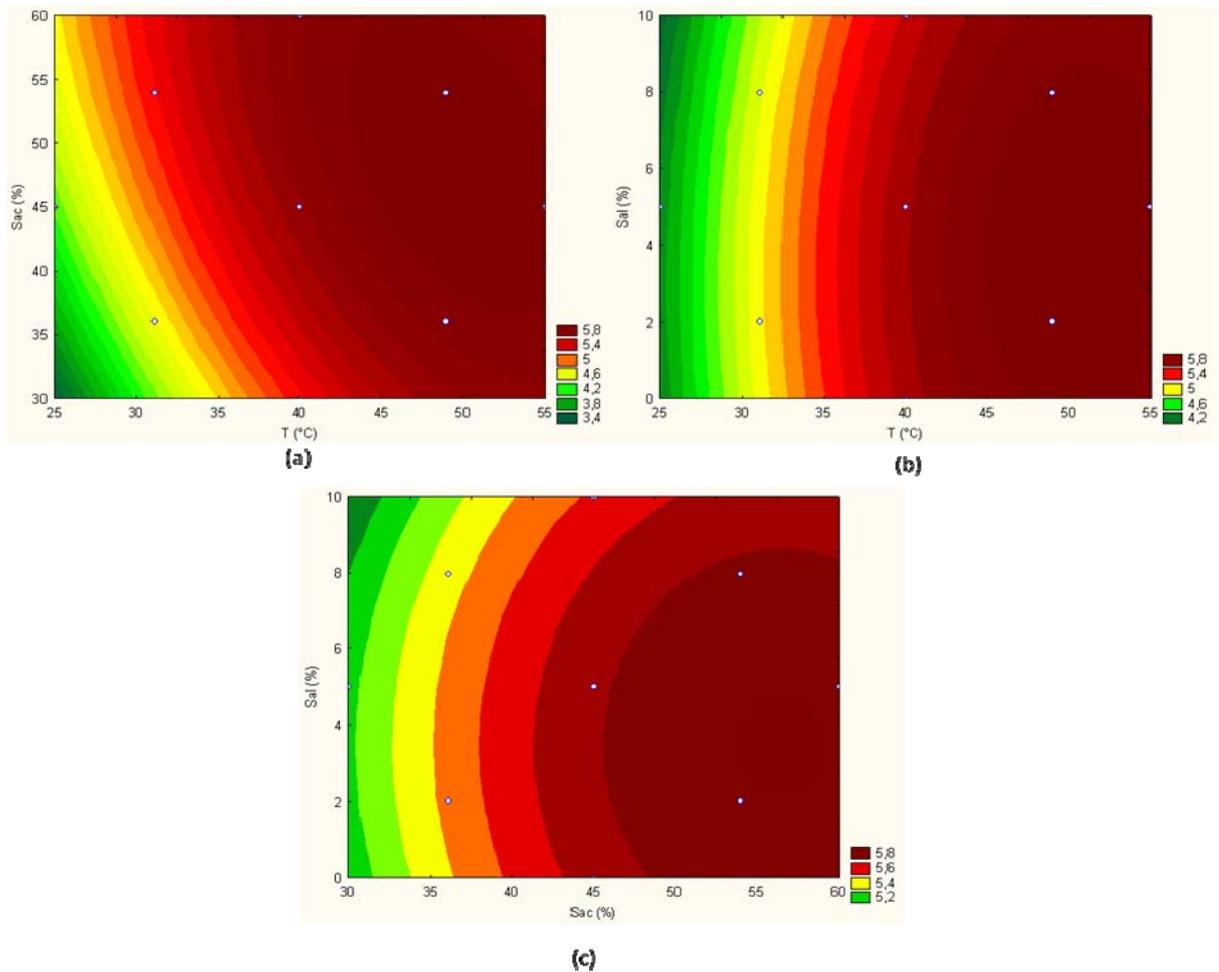


Figura 5.18 - Linhas de contorno para difusividade mássica efetiva da sacarose ($\times 10^{10}$) em função (a) da temperatura e concentração de sacarose, (b) da temperatura e concentração de NaCl e (c) da concentração de sacarose e da concentração de NaCl.

Caso o objetivo da desidratação seja minimizar D_{sac} , devem ser utilizadas temperaturas inferiores a 35 °C, soluções com concentrações de sacarose abaixo de 37 % e uma concentração de sal que pode variar em toda a faixa estudada. Como descrito no item 5.3.1, a taxa inicial de transferência de sacarose também é menor em temperaturas abaixo de 35 °C, concentrações de sacarose inferiores a 35 % e concentração de NaCl em toda a faixa estudada. Nessas condições de temperatura e concentrações encontram-se ainda os menores valores de incorporação de sacarose (item 5.3.2). A otimização, realizada para obtenção dos valores das variáveis independentes que minimizam a difusividade mássica efetiva da sacarose, encontrou

valores que estão dentro das faixas de temperaturas e concentrações descritas acima. A mínima D_{sac} ($3,21 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) ocorre na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ combinada com concentração de 30 % de sacarose e 10 % de sal, ou seja, nos níveis mínimos de T e C_{sac} e o nível máximo de C_{sal} .

Apresentados os resultados referentes à difusão mássica de sacarose, passa-se agora a apresentação dos resultados relativos à difusão mássica de cloreto de sódio.

5.4 Difusão Mássica de Cloreto de Sódio

Nesta seção serão apresentados os resultados relativos à taxa inicial de transferência de NaCl, à incorporação de NaCl e à difusividade mássica efetiva do NaCl na banana.

5.4.1 Taxa Inicial de Transferência de Cloreto de Sódio

Durante a desidratação osmótica da banana, o teor de cloretos (x^{sal} – mg de NaCl por g de amostra) em diferentes tempos de imersão foi experimentalmente obtido para os 18 tratamentos realizados. Os resultados obtidos estão discriminados no Apêndice D.

Os valores de teor de cloretos de cada curva foram normalizados (x_t^{sal}/x_0^{sal}) para uma melhor comparação dos resultados experimentais e estão plotados em função do tempo de imersão, conforme a

Figura 5.19.

A partir da análise visual da

Figura 5.19, é possível estabelecer algumas conclusões que serão posteriormente corroboradas por uma análise estatística mais detalhada. A análise desta figura mostra que temperaturas mais elevadas promovem um maior acréscimo no teor de cloretos. O tratamento 10 realizado a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ está entre os tratamentos que apresentaram uma maior incorporação de cloretos com o tempo. Já o ensaio realizado a 25 e $31 \text{ }^\circ\text{C}$, as menores temperaturas de estudo,

estão entre os que apresentaram menor incorporação de sal com o tempo de imersão. Soluções osmóticas com elevada concentração de cloreto de sódio também contribuem para uma maior incorporação de sal durante a desidratação. Este efeito é percebido no ensaio 14 que foi realizado com uma concentração de 10 % de sal (e 45 % de sacarose), a maior concentração de cloreto de sódio utilizada nesse estudo. A comparação dos tratamentos 1 e 2, que foram realizados a mesma temperatura e mesma concentração de sacarose, também mostra que o aumento da concentração de cloreto de sódio provoca uma maior incorporação de sal com o tempo. Esse comportamento se repete quando comparamos os tratamentos 3 e 4, os tratamentos 5 e 6, os tratamentos 7 e 8 e os tratamentos 13, 14 e 15.

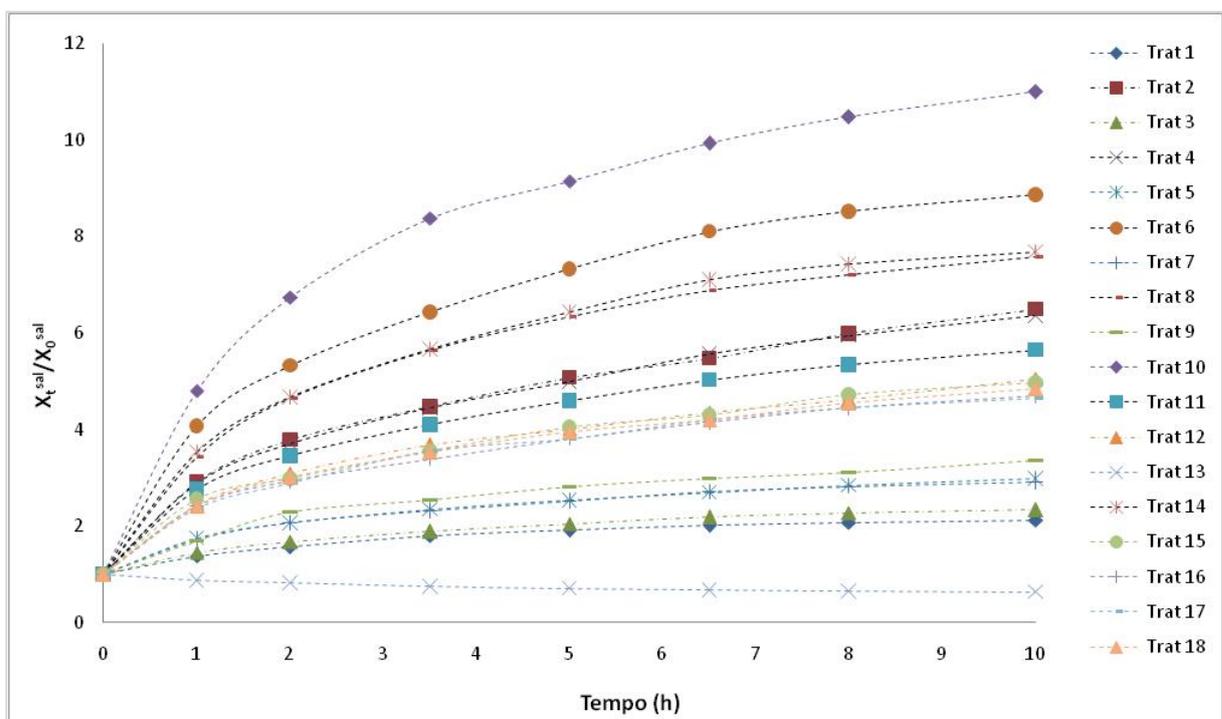


Figura 5.19 - Variação do teor de cloretos com o tempo de imersão durante a desidratação osmótica de banana.

Similarmente ao que ocorreu para a perda de água e para a incorporação de sacarose, observa-se, através da Figura 5.19, que a condição de equilíbrio não é alcançada em 10 h de desidratação. Os valores de taxa inicial de transferência de cloreto de sódio (N_0^{sal} – mg de NaCl por g de amostra s^{-1}) e a concentração de cloreto de sódio no equilíbrio (x_{co}^{sal} - mg de

NaCl por g de amostra) foram obtidos ajustando os dados experimentais à equação de Peleg (Equação 2.9). A Tabela 5.23 mostra os coeficientes angulares e lineares das retas obtidas, os coeficientes de correlação (R^2) e ainda os valores de N_0^{sal} e x_{∞}^{sal} . Os valores dos coeficientes de correlação foram superiores a 0,98, indicando boa aceitabilidade do modelo para predição do ponto de equilíbrio.

Tabela 5.23 - Ajuste dos dados experimentais de teor de cloretos ao modelo de Peleg (1988).

Exp	Equação de Peleg				
	a	b	R^2	N_0^{sal}	x_{∞}^{sal}
1	0,11	1132,63	0,999	8,83E-04	15,86
2	0,02	219,81	0,984	4,55E-03	58,59
3	0,12	1354,50	0,996	7,38E-04	13,02
4	0,02	246,36	0,989	4,06E-03	51,88
5	0,06	613,65	0,992	1,63E-03	21,76
6	0,01	132,65	0,996	7,54E-03	74,77
7	0,07	681,87	0,996	1,47E-03	19,59
8	0,02	140,68	0,999	7,11E-03	71,75
9	0,04	509,81	0,991	1,96E-03	30,57
10	0,02	162,44	0,999	6,16E-03	54,69
11	0,03	295,55	0,992	3,38E-03	39,05
12	0,03	326,27	0,988	3,06E-03	38,49
13	0,36	4202,15	0,997	2,38E-04	3,00
14	0,02	143,62	0,997	6,96E-03	71,35
15	0,03	326,29	0,983	3,06E-03	38,04
16	0,03	330,69	0,988	3,02E-03	37,45
17	0,03	339,26	0,994	2,95E-03	35,62
18	0,03	339,14	0,990	2,95E-03	36,49

A Tabela 5.24 apresenta a análise estatística realizada para avaliar a influência das três variáveis de estudo sobre a taxa inicial de transferência de cloreto de sódio. Para 95 % de confiança, somente o efeito quadrático da variável C_{sac} e o efeito da interação entre T e C_{sac}

não foram significativos, conforme mostra a Tabela 5.24. As variáveis significativas T e C_{NaCl} exercem um efeito positivo e a variável C_{Sac} exerce um efeito negativo sobre N_0^{sal} . Isso indica que um aumento da concentração de sacarose na solução provoca uma diminuição da taxa inicial de transferência de cloreto de sódio. O valor do coeficiente p para a interação entre C_{Sac} e C_{NaCl} está bastante próximo do limite de confiança estipulado.

Tabela 5.24 - Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a taxa inicial de transferência de NaCl.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (3)	Significância da estatística (p)
Média	30,04432	0,289649	103,7268	0,000002*
T (L)	21,33510	0,313974	67,9518	0,000007*
T (Q)	6,78023	0,326239	20,7830	0,000244*
C_{Sac} (L)	-2,58348	0,313974	-8,2283	0,003758*
C_{Sac} (Q)	0,87800	0,326239	2,6913	0,074334
C_{NaCl} (L)	43,71185	0,313974	139,2213	0,000001*
C_{NaCl} (Q)	3,53812	0,326239	10,8452	0,001677*
T (L) x C_{Sac} (L)	0,10345	0,410227	0,2522	0,817200
T (L) x C_{NaCl} (L)	11,40959	0,410227	27,8128	0,000102*
C_{Sac} (L) x C_{NaCl} (L)	-1,53237	0,410227	-3,7354	0,033450*

* significativo ($p < 0,05$) L – efeito linear Q – efeito quadrático

Corzo e Bracho (2006) estudaram a transferência de massa durante a desidratação osmótica de sardinha em soluções salinas, utilizando o modelo de Peleg (1988) para modelar a cinética do processo. Esses pesquisadores verificaram que a taxa inicial de transferência de sal foi afetada significativamente pela temperatura, pela concentração da solução osmótica e pela interação de ambas as variáveis. Khin, Zhou e Perera (2006) encontraram resultados semelhantes para a desidratação de cubos de cenoura em soluções osmóticas de NaCl. A taxa inicial de transferência de sal também apresentou uma relação linear positiva com a temperatura e com a concentração de sal da solução osmótica. Segundo esses autores, em altas temperaturas as células das membranas perdem funcionalidade. Isso faz com que a membrana perca seletividade e permita a entrada dos solutos nas células, aumentando, dessa forma, a taxa de transferência de solutos.

A análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 5.25, demonstrou que o modelo apresentou regressão significativa ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}) ao nível de 95 % de confiança. Através da Tabela 5.25, verifica-se que o modelo explicou 99,08 % da variação dos dados observados ($R^2 = 0,9908$).

Tabela 5.25 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo reduzido para previsão da taxa inicial de transferência de cloreto de sódio.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F calculado	F tabelado
Regressão	8526,1925	7	1218,0275	154,60	3,14
Resíduo	78,7847	10	7,8785		
Erro Puro	1,0097	3	0,3366		
Falta de Ajuste	77,7749	7	11,1107	0,03	
Total	8604,9771	17			$R^2 = 0,9908$

O modelo reduzido e codificado proposto para representar a taxa inicial de transferência de NaCl na desidratação osmótica de banana, dentro dos limites de temperatura e composição da solução da solução, é representado pela seguinte equação:

$$N_0^{sal} \cdot x10^4 = 30,5169 + 10,6676 \cdot x_1 + 3,2982 \cdot x_1^2 - 1,2917 \cdot x_2 + 21,8559 \cdot x_3 + 1,6771 \cdot x_3^2 + 5,7048 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,7662 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (5.8)$$

A Figura 5.20 representa o gráfico dos valores preditos pelo modelo em função dos valores observados experimentalmente para N_0^{sal} ($\times 10^4$) dentro do limite de 95 % de confiança. O erro médio quadrático obtido na estimativa da taxa inicial de transferência de massa foi de 14,97 %. Esse valor cai para 6,27 % se o tratamento 13 não for considerado no cálculo do erro. Esse ponto experimental apresentou um resíduo superior quando comparado com os demais pontos. Isso pode ser explicado fisicamente pelo fato de o tratamento 13 ser realizado sem a presença de NaCl na solução osmótica. Assim, ao invés de entrar soluto no alimento, o que ocorreu foi a transferência de NaCl da banana para a solução osmótica, ou seja, estabeleceu-se um fluxo de NaCl no sentido contrário ao fluxo observado nos demais experimentos.

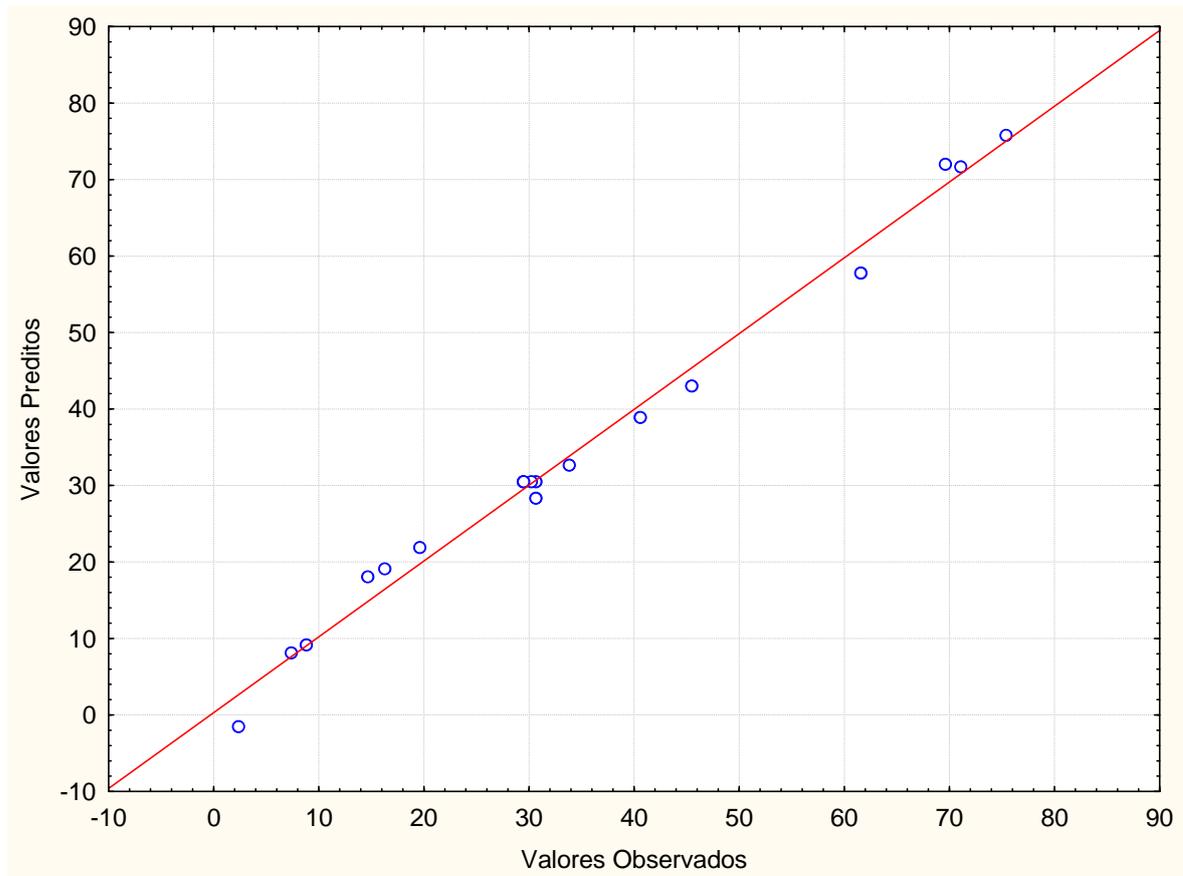


Figura 5.20 - Valores observados em função do valores preditos para taxa inicial de transferência de NaCl ($\times 10^4$).

A Figura 5.21 apresenta as linhas de contorno para a taxa inicial de transferência de NaCl ($\times 10^4$). A Figura 5.21 (a) mostra a variação da taxa inicial de transferência de massa de cloreto de sódio em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e da concentração de sacarose na solução (%), válida para temperatura variando de 25 a 55 $^{\circ}\text{C}$, concentração de sacarose variando de 30 a 60 % e concentração de NaCl constante de 5 %. Nesta figura é possível observar que N_0^{sal} é maior em temperaturas mais elevadas de processo e que a concentração de sacarose influencia de forma negativa a taxa inicial de transferência de cloretos, ou seja, um aumento da concentração de sacarose na solução provoca uma diminuição de N_0^{sal} . Assim, N_0^{sal} é minimizado em concentrações de sacarose superiores a 45 % combinadas com temperaturas abaixo de 30 $^{\circ}\text{C}$. De acordo com Azoubel e Murr (2004), a sacarose propicia a formação de

uma camada de açúcar na superfície do alimento, que atua como uma barreira para a remoção de água e a incorporação de solutos.

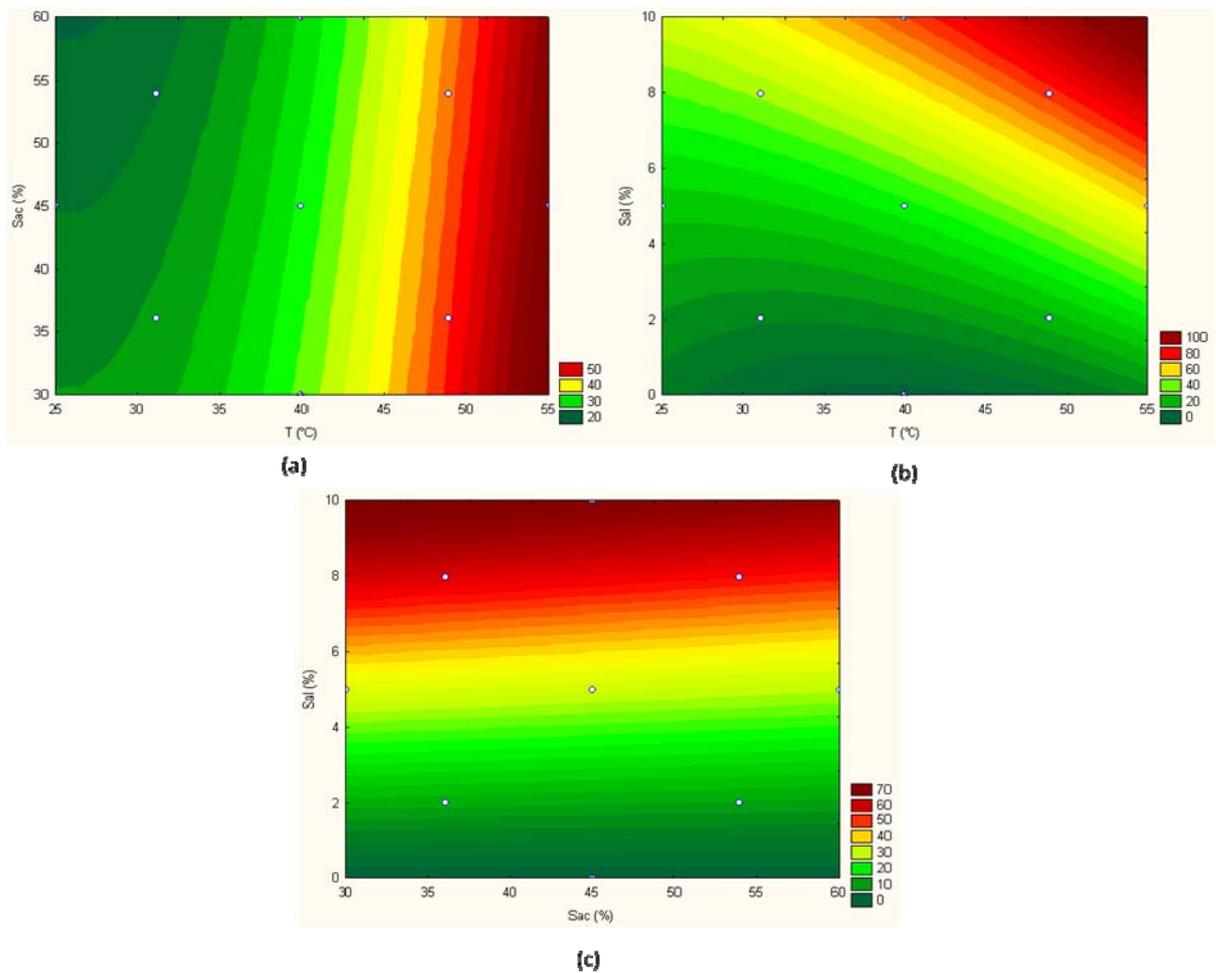


Figura 5.21 - Linhas de contorno para a taxa inicial de transferência de NaCl ($\times 10^4$) em função (a) da temperatura e concentração de sacarose, (b) da temperatura e concentração de NaCl e (c) da concentração de sacarose e da concentração de NaCl.

A Figura 5.21 (b) mostra a variação de N_0^{sal} em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e da concentração de sal na solução (%), válida para temperatura variando de 25 a 55 $^{\circ}\text{C}$, concentração de sal variando de 0 a 10 % e concentração de sacarose fixa em 45 %. Nesta figura é possível observar que N_0^{sal} atinge valores máximos em temperaturas elevadas e com soluções com maiores concentrações de sal. Azoubel e Murr (2004) modelaram a cinética de

transferência de massa durante a desidratação osmótica de tomates e verificaram que a máxima taxa inicial de transferência de NaCl foi obtida na maior concentração de NaCl estudada.

Na Figura 5.21 (c) é visualizada a superfície de contorno para as variáveis independentes concentração de sacarose (%) e concentração de sal na solução (%), mantendo-se a temperatura constante em 40 °C. Essa figura mostra que a concentração de sacarose pouco influencia na N_0^{sal} . A variável de resposta é maior para concentrações de sal acima de 6 % em toda a faixa de concentração de sacarose estudada.

Uma otimização foi realizada com a utilização do *software* Matlab® 5.3 para obtenção dos valores das variáveis independentes que minimizam N_0^{sal} . Para tanto, foi utilizado o modelo proposto para representar N_0^{sal} (Equação 5.8) e o Método de Programação Seqüencial Quadrático implementado na função *fmincon*. A mínima N_0^{sal} ocorre na temperatura de 38,55 °C combinada com concentração de 60 % de sacarose e 0 % de sal. O valor mínimo de D_{sac} obtido foi de $1,5893 \times 10^{-4}$ mg de NaCl por g de amostra s^{-1} .

5.4.2 Incorporação de Cloreto de Sódio

A Figura 5.22 mostra a variação da incorporação de sal adimensional (S_t/S_∞) em função do tempo de imersão. As curvas possuem uma linha de tendência da incorporação de NaCl aumentando exponencialmente com o tempo, o que está de acordo com a equação da Segunda Lei de Fick (Equação 4.2). Uma alta taxa de incorporação de NaCl é observada no início da desidratação seguida de taxas menores nos estágios finais do processo.

A incorporação de NaCl total ao final das 10 horas de processo (SC – mg de NaCl por g de amostra) está especificada na Tabela 5.26 para cada ensaio realizado. A incorporação de NaCl no tratamento 13 foi negativa porque esse tratamento foi realizado com uma solução binária de sacarose (sem NaCl na solução osmótica). Assim, ao invés de ocorrer a entrada de NaCl no fruto, o que ocorreu foi uma perda desse componente da fruta para a solução osmótica.

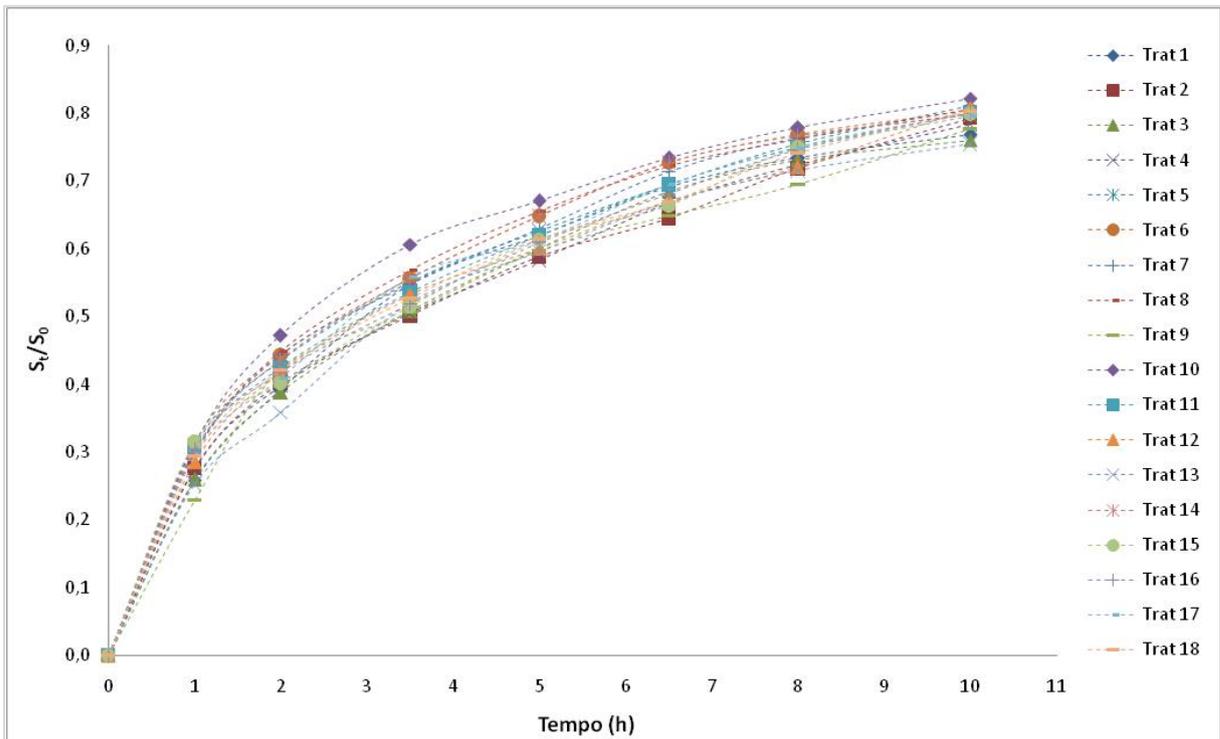


Figura 5.22 - Variação da incorporação de NaCl com o tempo de imersão.

Tabela 5.26 - Incorporação de NaCl após 10 horas de desidratação osmótica de banana.

Exp.	SC (mg NaCl/g amostra)	Exp.	SC (mg NaCl/g amostra)	Exp.	SC (mg NaCl/g amostra)
1	7,23	7	11,03	13	-2,10
2	40,61	8	51,58	14	50,83
3	6,30	9	17,89	15	25,31
4	35,49	10	41,56	16	24,63
5	12,55	11	26,70	17	23,30
6	54,58	12	25,95	18	24,25

A Tabela 5.27 apresenta a análise estatística realizada para avaliar a influência das três variáveis de estudo sobre a incorporação de cloreto de sódio. De acordo com esta tabela, apenas o efeito quadrático da variável C_{NaCl} e os efeitos da interação entre T e C_{sac} e entre C_{sac} e C_{NaCl} não foram significativos. As variáveis T e C_{NaCl} e a interação entre T e C_{NaCl} exercem efeito

positivo sobre a variável de resposta. Já a variável C_{Sac} exerce efeito negativo sobre SC , ou seja, o aumento da concentração de sacarose na solução provoca uma menor incorporação de NaCl para o fruto.

Tabela 5.27 - Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a incorporação de NaCl.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (3)	Significância da estatística (p)
Média	24,35195	0,418838	58,14168	0,000011*
T (L)	11,70434	0,454013	25,77974	0,000128*
T (Q)	3,98480	0,471749	8,44686	0,003483*
C_{Sac} (L)	-1,73352	0,454013	-3,81822	0,031611*
C_{Sac} (Q)	1,58401	0,471749	3,35774	0,043807*
C_{NaCl} (L)	34,29622	0,454013	75,54018	0,000005*
C_{NaCl} (Q)	0,19671	0,471749	0,41698	0,704731
T (L) x C_{Sac} (L)	0,38395	0,593198	0,64725	0,563581
T (L) x C_{NaCl} (L)	5,00337	0,593198	8,43458	0,003497*
C_{Sac} (L) x C_{NaCl} (L)	-1,41956	0,593198	-2,39306	0,096475

* significativo ($p < 0,05$) L – efeito linear Q – efeito quadrático

Ozdemir e colaboradores (2008) otimizaram a desidratação osmótica de pimentão verde picado com relação a temperatura (20-40 °C), tempo (15 - 600 min) e concentrações de sal (0 - 10g/100g) e sorbitol (0-10g/100g) através de metodologia superfície de resposta. Nesse estudo um ligeiro decréscimo na incorporação de sal foi observado com o aumento da concentração de sorbitol. Efeitos semelhantes entre açúcar e sal também foram observados por Collignan e Raoult-Wack (1994). Eles relataram que o açúcar pode dificultar a entrada de sal no tecido do bacalhau durante sua desidratação em soluções concentradas de açúcar e sal devido a formação de um gradiente de concentração em torno do tecido causada pela presença do sorbitol, o que dificulta a entrada de sal no produto.

A análise de variância (Tabela 5.28) reportou a significância da regressão a um nível de confiança de 95 %, mostrando que o modelo apresentou regressão significativa ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}). O coeficiente de correlação (R^2) obtido para o modelo foi de 0,9903, indicando que o modelo explicou 99,03 % da variação dos dados observados.

Tabela 5.28 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo reduzido para previsão da incorporação de NaCl.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F calculado	F tabelado
Regressão	4597,9225	6	766,3204	187,73	3,09
Resíduo	44,9028	11	4,0821		
Erro Puro	2,1113	3	0,7038		
Falta de Ajuste	42,7915	8	5,3489	0,13	
Total	4642,8253	17		R² = 0,9903	

O modelo codificado proposto para representar *SC* na desidratação osmótica de banana dentro dos limites de temperatura e composição da solução da solução, é representado pela seguinte equação:

$$SC = 24,4578 + 5,8522 \cdot x_1 + 1,9718 \cdot x_1^2 - 0,8668 \cdot x_2 + 0,7714 \cdot x_2^2 + 17,1481 \cdot x_3 + 2,5017 \cdot x_1 \cdot x_3 \quad (5.9)$$

A Figura 5.23 mostra o gráfico de valores preditos em função dos valores experimentais para *SC* dentro do limite de 95 % de confiança. O erro médio (calculado pela Equação 5.2) foi de 11,11 %. O tratamento 13 novamente apresentou um maior desvio com relação ao valor experimental. A exclusão desse tratamento reduz o valor do erro para 5,40 %. Outra vez a explicação para esse comportamento remete ao fato de o tratamento 13 ser realizado sem NaCl na solução osmótica, implicando em perda de NaCl do alimento para a solução osmótica ao invés de ocorrer incorporação desse componente no alimento.

A Figura 5.24 apresenta as linhas de contorno para incorporação de NaCl. A Figura 5.24 (a) mostra a variação de *SC* em função da temperatura (°C) e da concentração de sacarose na solução (%), válida para temperatura variando de 25 a 55 °C, concentração de açúcar variando de 30 a 60 % e concentração de NaCl fixa em 5 %. A região de mínimo central está dentro das faixas de concentração de sacarose (46 a 53 %) e temperatura (25 a 28 °C) estudadas. Contudo, para temperaturas abaixo de 40 °C, *SC* assume valores reduzidos, podendo-se trabalhar com um amplo intervalo de concentração de açúcar.

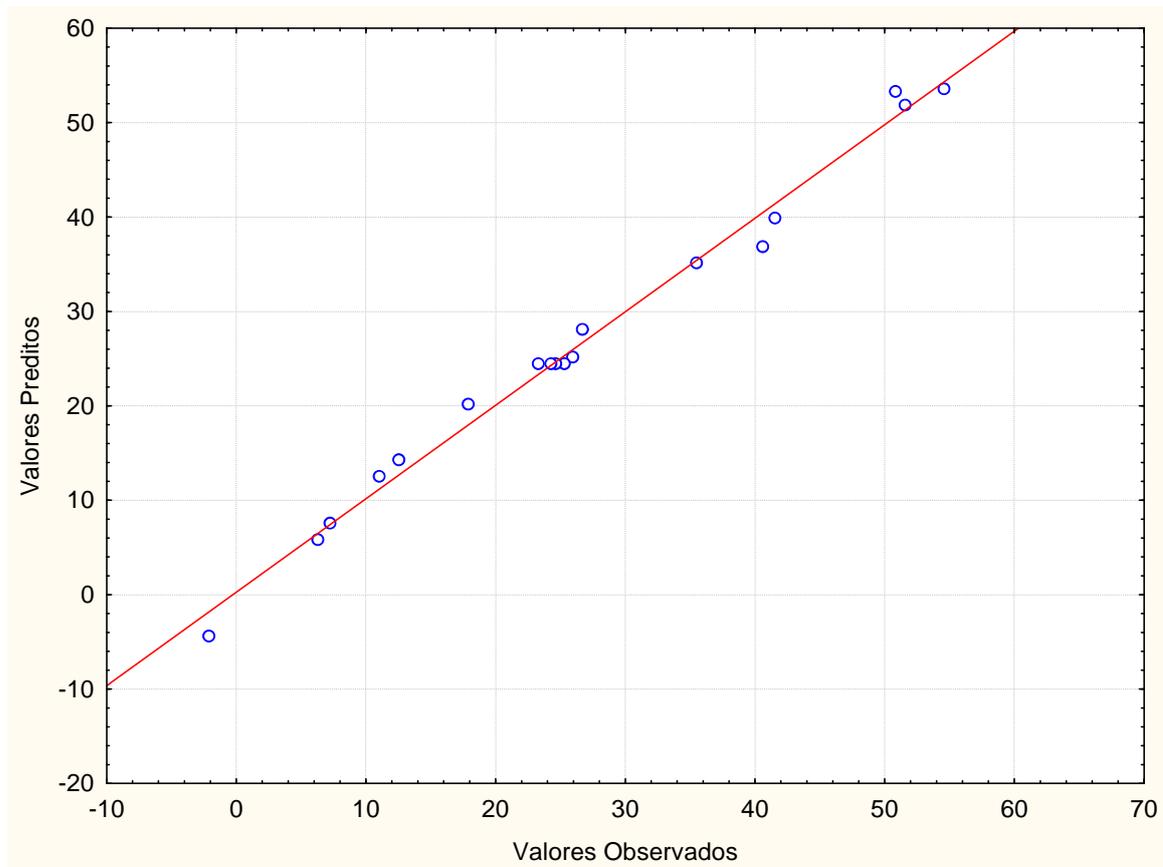


Figura 5.23 - Valores observados em função dos valores preditos para incorporação de NaCl.

A Figura 5.24 (b) mostra a variação SC função da temperatura ($^{\circ}C$) e da concentração de sal na solução (%), válida para temperatura variando de 25 a 55 $^{\circ}C$, concentração de sal variando de 0 a 10 % e concentração de sacarose fixa em 45 %. Através dessa curva de nível pode-se verificar que a SC é favorecida pela utilização de maiores temperaturas de processo e soluções com maiores concentrações de sal. Se o objetivo for obter uma mínima SC , a manutenção da temperatura abaixo de 40 $^{\circ}C$ e concentração salina abaixo de 8 % garantem essa condição.

A Figura 5.24 (c) a variação SC função da concentração de sacarose (%) e da concentração de sal na solução (%), válida para concentração de sacarose variando de 30 a 60 %, concentração de sal variando de 0 a 10 % e temperatura fixa em 40 $^{\circ}C$. Essa figura indica que a utilização de soluções com concentração salina inferiores a 5 % minimizam a SC .

É possível perceber também que a concentração de sacarose exerce pouca influência sobre SC, podendo ser utilizada toda a faixa de concentração avaliada nesse estudo.

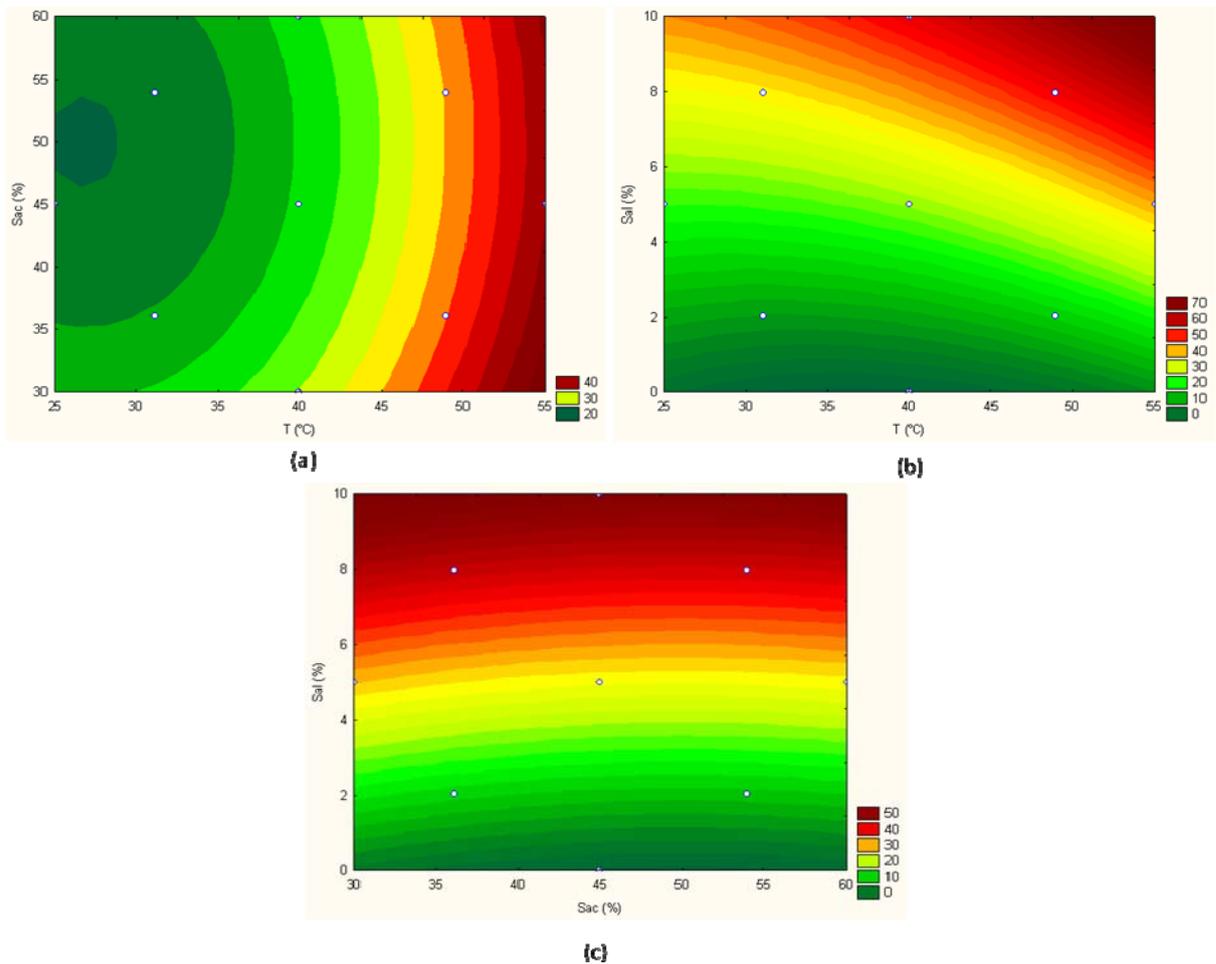


Figura 5.24 - Linhas de contorno para incorporação de NaCl em função (a) da temperatura e concentração de sacarose, (b) da temperatura e concentração de NaCl e (c) da concentração de sacarose e da concentração de NaCl.

Telis, Murari e Yamashita (2004) verificaram que a incorporação de NaCl, durante a desidratação de tomates, não foi influenciada pela concentração de sacarose do meio, somente pela concentração de NaCl. Sutar e Gupta (2007) observaram, durante a desidratação osmótica de cebolas em soluções de NaCl, que a incorporação de sólidos nas cebolas aumentou com o crescente aumento da concentração da solução osmótica (5-20 %) em

temperaturas constantes de processo. De acordo com o autor, isso era esperado porque o potencial osmótico tanto da água quanto dos sólidos aumenta com o aumento da concentração de sal na solução osmótica.

A otimização, realizada para obtenção dos valores das variáveis independentes que minimizam incorporação de NaCl, revelou que a mínima SC (1,5893 mg de NaCl por g de amostra) ocorre na temperatura de 36,3 °C combinada com concentração de 50 % de sacarose e 0 % de sal.

5.4.3 Difusividade Mássica Efetiva do NaCl

A partir dos valores de variação de incorporação de NaCl adimensional foram obtidos, via estimação de parâmetros, os correspondentes valores para o Número de Fourier (Fo) através da Equação 4.2. A Figura 5.25 apresenta o gráfico de Fo versus o tempo de imersão.

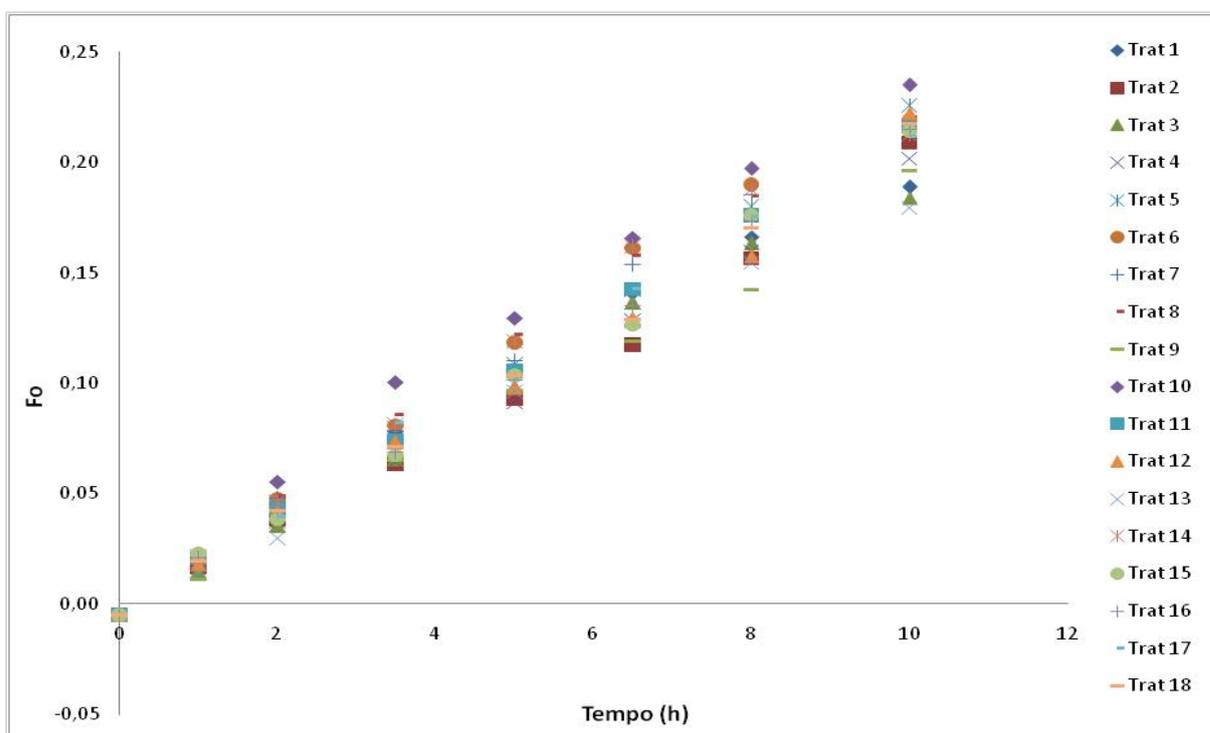


Figura 5.25 - Número de Fourier em função do tempo.

A difusividade mássica efetiva do NaCl (D_{NaCl}) foi calculada a partir do coeficiente angular das curvas do número de Fourier versus tempo de imersão, multiplicado pelo raio do cilindro ao quadrado ($Fo = D_{ew} \cdot t / r_0^2$). Os valores de D_{NaCl} para diferentes combinações de temperatura e concentração da solução osmótica são apresentados na Tabela 5.29. Os tratamentos apresentaram um bom ajuste à equação linear, apresentando coeficientes de regressão superiores a 0,98.

Tabela 5.29 - Difusividade mássica efetiva do NaCl durante a desidratação osmótica de banana.

Exp	Equação de Fourier			
	$a \times 10^6$	$b \times 10^3$	R^2	$D_{NaCl} \times 10^{10}(\text{m}^2 \text{s}^{-1})$
1	5,65	-0,81	0,988	4,58
2	5,72	-6,52	0,994	4,63
3	5,53	-3,05	0,991	4,48
4	5,70	-5,50	0,999	4,61
5	6,30	-2,33	0,999	5,10
6	6,41	0,50	0,993	5,19
7	6,24	-0,57	0,994	5,05
8	6,37	1,31	0,994	5,16
9	5,38	-3,71	0,993	4,36
10	6,70	3,99	0,992	5,42
11	6,14	-2,82	0,999	4,97
12	5,99	-5,06	0,992	4,85
13	5,34	-3,17	0,993	4,32
14	6,30	0,80	0,989	5,11
15	6,04	-4,96	0,995	4,89
16	6,06	-4,29	0,999	4,91
17	6,06	-2,07	0,997	4,91
18	6,04	-4,27	0,998	4,89

Os resultados obtidos para a difusividade mássica efetiva do NaCl na banana encontram-se na faixa de $4,32 - 5,42 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Esses valores são da mesma ordem de grandeza de resultados obtidos para outros produtos referenciados na literatura. Telis, Murari e Yamashita (2004) encontraram valores de D_{NaCl} na faixa de $4,50 - 7,11 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ durante a desidratação osmótica de tomates em soluções ternárias de NaCl (5 e 10 %) e sacarose (30 e 40 %) e temperatura de 30 °C.

A avaliação dos resultados da Tabela 5.29 mostra que o aumento da temperatura provoca um aumento da difusividade mássica efetiva do NaCl. A comparação dos resultados obtidos nos tratamentos 9, 10, 15 e 16, exemplifica essa tendência, visto que a difusividade efetiva do NaCl está aumentando de $4,36 \times 10^{-10}$ para $5,42 \times 10^{-10}$, quando a temperatura aumenta de 25 para 55 °C. Avaliando os resultados dos tratamentos 1 e 2, que foram realizados na mesma temperatura e com a mesma concentração de sacarose, verifica-se que a difusividade efetiva do NaCl aumenta com o aumento da concentração de NaCl. Esse comportamento se repete quando se compara os tratamentos 3 e 4, os tratamentos 5 e 6 e os tratamentos 7 e 8 e os tratamentos 13, 14 e 15. Comparando os tratamentos 1 e 3, que possuem igual concentração de NaCl e mesma temperatura de processo, verifica-se que há uma diminuição da difusividade com o aumento da concentração de sacarose no meio. Essa tendência se repete quando avalia-se os tratamentos 2 e 4, os tratamentos 5 e 7 e os tratamentos 6 e 8. Esses comportamentos são ratificados por uma análise estatística detalhada abaixo.

A Tabela 5.30 apresenta a avaliação estatística dos resultados obtidos para a difusividade mássica efetiva do cloreto de sódio. De acordo com esta tabela, os fatores lineares das variáveis T , C_{sac} e C_{NaCl} e o fator quadrático da variável C_{NaCl} são significativos. É possível verificar ainda que as variáveis T e C_{NaCl} exercem influência positiva e a variável C_{sac} exerce efeito negativo sobre D_{NaCl} . A temperatura possui maior coeficiente t e menor valor p , sendo a variável que mais afeta a D_{NaCl} .

A análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 5.31, mostrou que o modelo apresentou regressão significativa ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}) ao nível de 95 % de

confiança. O coeficiente de correlação (R^2) obtido para o modelo foi de 0,9205, indicando que o modelo explicou 92,05 % da variação dos dados observados.

Tabela 5.30 - Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a difusividade mássica efetiva do NaCl.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (3)	Significância da estatística (p)
Média	4,899190	0,005563	880,7231	0,000000*
T (L)	0,583127	0,006030	96,7066	0,000002*
T (Q)	0,001616	0,006265	0,2579	0,813131
C_{Sac} (L)	-0,060271	0,006030	-9,9954	0,002131*
C_{Sac} (Q)	0,014646	0,006265	2,3376	0,101441
C_{NaCl} (L)	0,248119	0,006030	41,1483	0,000032*
C_{NaCl} (Q)	-0,124437	0,006265	-19,8609	0,000279*
T (L) x C_{Sac} (L)	0,007396	0,007878	0,9388	0,417104
T (L) x C_{NaCl} (L)	0,000487	0,007878	0,0618	0,954597
C_{Sac} (L) x C_{NaCl} (L)	0,023103	0,007878	2,9325	0,060879

* significativo (p<0,05) L – efeito linear Q – efeito quadrático

Tabela 5.31 - Análise de variância da significância da regressão e da falta de ajuste do modelo reduzido para previsão difusividade mássica efetiva do NaCl.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F calculado	F tabelado
Regressão	1,4388	4	0,3597	37,59	3,18
Resíduo	0,1244	13	0,0096		
Erro Puro	0,0004	3	0,0001		
Falta de Ajuste	0,1240	10	0,0124	0,01	
Total	1,5631	17		R² = 0,9205	

Os modelo proposto para representar D_{NaCl} na desidratação osmótica de banana, dentro dos limites de temperatura e composição da solução da solução é representado pela seguinte equação:

$$D_{NaCl} \cdot 10^{10} = 4,9064 + 0,2915 \cdot x_1 - 0,03014 \cdot x_2 + 0,12406 \cdot x_3 - 0,06363 \cdot x_3^2$$

A Figura 5.26 mostra o gráfico de valores preditos pelo modelo em função dos valores experimentais para SC dentro do limite de 95 % de confiança. A linha contínua representa os valores teóricos de taxa inicial de transferência de massa e os pontos representam os valores experimentais. O erro médio foi de 1,31 %, mostrando um bom ajuste do modelo aos dados experimentais.

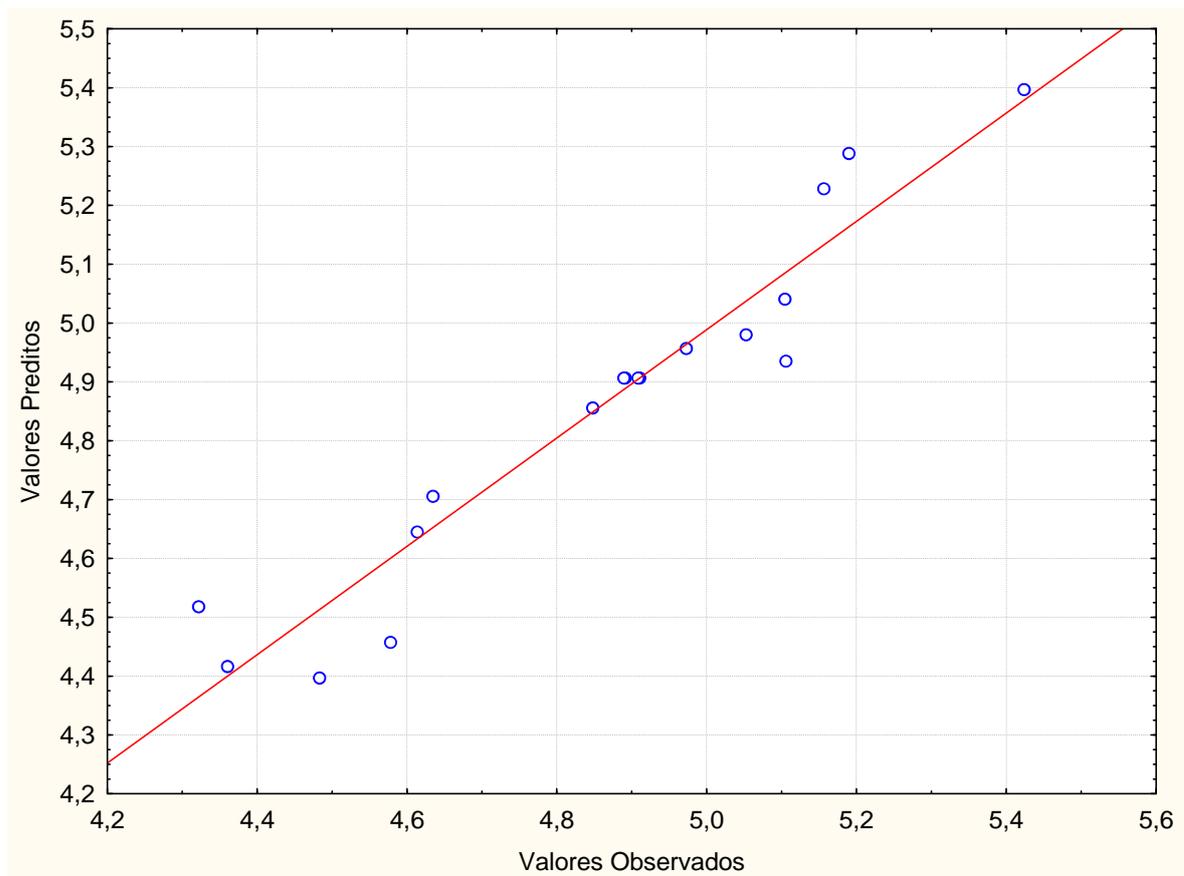


Figura 5.26 - Valores observados vs. valores preditos para difusividade mássica efetiva do NaCl ($\times 10^{10}$).

A Figura 5.27 apresenta as linhas de contorno para a difusividade mássica efetiva do NaCl ($\times 10^{10}$). A Figura 5.27 (a) mostra a variação da difusividade mássica efetiva do NaCl em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e da concentração de sacarose na solução (%), válida para temperatura variando de 25 a 55 $^{\circ}\text{C}$, concentração de sal variando de 30 a 60 % e concentração de NaCl fixa em 5 %. Nesta figura é possível observar que não há efeito

quadrático das variáveis independentes sobre a variável de resposta e que a maximização de D_{NaCl} depende da utilização de temperaturas mais elevadas de processo (acima de 45 °C).

Telis, Murari e Yamashita (2004) estudaram a desidratação osmótica de tomates e verificaram a difusividade mássica efetiva do NaCl diminuiu com o aumento da concentração de sacarose. Esses pesquisadores verificaram ainda que a difusividade mássica efetiva da sacarose aumentou com a diminuição na concentração de sal na solução osmótica, mostrando que na desidratação osmótica existe um caráter interativo entre sal/açúcar.

A variação da difusividade mássica efetiva do NaCl ($m^2 s^{-1}$) com a temperatura (°C) e com a concentração de sal da solução (%), mantendo-se fixa a concentração de sacarose em 45 %, é visualizada na Figura 5.27 (b). Nesta figura é possível observar que a influência do efeito quadrático da variável C_{NaCl} . A influência da temperatura sobre D_{NaCl} é mais forte do que a influência da concentração de sal. A difusividade mássica efetiva do NaCl é maior em temperaturas mais elevadas de processo (acima de 48 °C) e assume menores valores para temperaturas inferiores a 37 °C.

A Figura 5.27 (c) mostra as linhas de contorno para as variáveis independentes concentração de sacarose (%) e concentração de sal na solução (%), mantendo fixa a temperatura em 40 °C. Sendo as regiões vermelhas correspondentes à maior difusividade mássica efetiva, parece existir uma certa flexibilidade com relação às proporções que podem ser utilizadas (concentração de sacarose em toda a faixa de estudo e a concentração de sal superior a 4 %).

Assim, menores valores de D_{NaCl} são obtidos para concentrações de NaCl abaixo de 2 % e concentração de sacarose em toda a faixa de estudo e temperaturas abaixo de 37 °C. Essas condições garantem também uma baixa taxa inicial de transferência de NaCl (item 3.4.1) e ainda uma baixa incorporação de NaCl no fruto (item 3.4.2).

A otimização, realizada com o *software* Matlab® 5.3 para maximização da difusividade mássica efetiva do NaCl, encontrou valores que estão dentro das faixas de temperaturas e concentrações descritas acima. A mínima D_{NaCl} ($3,9768 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$) ocorre na temperatura de 25 °C combinada com concentração de 60 % de sacarose e 0 % de sal. Por

outro lado, a máxima D_{NaCl} ($5,5078 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) ocorre na temperatura de 55 °C combinada com concentração de 30 % de sacarose e 7,9 % de sal.

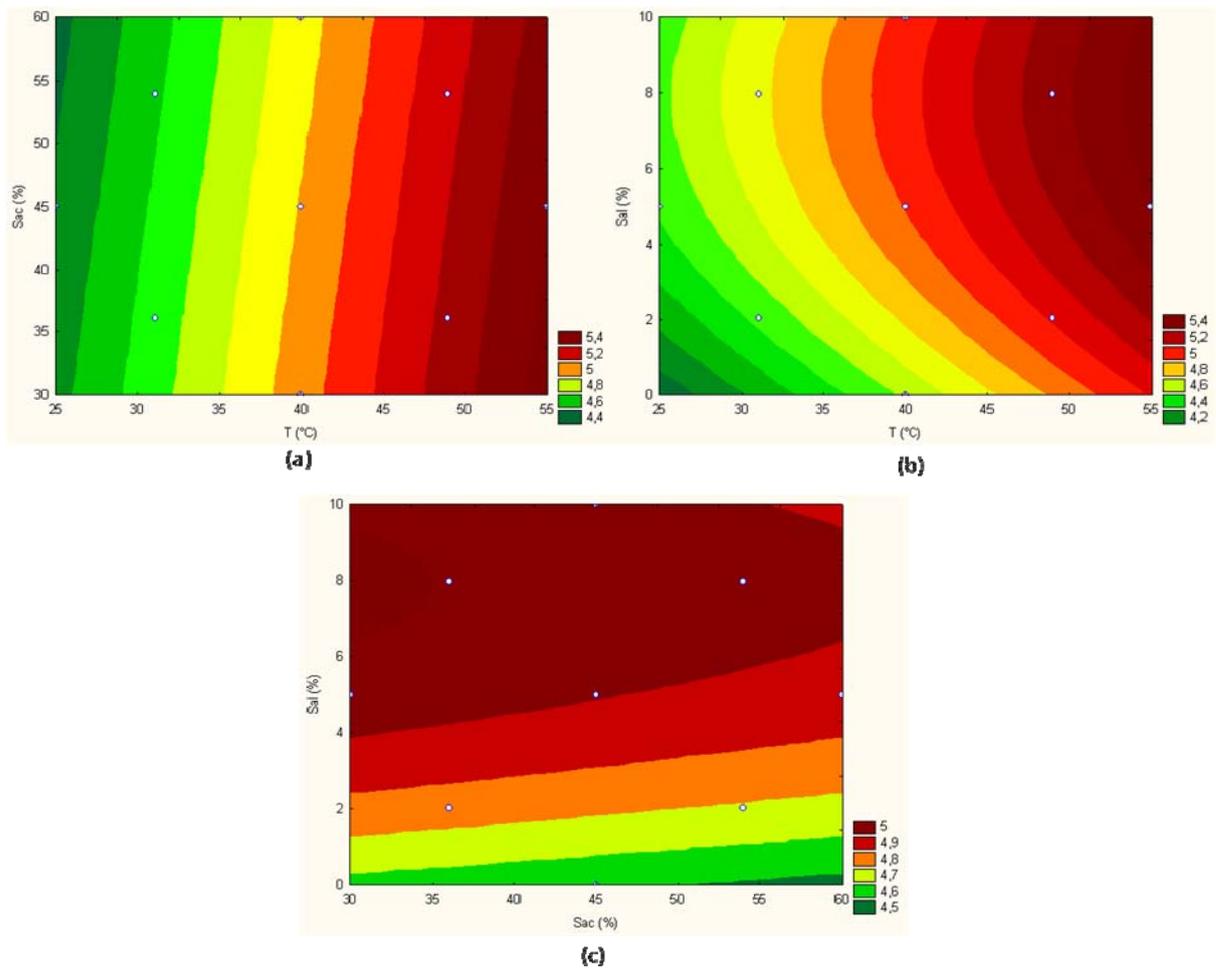


Figura 5.27 - Linhas de contorno para a difusividade mássica efetiva do NaCl (10^{10}) em função (a) da temperatura e concentração de sacarose, (b) da temperatura e concentração de NaCl e (c) em função da concentração de sacarose e da concentração de NaCl.

Apresentados os resultados referentes à difusão mássica do cloreto de sódio, passa-se agora a avaliação da eficiência do processo de desidratação osmótica.

5.5 Eficiência da desidratação

Durante a desidratação osmótica, é essencial que sejam alcançadas altas taxas de remoção de água; dependendo da aplicação do produto final, deseja-se também minimizar a incorporação de solutos. No caso da banana, se ela for utilizada para a produção de alimentos para bebê, é essencial que haja uma baixa incorporação de sais e açúcares, para a manutenção das características nutricionais e sensoriais da fruta *in natura*. Porém, se a banana for utilizada na fabricação de balas e geléias, a incorporação de açúcares é desejável, visto que esse componente será adicionado ao longo do processo de obtenção do produto. Assim, a escolha das melhores condições de processo para a desidratação osmótica depende da aplicação que será dada ao produto.

Na maioria dos casos, deseja-se promover a máxima perda de água e a mínima incorporação de solutos. Nestes casos, a razão de remoção de água e incorporação de solutos pode ser usada como uma medida da eficiência do processo. Em termos de difusividades, a razão entre a difusividade mássica efetiva da água e a difusividade mássica efetiva do soluto é utilizada como o índice de eficiência da desidratação.

A Tabela 5.32 mostra a eficiência do processo de desidratação osmótica da banana para todos os tratamentos realizados. Como neste estudo foi utilizada uma solução ternária de água/sacarose/NaCl, o índice de eficiência foi calculado através da razão entre a difusividade mássica efetiva da água e a soma das difusividades mássicas efetivas da sacarose e do NaCl.

O tratamento 9, realizado na menor temperatura estudada (25 °C) e com concentração de sacarose e de NaCl nos níveis centrais (45 % e 5 %, respectivamente) apresentou a maior eficiência de desidratação, com um índice de 0,60. O tratamento 10 realizado na maior temperatura estudada (55 °C) e com as mesmas concentrações de sacarose e NaCl que o tratamento 9, apresentou a menor eficiência de desidratação, com um índice de 0,55. Este resultado evidencia a grande influência da temperatura sobre a transferência de massa durante a desidratação osmótica da banana.

O tratamento 8 e 11 apresentaram o segundo melhor desempenho, com um índice de 0,59. O tratamento 8 foi realizado a 48°C, com concentração de sacarose de 54 % e

concentração de NaCl de 8 % e o tratamento 11 foi realizado a 40 °C, com concentração de sacarose de 30 % e concentração de NaCl de 5 %.

Tabela 5.32 - Eficiência do processo de desidratação osmótica de banana.

Exp	$D_{ew}/(D_{NaCl} + D_{sac})$	Exp	$D_{ew}/(D_{NaCl} + D_{sac})$
1	0,58	10	0,55
2	0,58	11	0,59
3	0,55	12	0,57
4	0,56	13	0,57
5	0,57	14	0,57
6	0,58	15	0,58
7	0,58	16	0,57
8	0,59	17	0,58
9	0,60	18	0,58

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

O presente trabalho apresentou um estudo sobre a transferência de massa durante a desidratação osmótica de banana *Prata* (*Musa sapientum*, *shum.*). O processo de desidratação osmótica foi otimizado com relação à temperatura (25 -55 °C), concentração de sacarose (30 - 60 % w/w) e concentração de NaCl (0 - 10 % w/w) através da metodologia de superfície de resposta. As taxas iniciais de transferência de água, de sacarose e de NaCl, a perda de água, as incorporações de sacarose e de NaCl e as difusividades mássicas efetivas da água, da sacarose e do NaCl foram as respostas de um planejamento composto central 2³. Os modelos desenvolvidos por todas as respostas apresentaram regressão significativa e falta de ajuste não significativa ($p \leq 0,05$).

O estudo da cinética de desidratação foi realizado através do emprego do modelo de Peleg (1988), que apresentou um bom desempenho na previsão das condições de equilíbrio e na modelagem da cinética da transferência de massa durante o tratamento osmótico de banana. Em todos os casos, o coeficiente de regressão foi superior a 0,98, indicando que o modelo previu satisfatoriamente o ponto de equilíbrio. As variáveis independentes (temperatura, concentração de sacarose e concentração de NaCl) influenciaram significativamente as taxas iniciais de transferência de massa. A taxa inicial de transferência de água é maximizada nos níveis máximos das variáveis estudadas. A taxa inicial de transferência de sacarose é influenciada pelos efeitos lineares e quadráticos das três variáveis de processo e também pela interações entre essas variáveis, sendo minimizada nos níveis mínimos de temperatura, concentração de sacarose e concentração de cloreto de sódio. Para a taxa inicial de transferência de cloreto de sódio, as variáveis significativas temperatura e concentração de cloreto de sódio exercem um efeito positivo e a variável concentração de sacarose exerce um efeito negativo sobre a variável de resposta. Ou seja, um aumento da

concentração de sacarose na solução provoca uma diminuição da taxa inicial de transferência de cloreto de sódio, que é mínima na temperatura de 38,55 °C combinada com concentração de 60 % de sacarose e 0 % de sal.

Misturas de NaCl/sacarose/água mostraram ser adequadas para o pré-tratamento osmótico de banana. A perda de água é favorecida pelo aumento da concentração de sal e de açúcar e pelo aumento da temperatura. A utilização de sal aumenta a taxa de perda de água, mas em concentrações elevadas aumenta o ganho de sólidos, podendo tornar os frutos demasiadamente salgados. A incorporação de sacarose é minimizada nos níveis mínimos das variáveis estudadas e a incorporação de NaCl é mínima na temperatura de 36,3 °C combinada com concentração de 50 % de sacarose e 0 % de sal.

O modelo de difusão cilíndrico baseado na solução da Segunda Lei de Difusão de Fick mostrou ser adequado para determinar a difusividade mássica efetiva da água e dos solutos em bananas. A difusividade mássica efetiva da água aumentou com o aumento da temperatura e da concentração de sal e sacarose da solução osmótica, existindo um caráter interativo entre a concentração de NaCl e a temperatura do processo. Os resultados obtidos para difusividade mássica efetiva da água encontram-se na faixa de $5,19 - 6,47 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. A utilização de soluções osmóticas ternárias (sacarose/NaCl/água) resultou em uma maior difusividade mássica efetiva da água na desidratação osmótica de banana, quando comparado com o emprego de soluções osmóticas binárias (sacarose/água).

Os resultados encontrados para difusividade mássica efetiva da sacarose estão na faixa de $4,27 - 6,01 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, sendo esta dependente da temperatura, da concentração de sacarose e da concentração de NaCl. A temperatura e a concentração de sacarose exercem efeito positivo sobre D_{sac} , enquanto a concentração NaCl exerce efeito negativo, ou seja, um aumento da concentração de NaCl provocou uma diminuição nos valores de D_{sac} .

Os resultados obtidos para a difusividade mássica efetiva do NaCl na banana encontram-se na faixa de $4,32 - 5,42 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. As três variáveis independentes estudadas influenciam significativamente D_{NaCl} . O aumento da concentração de sacarose no meio causa diminuição nos valores de D_{NaCl} .

Os tratamentos 11, 9 e 2 apresentaram as melhores combinações de resultados para a eficiência de desidratação em termos da difusividade do NaCl e para a eficiência de desidratação em termos da difusividade mássica efetiva da sacarose.

A partir desse trabalho, a perda de água, a incorporação de solutos e as difusividades mássicas efetivas da água e dos solutos poderão ser previstas com precisão a partir dos modelos propostos para qualquer tempo de imersão durante o processo de desidratação osmótica de bananas. Esses dados serão importantes para a otimização e o projeto de processos de desidratação osmótica.

Como sugestão para trabalhos futuros propõe-se o estudo de outros modelos para representar as variáveis de resposta, na tentativa de se obter um melhor ajuste aos dados experimentais e para uma comparação com os modelos desenvolvidos nesse trabalho.

Sugere-se também a utilização de diferentes açúcares (frutose, glicose, dextrose, maltose), pois o tipo de agente osmótico usado, sua massa molecular e seu comportamento iônico, afetam a cinética de remoção de água e de incorporação de solutos.

Sugere-se ainda avaliar o efeito da desidratação osmótica sobre a microestrutura e sobre as propriedades mecânicas e térmicas da banana a partir de análises de microscopia eletrônica de varredura e de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Propõe-se também o estudo da combinação do processo de desidratação osmótica outros processos de secagem, afim de se obter um produto com uma atividade de água reduzida o suficiente para promover extensão da vida-de-prateleira da banana.

Finalmente, propõe-se a realização de análise sensorial dos produtos obtidos nos diferentes tratamentos para avaliar o efeito da incorporação de açúcar e do sal sobre o sabor e aceitabilidade do produto final e também o estudo da aplicação da banana desidratada osmoticamente na fabricação de produtos indústria alimentícia.

Referências Bibliográficas

AGUIAR, A. M. L. **Avaliação do processo de concentração osmótica para obtenção de banana passa**. Campinas: Unicamp, 2006. Dissertação, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

ALVES, D. G.; BARBOSA, J. L. Jr.; ANTONIO, G. C.; MURR, F. E. X. Osmotic dehydration of acerola fruit (*Malpighia punicifolia* L.). **Journal of Food Engineering**, v.68, p.99–103, 2005.

ANDRADE, S.A.C.; NETO, B.B.; NÓBREGA, A.C.; AZOUBEL, P.M.; GUERRA, N.B. Evaluation of water and sucrose diffusion coefficients during osmotic dehydration of jenipapo (*Genipa americana* L.). **Journal of Food Engineering**, v.78, p.551-555, 2007.

AOAC (1990). Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of analysis: 930,04. Moisture Content in Plants, 1, p. 949.

AOAC (2002). Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of analysis: 932,12. Solids (Soluble) in Fruits and Fruit Products, p. 384.

AZOUBEL, P. M.; MURR, F. E. X. Mass transfer kinetics of osmotic dehydration of cherry tomato. **Journal of Food Engineering**, v.61, p.291–295, 2004.

AZUARA, E.; CORTES, R.; GARCIA, H. S.; BERISTAIN, C. I. Kinetic model for osmotic dehydration and its relationship with Fick's second law. **International Journal of Food Science and Technology**, v.27, p.239–242, 1992.

BOHUON, P.; COLLIGNAN, A.; RIOS, G. M.; RAOULT-WACK, A. L. Soaking process in ternary liquids: experimental study of mass transport under natural and forced convection. **Journal of Food Engineering**, v.37, p.451–469, 1998.

CENTRO DE QUALIDADE EM HORTICULTURA – CEAGESP. **Normas de Classificação da Banana**. Toda Fruta, 2007. Disponível em: <http://www.todafruta.com.br/>. Acesso em: 25 set. 2008.

CHENLO, F.; MOREIRA, R.; FERNÁNDEZ-HERRERO, C.; VÁSQUEZ, G. Experimental results and modeling of the osmotic dehydration kinetics of chestnut with glucose solutions. **Journal of Food Engineering**, v.74, p.324–334, 2006.

COLLIGNAN, A.; RAOULT-WACK, A. L. Dewatering and Salting of Cod by Immersion in Concentrated Sugar/Salt Solutions. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v.27, p.259-264, 1994.

CORZO, O.; BRACHO, N. [Application of Peleg model to study mass transfer during osmotic dehydration of sardine sheets](#). **Journal of Food Engineering**, v.75, p.535-541, 2006.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2.ed. Oxford: Clarendon, 1975.

- CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. 2. ed. rev. Campinas: Editora da UNICAMP, 2008.
- ECKERT, E. R. G.; DRAKE, M. **Analysis of heat and mass transfer**. New York: McGraw-Hill, 1972.
- ERDOĞDU, F.; ÜNAL, S. B.; EKIZ, H. I. Effect of temperature on phosphate diffusion in meats. **Journal of Food Engineering**, v.76, p.119–127, 2006.
- FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, S.; GASPARETO, O. C. P. OLIVEIRA, E. L.; Optimization of osmotic dehydration of bananas followed by air-drying. **Journal of Food Engineering**, v.77, p.188–193, 2006a.
- FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, S.; GASPARETO, O. C. P.; OLIVEIRA, E. L. Optimization of osmotic dehydration of papaya followed by air-drying. **Food Research International**, v.39, p.492–498, 2006b.
- FOX, J. B. Diffusion of chloride, nitrite and nitrate in beef and pork. **Journal of Food Science**, v.45, p.1740–5, 1980.
- GOMES, A. T.; CEREDA M. P.; VILPOUX, O. Desidratação Osmótica: uma tecnologia de baixo custo para o desenvolvimento da agricultura familiar. **Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional**, v. 3, n. 3, p. 212-226, 2007.
- GONÇALVES, J. S.; PEREZ, L. H. SOUZA, S.M. Perspectiva econômica da banana não é negra e futuro indica: siga a modernidade e toca inovação. Instituto de Economia Agrícola, 2005. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=3978>. Acesso em: 16 dez 2008.
- HAWKES, J.; FLINK, J. M. Osmotic concentration of fruit slices prior to freeze dehydration. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.2, p.265–284, 1978.
- INCROPERA, F. P.; DE WITT, D. P. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- İSPIR, A.; TOĞRUL, İ. T. Osmotic dehydration of apricot: Kinetics and the effect of process parameters. **Chemical Engineering Research and Design**, v.87, p. 166–180, 2009.
- JENA, S.; DAS, H. Modelling for moisture variation during osmo-concentration in apple and pineapple. **Journal of Food Engineering**, v.66, p.425-432, 2005.
- JESUS, S. C.; MATSUURA, F. C. U.; FOLEGATTI, M. I. S.; CARDOSO, R. L. Avaliação de banana-passa obtida de frutos de diferentes genótipos de bananeira. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.40, n.6, p.573-579, jun. 2005.

- KARATHANOS, V. T.; VILLALOBOS, G.; SARAVACOS, G. D. (1990). Comparison of two methods of estimation of effective moisture diffusivity from drying data. **Journal of Food Science**, v.55, p.218–231, 1990.
- KAYMAK-ERTEKIN, F.; SULTANOGLU, M. Modelling of mass transfer during osmotic dehydration of apples. **Journal of Food Engineering**, v.46, p.243-250, 2000.
- KHAN, M.A.M.; AHRNE, L.; OLIVEIRA, J.C.; OLIVEIRA, F.A.R. Prediction of water and soluble solids concentration during osmotic dehydration of mango. **Food and Bioproducts Processing**, v. 86, p.7-13, 2008.
- KHIN, M.M.; ZHOU, W.; PERERA, C.O. A study of the mass transfer in osmotic dehydration of coated potato cubes. **Journal of Food Engineering**, v.77, p.84-95, 2006.
- KHOYI, M. R.; HESARI, J. Osmotic dehydration kinetics of apricot using sucrose solution. **Journal of Food Engineering**, v.78, P.1355–1360, 2007.
- LAZARIDES, H. N.; GEKAS, V.; MAVROUDIS, N. Apparent mass diffusivities in fruit and vegetable tissues undergoing osmotic processing. **Journal of Food Engineering**, v.31, p.315–324, 1997.
- LAZARIDES, H. N.; KATSANIDIS, E.; NICKOLAIDIS, A. Mass transfer kinetics during osmotic preconcentration aiming at minimal solid uptake. **Journal of Food Engineering**, v.25, p.151–166, 1995.
- LIMA, M. B.; SILVA, S. O.; FERREIRA, C. F. **Banana: O produtor pergunta, a Embrapa responde**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2003. 182 p. (Coleção 500 perguntas, 500 respostas).
- LIMA, M. B.; BORGES, A. L.; LEDO, C. S.; ALMEIDA, C. O.; CARVALHO, J. E. B.; SILVA, S. O. **Banana: Pré-produção**. Brasília, DF: Agência de informação Embrapa, 2007. Disponível em:
http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia40/AG01/arvore/AG01_9_41020068054.html. Acesso em: 02 de maio de 2008.
- LOMBARD, G.E.; OLIVEIRA, J.C.; FITO, P.; ANDRE'S, A. Osmotic dehydration of pineapple as a pre-treatment for further drying. **Journal of Food Engineering**, v.85, p. 277–284, 2008.
- MAGEE, T. R. A.; MURPHY, W. R.; HASSABALLAH, A. A. Internal mass transfer during osmotic dehydration of apple slices in sugar solution. **Irish Journal of Food Science and Technology**, v.7, p.147–155, 1983.
- MANDALA, I. G.; ANAGNOSTAROS, E. F., & OIKONOMOU, C. K. Influence of osmotic dehydration conditions on apple air-drying kinetics and their quality characteristics. **Journal of Food Engineering**, v.69, p.307–316, 2005.

- MARCOTTE, M.; TOUPIN, C. J.; LE MAGUER, M. Mass transfer in cellular tissues. Part I: the mathematical model. **Journal of Food Engineering**, v.13, p.199-220, 1991.
- MATSUURA, F. A. U.; FOLEGATTI, I. S. **Banana: pós-colheita**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2001. 71 p. (Frutas do Brasil, 16).
- MAURO, M. A.; MENEGALLI, F. Evaluation of diffusion coefficients in osmotic concentration of banana (*Musa Cavendish* Lambert). **International Journal of Food Science and Technology**, v.30, p.199-213, 1995.
- MAVROUDIS, N. E.; GEKAS, V.; SJGHÖLM, I. Osmotic Dehydration of Apples - Effects of Agitation and Raw Material Characteristics. **Journal of Food Engineering**, v.35, p.191-209, 1998.
- MEDINA-VIVANCO, M.; SOBRAL, P. J. A.; HUBINGER, M. D. Osmotic dehydration of tilapia fillets in limited volume of ternary solutions. **Chemical Engineering Journal**, v.86, p.1-7, 2002.
- MEDINA, V. M.; MATSUURA, F. C. A. U. **Banana: Pós-colheita**. Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, 2004. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/recursos/Livro_Banana_Cap_12IDZU0HVG1W7.pdf. Acesso em: 13 de dezembro de 2008.
- MINISTÉRIO DA INTEGRAÇÃO NACIONAL - MI. Secretaria de Infra-Estrutura Hídrica – SIH. A Banana FrutiSéries 6 – Brasília: Agosto/2000. (FrutiSeries, 6). Disponível em: http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_1528.pdf. Acesso em: 16 dez 2008.
- NASCENTE, A. S.; COSTA, J. N. M.; COSTA, R. S. C. **Cultivo da Banana em Rondônia**. Embrapa Rondônia, dez 2005. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Banana/CultivodaBananaRO/index.htm>. Acesso em: 02 de maio de 2008.
- NETO, B.B., SCARMINIO, I.S. e BRUNS, R.E., **Planejamento e Otimização de Experimentos**, (2ª Ed.), Ed. Unicamp, 299 p., 1995.
- NIETO, A.; CASTRO, M. A.; ALZAMORA, S. M. Kinetics of moisture transfer during air drying of blanched and/or osmotically dehydrated mango. **Journal of Food Engineering**, v.50, p.175-185, 2001.
- OLIVEIRA, F. A. R.; SILVA, C. L. M. Freezing influences diffusion of reducing sugars in carrot cortex. **Journal of Food Science**, v.57, n.4, p.932-6, 1992.
- OZDEMIR, M.; OZEN, B. F.; DOCK, L. L.; FLOROS, J. D. Optimization of osmotic dehydration of diced green peppers by response surface methodology. **LWT - Food Science and Technology**, v.41, p.2044-2050, 2008.

PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P. R. Drying of pear d'Anjou with and without osmotic dehydration. **Journal of Food Engineering**, v.56, p.97–103, 2002.

PARK, K. J.; BIN, A. BROD, F. P. R.; PARK, T. H. K. B. [Osmotic dehydration kinetics of pear D'anjou \(Pyrus communis L.\)](#). **Journal of Food Engineering**, v.52, p. 293-298, 2002.

PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, v.53, n.4, p.1216–1219, 1988.

PEREIRA, F. A.; CARNEIRO, M. R.; ANDRADE, L. M. **Banana**. 3.ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. 110 p. (Coleção Plantar, 56).

PBMH. Normas de Classificação de Banana. São Paulo: Centro de Qualidade em Horticultura - CEAGESP, 2005 (Documentos SECQH, 29). Disponível em: http://www.abanorte.com.br/biblioteca-virtual/normas-de-classificacao-da-banana/at_download/Arquivo . Acesso em: 16 de dez. 2008.

RASTOGI, N. K.; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Kinetics of osmotic dehydration of coconut. **Journal of Food Process Engineering**, v.18, p.187–197, 1995.

RASTOGI, N. K.; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Water and Solute Diffusion Coefficients of Carrot as a Function of Temperature and Concentration during Osmotic Dehydration. **Journal of Food Engineering**, v.34, p.429-440, 1997.

RASTOGI, N. K.; RAGHAVARAO, K. S. M. S.; NIRANJAN, K. Mass Transfer during Osmotic Dehydration of Banana: Fickian Diffusion in Cylindrical Configuration. **Journal of Food Engineering**, v.31, p.423-432, 1997.

RASTOGI, N. K.; ANGERSBACH, A.; KNORR, D. Evaluation of mass transfer mechanisms during osmotic treatment of plant materials. **Journal of Food Science**, v.65, p.1016–1021, 2000.

RASTOGI, N. K.; RAGHAVARAO, K. S. M. S.; NIRANJAN, K.; KNORR, D. Recent developments in osmotic dehydration: methods to enhance mass transfer. **Trends in Food Science and Technology**, v.13, n.2, p.48–59, 2002.

RASTOGI, N. K.; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple: considering Fickian diffusion in cubical configuration. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.**, v.37, p.43–47, 2004.

RODRIGUES, S.; FERNANDES, F. A. N. Dehydration of melons in a ternary system followed by air-drying. **Journal of Food Engineering**, v.80, p.678-687, 2007.

SABLANI, S. S.; RAHMAN, M. S. Effect of syrup concentration, temperature and sample geometry on equilibrium distribution dehydration of mango. **Food Research International**, v.36, p.65–71, 2003.

- SACCHETTI, G.; GIANOTTI, A.; DALLA ROSA, M. Sucrose-salt combined effects on mass transfer kinetics and product acceptability. Study on apple osmotic treatments. **Journal of Food Engineering**, v.49, p.163-173, 2001.
- SALVATORI, D.; ANDRÉS, A.; CHIRALT, A.; FITO, P. Osmotic dehydration progression in apple tissue I: spatial distribution of solutes and moisture content. **Journal of Food Engineering**, v.42, p.125-132, 1999.
- SCHWARTZBERG, H. G.; CHAO, R. Y. Solute diffusivities in leaching processes. **Food Technology**, v.36: p.73-86, 1982.
- SERENO, A. M.; MOREIRA, R.; MARTINEZ, E. Mass transfer coefficients during osmotic dehydration of apple single and combined aqueous solution of sugar and salts. **Journal of Food Engineering**, v.47, p.43-49, 2001.
- SILVA, F. D.; MATA, M. E. C.; DUARTE, M. E. M.; SOUZA J. A.; SILVA, Y. C. Desidratação osmótica de banana da terra (*musa sapientum*): aplicação de modelos matemáticos. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Especial, n.1, p.69-76, 2003.
- SINGH, B.; KUMAR, A.; GUPTA, A.K. Study of mass transfer kinetics and effective diffusivity during osmotic dehydration of carrot cubes. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.471-480, 2007.
- SMITH, P.G. **Introduction to food process engineering**. Nova York: Kluwer Academic, 2003.
- SOUZA, P. H. M.; MAIA, G. A.; SOUZA FILHO, M. M.; FIGUEIREDO, R. W.; NASSU, R. T.; SOUZA, N. M. A. Influência da concentração e da proporção fruto: xarope na desidratação osmótica de bananas processadas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.23, p. 126-130, 2003.
- SPIAZZI, E.; MASCHERONI, R. Mass transfer model for osmotic dehydration of fruits and vegetables. I. Development of the simulation model. **Journal of Food Engineering**, v.34, p.387-410, 1997.
- SUTAR, P.P.; GUPTA, D.K. Mathematical modeling of mass transfer in osmotic dehydration of onion slices. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.90-97, 2007.
- TELIS, V.R.N.; MURARI, R.C.B.D.L; YAMASHITA, F. Diffusion coefficients during osmotic dehydration of tomatoes in ternary solutions. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p.253-259, 2004.
- TOUPIN, C. J.; LE MAGUER, M. Osmotically-induced mass transfer in plant storage tissues: a mathematical model. Part II. **Journal of Food Engineering**, v.10, n.1, p.97 -121, 1989.

ULLOA, J.A.; GUATEMALA, G.M.; ARRIOLA, E.; ESCALONA, H.B.; DÍAZ, L. Estimation of the diffusivities of sodium chloride, potassium sorbate and sodium bisulphite in mango slices processed by hurdle technology. **Journal of Food Engineering**, v.91, p.211–216, 2009.

VALENTE, P. P. S. S. **Desidratação osmótica e secagem de Abacaxi (*ananás comosus* (L.) Merrill), variedade Pérola**. Campinas: Unicamp, 2007. Dissertação, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

VARZAKAS, T.H.; LEACH, G.C.; ISRAILIDES, C.J.; ARAPOGLOU, D. Theoretical and experimental approaches towards the determination of solute effective diffusivities in foods. **Enzyme and Microbial Technology**, v.37, p.29-41, 2005.

VILARINHOS, A. D.; LIMA, M. B. **Banana: Pós-produção**. Agência de informação Embrapa, 2007. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia40/AG01/arvore/AG01_11_41020068054.htm
1. Acesso em: 02 maio de 2008.

VILAS-BOAS, E. V. B.; ALVES, R. E.; FIGUEIRAS, H. A. C.; MENEZES, J. B. **Banana: pós-colheita**, v.16. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2001. p.15-19.

VILLACÍS, M. F.; RASTOGI, V. M.; BALASUBRAMANIAM, V. M.; Effect of high pressure on moisture and NaCl diffusion into turkey breast. **Food Science and Technology**, v.415, p.836-844, 2008.

YAO, Z.; LE MAGUER, M. Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration processes. Part I: Conceptual and Mathematical models. **Journal of Food Engineering**, v.29, p.349–360, 1996.

Apêndice A

Curva Padrão para Conversão de Condutividade Elétrica em Concentração de Cloretos

A Figura A.1 mostra a curva padrão para conversão de condutividade elétrica (mS cm^{-1}) em concentração de cloretos (mg mL^{-1}), construída a partir de soluções de cloreto de sódio com concentrações conhecidas.

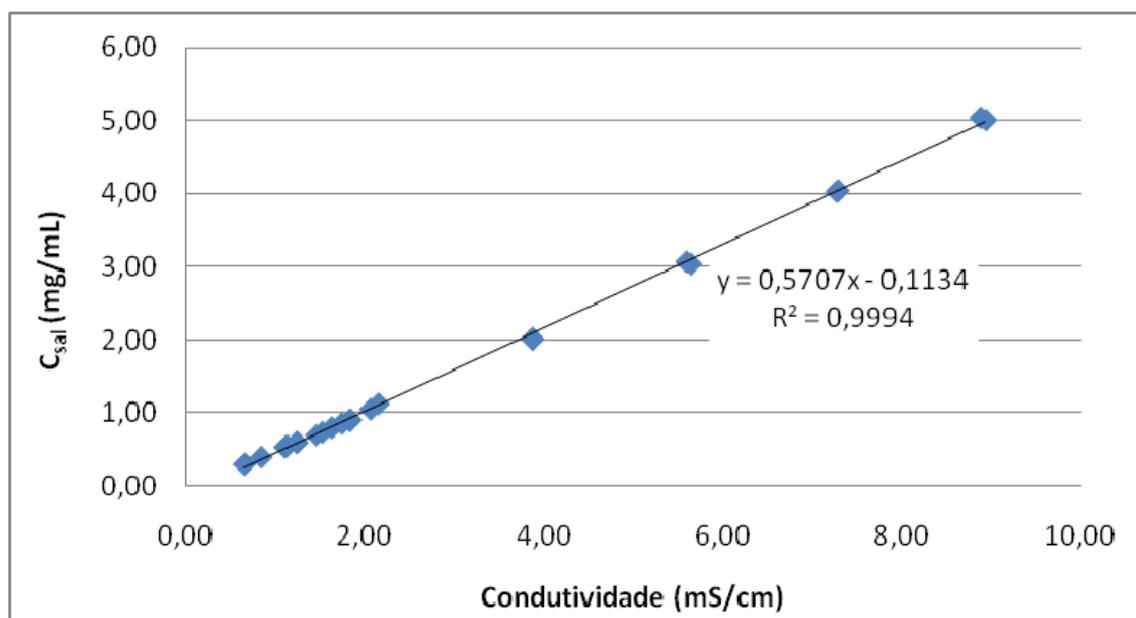


Figura A.1 – Curva para conversão de condutividade elétrica em concentração de cloretos.

Apêndice B

Dados complementares – Teor de Umidade

A seguir, são apresentados os resultados experimentais do teor de umidade (g água por g de sólidos secos) das amostras tratadas osmoticamente nos diferentes tempos de imersão para cada tratamento do planejamento fatorial. As análises de conteúdo de umidade foram realizadas em triplicatas para cada tempo de imersão.

Tabela B.1 – Teor de umidade das amostras dos tratamentos 1, 2 e 3.

t (h)	Tratamento 1		Tratamento 2		Tratamento 3	
	Média (b.s.)	Desvio Padrão	Média (b.s.)	Desvio Padrão	Média (b.s.)	Desvio Padrão
0	2,462	± 0,022	2,180	± 0,016	2,410	± 0,033
1	2,058	± 0,047	1,776	± 0,014	1,848	± 0,052
2	1,897	± 0,030	1,677	± 0,061	1,716	± 0,032
3,5	1,746	± 0,011	1,502	± 0,033	1,553	± 0,039
5	1,630	± 0,008	1,411	± 0,063	1,391	± 0,046
6,5	1,552	± 0,021	1,301	± 0,035	1,290	± 0,016
8	1,499	± 0,010	1,257	± 0,036	1,201	± 0,005
10	1,426	± 0,011	1,224	± 0,011	1,093	± 0,012

Tabela B.2 – Teor de umidade das amostras dos tratamentos 4, 5 e 6.

t (h)	Tratamento 4		Tratamento 5		Tratamento 6	
	Média (b.s.)	Desvio Padrão	Média (b.s.)	Desvio Padrão	Média (b.s.)	Desvio Padrão
0	2,392	± 0,033	2,247	± 0,004	2,247	± 0,004
1	1,796	± 0,052	1,748	± 0,049	1,543	± 0,025
2	1,497	± 0,032	1,585	± 0,002	1,381	± 0,017
3,5	1,268	± 0,039	1,471	± 0,004	1,253	± 0,002
5	1,102	± 0,046	1,376	± 0,023	1,055	± 0,017
6,5	1,022	± 0,016	1,262	± 0,023	0,979	± 0,003
8	0,924	± 0,005	1,226	± 0,008	0,900	± 0,003
10	0,832	± 0,012	1,180	± 0,020	0,840	± 0,004

Tabela B.3 – Teor de umidade das amostras dos tratamentos 7, 8 e 9.

t (h)	Tratamento 7		Tratamento 8		Tratamento 9	
	Média (b.s.)	Desvio Padrão	Média (b.s.)	Desvio Padrão	Média (b.s.)	Desvio Padrão
0	2,097	± 0,075	2,283	± 0,043	2,199	± 0,016
1	1,506	± 0,004	1,438	± 0,011	1,790	± 0,005
2	1,260	± 0,007	1,252	± 0,012	1,574	± 0,042
3,5	1,099	± 0,003	1,035	± 0,020	1,453	± 0,027
5	1,018	± 0,033	0,863	± 0,029	1,340	± 0,017
6,5	0,951	± 0,010	0,745	± 0,001	1,241	± 0,006
8	0,861	± 0,023	0,675	± 0,006	1,168	± 0,004
10	0,763	± 0,006	0,595	± 0,003	1,105	± 0,014

Tabela B.4 – Teor de umidade das amostras dos tratamentos 10, 11 e 12.

t (h)	Tratamento 10		Tratamento 11		Tratamento 12	
	Média (b.s.)	Desvio Padrão	Média (b.s.)	Desvio Padrão	Média (b.s.)	Desvio Padrão
0	2,201	± 0,042	2,228	± 0,002	2,152	± 0,027
1	1,514	± 0,078	1,842	± 0,037	1,492	± 0,028
2	1,307	± 0,010	1,592	± 0,008	1,281	± 0,030
3,5	1,147	± 0,028	1,512	± 0,034	1,106	± 0,006
5	1,010	± 0,018	1,477	± 0,005	0,973	± 0,017
6,5	0,889	± 0,015	1,367	± 0,028	0,868	± 0,011
8	0,833	± 0,007	1,336	± 0,047	0,782	± 0,016
10	0,750	± 0,008	1,255	± 0,000	0,702	± 0,005

Tabela B.5 – Teor de umidade das amostras dos tratamentos 13, 14 e 15.

t (h)	Tratamento 13		Tratamento 14		Tratamento 15	
	Média (b.s.)	Desvio Padrão	Média (b.s.)	Desvio Padrão	Média (b.s.)	Desvio Padrão
0	2,353	± 0,037	2,062	± 0,055	2,246	± 0,009
1	1,897	± 0,013	1,473	± 0,015	1,713	± 0,027
2	1,732	± 0,014	1,235	± 0,050	1,495	± 0,036
3,5	1,580	± 0,013	1,056	± 0,003	1,307	± 0,019
5	1,509	± 0,057	0,942	± 0,013	1,173	± 0,008
6,5	1,429	± 0,003	0,873	± 0,006	1,141	± 0,005
8	1,348	± 0,027	0,777	± 0,003	1,081	± 0,017
10	1,267	± 0,006	0,721	± 0,017	0,998	± 0,010

Tabela B.6 – Teor de umidade das amostras do tratamento 16, 17 e 18.

t (h)	Tratamento 16		Tratamento 17		Tratamento 18	
	Média (b.s.)	Desvio Padrão	Média (b.s.)	Desvio Padrão	Média (b.s.)	Desvio Padrão
0	2,167	± 0,011	2,268	± 0,059	2,298	± 0,013
1	1,613	± 0,049	1,648	± 0,064	1,676	± 0,018
2	1,485	± 0,003	1,433	± 0,001	1,556	± 0,013
3,5	1,337	± 0,016	1,281	± 0,030	1,357	± 0,064
5	1,183	± 0,024	1,130	± 0,022	1,218	± 0,000
6,5	1,086	± 0,034	1,037	± 0,011	1,098	± 0,005
8	1,072	± 0,004	0,964	± 0,014	1,075	± 0,004
10	0,997	± 0,012	0,903	± 0,003	1,003	± 0,018

Apêndice C

Dados complementares – Teor de Sacarose

A seguir, são apresentados os resultados experimentais de teor de sacarose das amostras tratadas osmoticamente nos diferentes tempos de imersão. Análises foram realizadas em duplicatas para cada tempo de imersão.

Tabela C.1 – Teor de sacarose (g de sacarose por g de amostra) das amostras dos tratamentos 1, 2 e 3.

t (h)	Tratamento 1		Tratamento 2		Tratamento 3	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Media	Desvio Padrão
0	3,132	± 0,129	4,648	± 0,266	3,384	± 0,002
1	4,543	± 0,061	6,409	± 0,363	5,343	± 0,015
2	5,255	± 0,197	7,433	± 0,079	6,045	± 0,017
3,5	5,983	± 0,031	8,121	± 0,024	6,878	± 0,025
5	6,392	± 0,273	8,607	± 0,119	7,438	± 0,031
6,5	6,623	± 0,008	9,037	± 0,056	7,945	± 0,035
8	6,985	± 0,088	9,608	± 0,173	8,111	± 0,014
10	7,377	± 0,040	10,081	± 0,010	8,377	± 0,030

Tabela C.2 – Teor de sacarose (g de sacarose por g de amostra) das amostras dos tratamentos 4, 5 e 6.

t (h)	Tratamento 4		Tratamento 5		Tratamento 6	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Media	Desvio Padrão
0	4,297	± 0,168	5,402	± 0,001	4,378	± 0,069
1	6,461	± 0,048	7,427	± 0,037	6,431	± 0,035
2	7,665	± 0,060	8,335	± 0,031	7,502	± 0,017
3,5	8,449	± 0,064	8,907	± 0,054	8,346	± 0,014
5	9,086	± 0,034	9,287	± 0,253	8,712	± 0,013
6,5	9,581	± 0,062	9,632	± 0,098	9,081	± 0,122
8	9,988	± 0,073	9,918	± 0,069	9,326	± 0,018
10	10,267	± 0,023	10,374	± 0,021	9,594	± 0,002

Tabela C.3 – Teor de sacarose (g de sacarose por g de amostra) das amostras dos tratamentos 7, 8 e 9.

t (h)	Tratamento 7		Tratamento 8		Tratamento 9	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Media	Desvio Padrão
0	5,045	± 0,018	4,156	± 0,058	4,473	± 0,084
1	7,342	± 0,055	7,339	± 0,042	5,998	± 0,045
2	8,491	± 0,002	8,741	± 0,023	6,727	± 0,029
3,5	9,265	± 0,062	9,812	± 0,060	7,263	± 0,038
5	9,751	± 0,091	10,505	± 0,001	7,791	± 0,002
6,5	10,137	± 0,046	11,082	± 0,087	8,337	± 0,173
8	10,362	± 0,060	11,346	± 0,075	8,549	± 0,027
10	10,631	± 0,005	11,823	± 0,148	9,136	± 0,044

Tabela C.4 – Teor de sacarose (g de sacarose por g de amostra) das amostras dos tratamentos 10, 11 e 12.

t (h)	Tratamento 10		Tratamento 11		Tratamento 12	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Media	Desvio Padrão
0	7,147	± 0,003	4,367	± 0,019	5,007	± 0,085
1	10,442	± 0,200	5,998	± 0,038	7,900	± 0,001
2	11,939	± 0,098	6,808	± 0,095	9,175	± 0,007
3,5	12,856	± 0,065	7,411	± 0,009	10,342	± 0,079
5	13,691	± 0,636	7,735	± 0,075	10,806	± 0,298
6,5	14,183	± 0,288	8,164	± 0,180	11,427	± 0,243
8	14,625	± 0,356	8,459	± 0,067	11,679	± 0,178
10	14,843	± 0,056	8,699	± 0,045	12,014	± 0,727

Tabela C.5 – Teor de sacarose (g de sacarose por g de amostra) das amostras dos tratamentos 13, 14 e 15.

t (h)	Tratamento 13		Tratamento 14		Tratamento 15	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Media	Desvio Padrão
0	4,013	± 0,009	4,812	± 0,053	0,090	± 0,002
1	6,146	± 0,100	7,064	± 0,023	0,144	± 0,008
2	7,282	± 0,043	8,178	± 0,463	0,166	± 0,001
3,5	8,007	± 0,072	9,095	± 0,008	0,181	± 0,000
5	8,397	± 0,085	9,598	± 0,063	0,194	± 0,001
6,5	8,689	± 0,802	10,021	± 0,102	0,202	± 0,007
8	9,061	± 0,276	10,322	± 0,050	0,212	± 0,002
10	9,548	± 0,048	10,533	± 0,055	0,219	± 0,004

Tabela C.6 – Teor de sacarose (g de sacarose por g de amostra) das amostras do tratamento 16, 17 e 18.

t (h)	Tratamento 16		Tratamento 17		Tratamento 18	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Media	Desvio Padrão
0	0,093	± 0,001	0,092	± 0,000	0,092	± 0,000
1	0,143	± 0,001	0,144	± 0,001	0,142	± 0,005
2	0,165	± 0,001	0,166	± 0,002	0,167	± 0,001
3,5	0,185	± 0,001	0,184	± ,001	0,183	± 0,000
5	0,194	± 0,002	0,195	± 0,000	0,196	± 0,003
6,5	0,202	± 0,002	0,205	± 0,001	0,205	± 0,010
8	0,211	± 0,000	0,213	± 0,005	0,212	± 0,000
10	0,217	± 0,001	0,218	± 0,001	0,217	± 0,001

Apêndice D

Dados complementares – Determinação de cloretos

A seguir, são apresentados os dados experimentais de teor de cloretos das amostras tratadas osmoticamente nos diferentes tempos de imersão. Análises realizadas em duplicatas para cada tempo de imersão.

Tabela D.1 – Teor de cloretos (mg de NaCl por g de amostra) das amostras dos tratamentos 1, 2 e 3.

t (h)	Tratamento 1		Tratamento 2		Tratamento 3	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
0	6.44	± 0.25	7.38	± 0.04	4.74	± 0.00
1	8.87	± 0.01	21.49	± 0.66	6.89	± 0.07
2	10.13	± 0.02	27.98	± 0.32	7.95	± 0.01
3,5	11.59	± 0.15	33.06	± 0.52	8.94	± 0.01
5	12.28	± 0.14	37.53	± 0.14	9.72	± 0.01
6,5	12.96	± 0.16	40.43	± 0.60	10.40	± 0.10
8	13.36	± 0.17	44.21	± 0.13	10.79	± 0.08
10	13.67	± 0.03	48.00	± 0.21	11.04	± 0.02

Tabela D.2 – Teor de cloretos (mg de NaCl por g de amostra) das amostras dos tratamentos 4, 5 e 6.

t (h)	Tratamento 4		Tratamento 5		Tratamento 6	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
0	6.62	± 0.32	6.32	± 0.02	6.94	± 0.04
1	19.17	± 0.05	11.10	± 0.01	28.24	± 0.02
2	24.61	± 0.19	13.04	± 0.07	36.96	± 0.57
3,5	29.47	± 0.34	14.83	± 0.85	44.60	± 0.32
5	33.02	± 0.05	15.99	± 0.88	50.88	± 0.61
6,5	36.84	± 0.18	17.04	± 0.09	56.24	± 0.67
8	39.38	± 0.59	17.98	± 0.04	59.11	± 0.51
10	42.11	± 0.27	18.86	± 0.33	61.52	± 0.62

Tabela D.3 – Teor de cloretos (mg de NaCl por g de amostra) das amostras dos tratamentos 7, 8 e 9.

t (h)	Tratamento 7		Tratamento 8		Tratamento 9	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
0	5.78	± 0.66	7.83	± 0.11	7.56	± 0.05
1	9.88	± 0.06	26.98	± 0.01	12.81	± 0.02
2	11.91	± 0.11	36.47	± 1.86	17.23	± 0.51
3,5	13.35	± 0.13	44.19	± 0.05	19.23	± 1.15
5	14.48	± 0.29	49.72	± 0.12	21.31	± 0.16
6,5	15.64	± 0.16	53.95	± 0.05	22.49	± 0.57
8	16.32	± 0.34	56.53	± 0.89	23.53	± 0.02
10	16.82	± 0.38	59.41	± 0.02	25.45	± 0.17

Tabela D.4 – Teor de cloretos (mg de NaCl por g de amostra) das amostras dos tratamentos 10, 11 e 12.

t (h)	Tratamento 10		Tratamento 11		Tratamento 12	
	Média	D P	Média	DP	Média	DP
0	4.15	± 0.16	5.75	± 0.50	6.40	± 0.00
1	19.97	± 0.15	15.83	± 0.05	15.54	± 0.08
2	28.01	± 0.02	19.86	± 0.15	19.80	± 0.01
3,5	34.81	± 0.33	23.56	± 0.07	23.49	± 0.09
5	38.02	± 1.92	26.37	± 0.06	25.67	± 0.02
6,5	41.23	± 1.38	28.89	± 0.27	27.91	± 0.64
8	43.50	± 1.92	30.71	± 0.10	29.53	± 0.53
10	45.71	± 0.19	32.45	± 0.07	32.35	± 0.23

Tabela D.5 – Teor de cloretos (mg de NaCl por g de amostra) das amostras dos tratamentos 13, 14 e 15.

t (h)	Tratamento 13		Tratamento 14		Tratamento 15	
	Média	D P	Média	DP	Média	DP
0	5.79	± 0.11	7.60	± 0.10	6.38	± 0.10
1	5.09	± 0.32	26.92	± 0.11	16.35	± 0.16
2	4.79	± 0.11	35.44	± 0.24	19.09	± 0.10
3,5	4.34	± 0.04	43.03	± 0.18	22.66	± 0.15
5	4.13	± 0.00	48.93	± 0.76	25.80	± 0.04
6,5	3.93	± 0.42	53.99	± 0.92	27.41	± 0.46
8	3.80	± 0.18	56.44	± 0.57	30.11	± 0.13
10	3.69	± 0.08	58.43	± 0.40	31.69	± 0.04

Tabela D.6 – Teor de cloretos (mg de NaCl por g de amostra) das amostras dos tratamentos 16, 17 e 18.

t (h)	Tratamento 16		Tratamento 17		Tratamento 18	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
0	6.67	± 0.01	6.36	± 0.46	6.30	± 0.89
1	16.06	± 0.05	15.01	± 0.16	15.16	± 0.05
2	19.50	± 0.08	18.32	± 0.25	19.00	± 0.53
3,5	22.63	± 0.21	22.71	± 0.13	22.21	± 0.39
5	25.43	± 0.77	24.28	± 0.39	24.85	± 0.50
6,5	27.63	± 0.23	26.71	± 0.47	26.51	± 0.03
8	29.63	± 0.80	28.26	± 0.43	28.66	± 0.25
10	31.31	± 0.39	29.66	± 0.61	30.56	± 0.09