



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS



***INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE A CINÉTICA
DE DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA DE TOMATE EM SOLUÇÕES
TERNÁRIAS DE CLORETO DE SÓDIO E SACAROSE***

Renata Valeriano Tonon

Engenheira de Alimentos

Orientadora: **Prof^a Dr^a Míriam Dupas Hubinger**

Co-orientadora: **Prof^a Dr^a Alessandra Faria Baroni**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Campinas, agosto de 2005.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

T616p Tonon, Renata Valeriano
Influência das variáveis de processo sobre a cinética de desidratação osmótica de tomate em soluções ternárias de cloreto de sódio e sacarose / Renata Valeriano Tonon. -- Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Miriam Dupas Hubinger
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Desidratação osmótica. 2. Tomate. 3. Transferência de massa. 4. Difusividade efetiva. 5. Carotenóides. I. Hubinger, Miriam Dupas. II. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Título em inglês: Influence of process variables on the osmotic dehydration kinetics of tomato in ternary solutions of sodium chloride and sucrose

Palavras-chave em inglês (Keywords): Osmotic dehydration, Tomato, Mass transfer
Effective diffusivity, Carotenoids

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Miriam Dupas Hubinger

Kil Jin Park

Roberto Herminio Moretti

Rosiane Lopes da Cunha

Essa dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS no Curso de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas.

Campinas, _____ de _____ de 2005.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a. Dr.^a. Míriam Dupas Hubinger
(Orientadora)

Prof. Dr. Kil Jin Park
(Membro)

Prof. Dr. Roberto Hermínio Moretti
(Membro)

Prof.^a Dr.^a Rosiane Lopes da Cunha
(Membro)

*“Para ser grande, sê inteiro: nada
teu exagera ou exclui.
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és
no mínimo que fazes.
Assim em cada lago a lua toda
brilha, porque alta vive.”*

(Ricardo Reis)

*“Aprender é a única coisa
de que a mente nunca se cansa,
nunca tem medo e nunca se arrepende.”*

(Leonardo da Vinci)

Dedico este trabalho às duas pessoas mais importantes da minha vida: MINHA MÃE, minha melhor amiga e maior exemplo, e MEU PAI, que embora não esteja mais presente fisicamente, permanece vivo em meus pensamentos e no meu coração.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por mais uma etapa vencida e pela presença constante em minha vida.

À minha mãe, pelo apoio incondicional durante toda minha vida acadêmica, pelo amor e pela dedicação de sempre.

À minha família, pelo estímulo e pela segurança que sempre me transmitiu.

À Prof^a Dr^a Míriam Dupas Hubinger, pela orientação, confiança, paciência e amizade, durante a realização deste trabalho. E por suas risadas contagiantes!

À Prof^a Dr^a Alessandra Faria Baroni (Alê), pela orientação, incentivo, amizade e por estar, mesmo de longe, sempre presente e disposta a me ajudar nos momentos de dificuldade.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Kil Jin Park, Prof. Dr. Roberto Hermínio Moretti e Prof^a Dr^a Rosiane Lopes da Cunha, pelas valiosas sugestões e correções, que muito contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de mestrado.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), pelo suporte financeiro.

Ao Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos, pela oportunidade da realização do curso de Mestrado.

Ao Sr. Rubens, da Osmec Industrial LTDA., pela construção dos “acessórios” utilizados no equipamento de desidratação osmótica.

À Prof^a Dr^a Délia Rodriguez-Amaya e à Prof^a Dr^a Eliana Sanjinez-Argandoña (Eli), pelas dicas sobre as análises de carotenóides.

Às técnicas Joyce (LEP), Thais (Lasefi), Adélia (Lamefi) e ao Rafael (Lab. Resíduos), pela ajuda e boa vontade sempre que precisei, seja na realização de análises ou na utilização de equipamentos.

Ao Ângelo, pela paciência e boa vontade ao me ensinar a utilizar o espectrofotômetro e o reômetro.

Às minhas “estagiárias” Letícia e Leila (suíça), que deram uma importante “mãozinha” durante uma etapa do trabalho experimental.

À Dona Castorina, pela lavagem da vidraria utilizada nos experimentos.

Às amigas e companheiras de laboratório Cris, Ana Paula, Lilian e Leila, pelas conversas, pela companhia nos almoços e por tornarem as longas horas de trabalho muito mais agradáveis.

À Louise, minha amiga de todas as horas, pelas conversas, pelos momentos de crise existencial compartilhados, pela companhia durante a redação da dissertação e pelas discussões sobre planejamento experimental, D.O., secagem e novelas...

A TODOS os meus amigos da pós, especialmente à “turminha do sofá”, pelos bate-papos sagrados depois do almoço, pelas longas horas de estudos juntos, pelos churrascos, por todas as besteiras faladas e por tornarem esses dois anos muito mais divertidos!

Aos colegas do LEP, pela convivência durante o trabalho experimental e por me cederem, quase que diariamente (por livre e espontânea invasão), metade da bancada do laboratório...

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!!!

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT	xviii
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. <i>Objetivo geral</i>	3
2.2. <i>Objetivos específicos</i>	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. <i>O tomate</i>	4
3.2. <i>Desidratação osmótica</i>	7
3.2.1. <i>Agentes desidratantes</i>	9
3.2.2. <i>Concentração da solução</i>	12
3.2.3. <i>Viscosidade da solução</i>	13
3.2.4. <i>Temperatura</i>	14
3.2.5. <i>Agitação</i>	15
3.2.6. <i>Tempo de imersão</i>	17
3.3. <i>Modelagem matemática da desidratação osmótica</i>	18
3.4. <i>Atividade de água</i>	25
3.5. <i>Carotenóides em tomates</i>	28
4. MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1. <i>Material</i>	31
4.1.1. <i>Matéria-prima</i>	31
4.1.2. <i>Agentes desidratantes</i>	31
4.2. <i>Métodos</i>	32
4.2.1. <i>Caracterização da matéria-prima</i>	32
4.2.2. <i>Desidratação osmótica</i>	32
4.2.3. <i>Caracterização das soluções osmóticas</i>	36
4.2.3.1. <i>Determinação da viscosidade das soluções</i>	37
4.2.3.2. <i>Determinação da densidade das soluções</i>	37

4.2.3.3.	Determinação da atividade de água das soluções.....	37
4.2.4.	Caracterização das amostras.....	37
4.2.4.1.	Determinação da massa da amostra.....	38
4.2.4.2.	Determinação do teor de umidade.....	38
4.2.4.3.	Determinação do conteúdo de sal.....	38
4.2.4.4.	Determinação do teor de sólidos solúveis.....	38
4.2.4.5.	Determinação da atividade de água.....	38
4.2.4.6.	Determinação do teor de carotenóides.....	38
4.2.5.	Tratamento matemático.....	39
4.2.6.	Caracterização do regime de operação.....	40
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1.	<i>Caracterização da matéria-prima.....</i>	<i>41</i>
5.2.	<i>Caracterização das soluções osmóticas e dos regimes de operação.....</i>	<i>42</i>
5.3.	<i>Desidratação osmótica.....</i>	<i>45</i>
5.3.1.	Cinética da desidratação osmótica.....	45
5.3.2.	Planejamento experimental.....	47
5.3.2.1.	Coefficiente global de transferência de massa da água.....	49
5.3.2.2.	Coefficiente global de transferência de massa do cloreto de sódio.....	58
5.3.2.3.	Coefficiente global de transferência de massa da sacarose.....	65
5.3.2.4.	Atividade de água.....	75
5.3.2.5.	Relação entre as atividades de água da solução e da amostra.....	81
5.3.3.	Variação de K com a viscosidade das soluções osmóticas.....	88
5.3.4.	Cálculo das difusividades efetivas.....	90
5.3.5.	Coefficiente de desempenho (CD).....	93
5.3.6.	Retenção de carotenóides.....	95
6.	CONCLUSÕES.....	99
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102
	APÊNDICE I.....	113

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Situação da produção de tomate no Brasil no ano de 2004.	4
Tabela 3.2. Composição química do tomate.....	5
Tabela 3.3. Composição média da matéria seca no tomate maduro.....	6
Tabela 3.4. Composição média dos carotenóides presentes no tomate.	29
Tabela 4.1. Variáveis independentes codificadas.....	35
Tabela 4.2. Planejamento experimental da desidratação osmótica.	36
Tabela 5.1. Composição química centesimal do tomate Deborah.....	41
Tabela 5.2. Parâmetros dos frutos de tomate Deborah utilizados.	41
Tabela 5.3. Viscosidade, densidade e atividade de água das soluções osmóticas utilizadas.	42
Tabela 5.4. Valores médios de densidade e viscosidade das soluções, agitações utilizadas e número de Reynolds calculado a partir destes valores para cada ensaio realizado.....	44
Tabela 5.5. Valores das respostas obtidas na desidratação osmótica de tomate.	47
Tabela 5.6. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para $K_{água}$, calculados pelo SS Residual.....	49
Tabela 5.7. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para $K_{água}$, calculados pelo Erro Puro.	49
Tabela 5.8. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para $K_{água}$ no processo. ..	51
Tabela 5.9. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para K_{sal} , calculados pelo SS Residual.....	58
Tabela 5.10. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para K_{sal} , calculados pelo Erro Puro.....	58
Tabela 5.11. Análise de variância do modelo ajustado para K_{sal} no processo.....	60
Tabela 5.12. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para K_{sac} , calculados pelo SS Residual.	65
Tabela 5.13. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para K_{sac} , calculados pelo Erro Puro.	65

Tabela 5.14. Análise de variância do modelo ajustado para K_{sac} no processo.	66
Tabela 5.15. Valores médios de densidade e viscosidade das soluções, agitações utilizadas e número de Rayleigh calculado a partir destes valores para cada ensaio realizado.....	74
Tabela 5.16. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para atividade de água, calculados pelo SS Residual.....	75
Tabela 5.17. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para atividade de água, calculados pelo Erro Puro.	75
Tabela 5.18. Análise de variância do modelo ajustado para atividade de água no processo.	77
Tabela 5.19. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para (a_{ws}/a_{wa}) , calculados pelo SS Residual.	82
Tabela 5.20. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para (a_{ws}/a_{wa}) , calculados pelo Erro Puro.....	82
Tabela 5.21. Análise de variância do modelo ajustado para (a_{ws}/a_{wa}) no processo.....	84
Tabela 5.22. Valores das difusividades calculadas e dos R^2 obtidos nos ajustes das cinéticas de desidratação osmótica de tomate.	91
Tabela 5.23. Energia de ativação, fator de Arrhenius e coeficiente de determinação obtidos em cada ajuste.....	93
Tabela 5.24. Valores de CD obtidos para cada tempo de processo, nos 17 ensaios de desidratação osmótica realizados.....	94
Tabela 5.25. Teor de carotenóides ($\mu\text{g/g}$) nas amostras <i>in natura</i> e desidratadas, para os 17 ensaios realizados.	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1. Metades de tomates utilizadas nos experimentos.	31
Figura 4.2. Equipamento utilizado para os ensaios de desidratação osmótica.	32
Figura 4.3. Turbina utilizada para agitar a solução osmótica.	33
Figura 4.4. Tomates imersos na solução osmótica.	33
Figura 5.1. Teor de umidade, de sal e de açúcar ao longo da desidratação osmótica de metades de tomate desidratadas osmoticamente a 30°C, em solução 5%sal / 60%sacarose, com 500 rpm de agitação.	45
Figura 5.2. Cinética de atividade de água de metades de tomate desidratadas osmoticamente a 30°C, em solução 5%sal / 60%sacarose, com agitação de 500 rpm.	46
Figura 5.3. Estimativa dos efeitos para $K_{água}$	50
Figura 5.4. Valores preditos x Valores experimentais obtidos para $K_{água}$ ($10^3 \text{ min}^{-0,5}$).	53
Figura 5.5. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para $K_{água}$, relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e temperatura (°C), para uma agitação de 500 rpm.	53
Figura 5.6. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para $K_{água}$, relacionando temperatura (°C) e agitação (rpm), para uma solução com 5%sal / 60%sacarose.	54
Figura 5.7. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para $K_{água}$, relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e agitação (rpm), para uma temperatura de 30°C.	54
Figura 5.8. Cinéticas de perda de água dos tomates desidratados osmoticamente em solução com 5%sal / 60%sacarose, com 500 rpm de agitação, em diferentes temperaturas.	55
Figura 5.9. Cinéticas de perda de água dos tomates desidratados osmoticamente em solução a 30°C, com 500 rpm de agitação, em soluções de diferentes concentrações.	56
Figura 5.10. Cinéticas de perda de água dos tomates desidratados osmoticamente em solução a 30°C, em solução 5% sal / 60% sacarose, sob diferentes níveis de agitação.	57
Figura 5.11. Estimativa dos efeitos para K_{sal}	59

Figura 5.12. Valores preditos x Valores experimentais obtidos para K_{sal} ($10^3 \text{ min}^{-0,5}$).....	61
Figura 5.13. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para K_{sal} , relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para uma agitação de 500 rpm.....	61
Figura 5.14. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para K_{sal} , relacionando temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e agitação (rpm), para uma solução com 5%sal / 60%sacarose.	62
Figura 5.15. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para K_{sal} , relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e agitação (rpm), para uma temperatura de 30°C	62
Figura 5.16. Cinéticas de ganho de sal nos tomates desidratados osmoticamente em solução a 30°C , com 500 rpm de agitação, em soluções de diferentes concentrações.....	63
Figura 5.17. Cinéticas de ganho de sal nos tomates desidratados osmoticamente em solução com 5%sal / 60%sacarose, com 500 rpm de agitação, em diferentes temperaturas.....	64
Figura 5.18. Estimativa dos efeitos para K_{sac}	66
Figura 5.19. Valores preditos x Valores experimentais obtidos para K_{sac} ($10^3 \text{ min}^{-0,5}$).	69
Figura 5.20. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para K_{sac} , relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para uma agitação de 500 rpm.....	69
Figura 5.21. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para K_{sac} , relacionando temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e agitação (rpm), para uma solução com 5%sal / 60%sacarose.	70
Figura 5.22. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para K_{sac} , relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e agitação (rpm), para uma temperatura de 30°C	70
Figura 5.23. Cinéticas de ganho de sacarose nos tomates desidratados osmoticamente em solução com 5%sal / 60%sacarose, com 500 rpm de agitação, em diferentes temperaturas.	71
Figura 5.24. Cinéticas de ganho de sacarose nos tomates desidratados osmoticamente em solução a 30°C , com 500 rpm de agitação, em soluções de diferentes concentrações. 72	
Figura 5.25. Estimativa dos efeitos para a atividade de água.....	76
Figura 5.26. Valores preditos x Valores experimentais obtidos para atividade de água.....	79

Figura 5.27. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para a_w , relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e temperatura (°C), para uma agitação de 500 rpm.....	79
Figura 5.28. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para a_w , relacionando temperatura (°C) e agitação (rpm), para uma solução com 5%sal / 60%sacarose.	80
Figura 5.29. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para a_w , relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e agitação (rpm), para uma temperatura de 30°C.....	80
Figura 5.30. Estimativa dos efeitos para (a_{ws}/a_{wa}).....	83
Figura 5.31. Valores preditos x Valores experimentais obtidos para (a_{ws}/a_{wa}).	85
Figura 5.32. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para (a_{ws}/a_{wa}), relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e temperatura (°C), para uma agitação de 500 rpm.....	85
Figura 5.33. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para (a_{ws}/a_{wa}), relacionando temperatura (°C) e agitação (rpm), para uma solução com 5%sal / 60%sacarose.	86
Figura 5.34. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para (a_{ws}/a_{wa}), relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e agitação (rpm), para uma temperatura de 30°C.....	86
Figura 5.35. Atividade de água das amostras e das soluções, ao longo de 6 horas de desidratação osmótica de tomate a 30°C, sob 500 rpm de agitação, em soluções de diferentes composições.....	88
Figura 5.36. Variação do coeficiente global de transferência de massa da água com a viscosidade das soluções osmóticas utilizadas.	89
Figura 5.37. Variação do coeficiente global de transferência de massa do NaCl com a viscosidade das soluções osmóticas utilizadas.	89
Figura 5.38. Variação do coeficiente global de transferência de massa da sacarose com a viscosidade das soluções osmóticas utilizadas.	89
Figura 5.39. Relação do tipo de Arrhenius entre os coeficientes de difusão e a temperatura.	92
Figura 5.40. Perda de peso x Aumento do teor de carotenóides para os ensaios realizados.	97

NOMENCLATURA

<i>Abs</i>	absorbância máxima lida no espectrofotômetro
<i>a_w</i>	atividade de água
<i>CD</i>	coeficiente de desempenho
<i>d</i>	diâmetro do agitador (m)
<i>dz</i>	distância de penetração da solução osmótica nos espaços intracelulares (m)
<i>dρ</i>	diferença entre as densidades da solução e do ar (kg/m ³)
<i>D_{ef}</i>	difusividade efetiva (m ² /s)
<i>D_o</i>	fator de Arrhenius (m ² /s)
<i>E_{1cm}^{1%}</i>	absortividade tabelada para cada carotenóide
<i>E_a</i>	energia de ativação (kJ/mol)
<i>g</i>	aceleração da gravidade (m ² /s)
<i>GL</i>	graus de liberdade
<i>GS</i>	ganho de sólidos (%)
<i>GSac</i>	ganho de sacarose (%)
<i>GSal</i>	ganho de sal (%)
<i>k₁, k₂</i>	constantes de Peleg
<i>K_{água}</i>	coeficiente global de transferência de massa da água (min ^{-0,5})
<i>K_{sac}</i>	coeficiente global de transferência de massa da sacarose (min ^{-0,5})
<i>K_{sal}</i>	coeficiente global de transferência de massa do cloreto de sódio (min ^{-0,5})
<i>l</i>	diâmetro médio dos espaços intracelulares (m)
<i>L</i>	dimensão característica (m)
<i>M</i>	massa da amostra (g)
<i>m</i>	massa de amostra utilizada na determinação do teor de carotenóides (g)
<i>MQ</i>	média quadrática
<i>N</i>	velocidade de agitação (rev/s)
<i>P</i>	pressão de vapor de água em equilíbrio no alimento (N/m ²)
<i>PA</i>	perda de água (%)

P_o	pressão de vapor na água pura (N/m ²)
PP	perda de peso (%)
R	constante universal dos gases (kJ/mol.K)
Ra	número de Rayleigh
Re	número de Reynolds
S	massa de sólidos (sacarose ou NaCl) na amostra (g)
Sac	conteúdo de sacarose na amostra (g)
Sal	conteúdo de cloreto de sódio na amostra (g)
SQ	soma quadrática
S_i	constante do modelo de Azuara
t	tempo (s)
$TSacN$	teor de sacarose normalizado
$TSalN$	teor de cloreto de sódio normalizado
TUN	teor de umidade normalizado
U	teor de umidade da amostra, em base úmida (%)
V	volume de diluição na extração dos carotenóides (ml)
X	massa de água na amostra (g)
μ	viscosidade dinâmica da solução (kg/m.s)
ρ	densidade da solução (kg/m ³)

Sub-índices:

o	inicial
e	no equilíbrio
t	num determinado tempo t
s	solução
a	amostra
mod	predito pelo do modelo
exp	experimental
1	água
2	solutos

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo estudar a cinética de desidratação osmótica de metades de tomate (*Lycopersicum esculentum* M.) em soluções contendo sacarose e cloreto de sódio numa concentração total de 65% (p/p), variando-se a composição da solução, a temperatura de processo e os níveis de agitação utilizados, a fim de se obter diferentes números de Reynolds. O processo foi realizado em um tanque encamisado de aço inoxidável, conectado a um banho termostático, e a agitação da solução osmótica foi promovida por um agitador mecânico, sendo a velocidade de rotação da turbina medida por um tacômetro digital. Foram realizados 17 ensaios, de acordo com um planejamento experimental 2^3 completo. A cinética de transferência de massa da água e dos solutos foi modelada de acordo com uma equação empírica que considera uma dependência linear entre perda de água, ganho de sal e ganho de sacarose e a raiz quadrada do tempo, e permite o cálculo de um coeficiente global de transferência de massa (K). A atividade de água e a retenção de carotenóides nas amostras também foram determinadas. Os coeficientes globais de transferência de massa da água, do NaCl e da sacarose foram influenciados positivamente pela temperatura e pelo aumento do teor de sal na solução. A agitação teve influência significativa apenas sobre a perda de água, o que indica que neste caso, o mecanismo de transferência de massa não é governado apenas por um mecanismo interno, como parece ser o caso dos solutos. A proximidade do equilíbrio atingida em cada ensaio foi verificada através da relação entre as atividades de água da solução e das amostras e observou-se que as amostras processadas em soluções com maior quantidade de sal foram as que se apresentaram mais distantes do equilíbrio, após 6 horas de processo. Em relação à retenção de carotenóides, a desidratação osmótica parece não ter afetado a quantidade destes nutrientes nos produtos processados, podendo, assim, ser considerada um método eficiente, que permite a obtenção de produtos com menor teor de umidade e alto valor nutritivo.

ABSTRACT

The objective of this work was studying the osmotic dehydration kinetics of tomato's halves (*Lycopersicum esculentum* M.) in solutions with sucrose and sodium chloride in a total concentration of 65% (w/w), with varied solution composition, process temperature and agitation level, in order to obtaining different Reynolds numbers. The process was carried out in a jacketed stainless steel tank, connected to a thermostatic bath, and osmotic solution agitation was promoted by a mechanical stirrer, being the turbine rotation speed controlled by a digital tachometer. Seventeen tests were made, according to a 2^3 experimental design. Water and solutes mass transfer kinetics was modeled according to an empirical equation that considers a linear dependence between water loss, salt gain and sucrose gain on the square root of time, and allows calculating an overall mass transfer coefficient (K). Water activity and carotenoids retention in samples were also determined. Water, NaCl and sucrose overall mass transfer coefficients were positively influenced by temperature and by increasing solution salt content. Agitation had significant influence only on water loss, which indicates that in this case, the mass transfer mechanism is not governed only by an internal mechanism, as seems to be the case of solutes. Equilibrium proximity reached in each test was verified through the relationship between solution and samples water activities. The samples processed in solutions with higher salt content seemed to be more distant of equilibrium, after 6 hours of process. In respect to carotenoids retention, osmotic dehydration seems not to affect this nutrient content in processed products, and therefore, it can be considered an efficient method, which allows obtaining products with low moisture content and high nutritive value.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Uma das maiores causas do grande desperdício de frutas e vegetais está relacionada à alta perecibilidade destes alimentos, conseqüência da elevada atividade de água que possuem. A água é um dos principais fatores que influenciam na deterioração microbiológica e química dos alimentos, sendo fundamental para o desenvolvimento de microorganismos como bactérias, leveduras e fungos e também para que ocorram reações químicas e enzimáticas. Além disso, a ineficiência das redes de distribuição no Brasil faz com que uma considerável porcentagem das frutas colhidas seja perdida no campo.

Ultimamente, muitos estudos têm sido realizados em relação à desidratação osmótica de frutas, legumes e carnes, com o objetivo de se obter alimentos de umidade intermediária com aroma, sabor e textura agradáveis, que possam ser consumidos inclusive sem reidratação e sem muitas alterações em suas características organolépticas. Trata-se de um processamento brando, que permite a remoção de parte da água do alimento através de gradientes osmóticos entre o produto e uma solução desidratante concentrada de um ou mais solutos (agentes osmóticos), compatíveis com o alimento.

A desidratação osmótica pode ser utilizada como um pré-tratamento para muitos processos, visando conservar as propriedades nutritivas e sensoriais dos alimentos, sem prejudicar sua integridade. Além disso, preserva a textura e a estabilidade dos pigmentos durante os processos posteriores e provoca uma pequena redução da atividade de água dos alimentos (TORREGGIANI, 1993).

Recentemente, no Brasil, o consumo de tomate seco vem crescendo de maneira considerável. Atualmente, este produto está presente no cardápio de vários restaurantes e pode ser encontrado em muitas lojas de comidas finas. Geralmente, o tomate seco é produzido por pequenos e micro empresários, que utilizam métodos de produção artesanal, mantidos em segredo para evitar a concorrência. No entanto, quando se trata de produção em larga escala, torna-se importante o desenvolvimento de um processo que, além de

resultar num produto de alta qualidade, seja viável economicamente e de fácil transposição de escala.

A desidratação osmótica tem se mostrado eficiente como um processo preliminar à secagem, pois provoca uma melhora na qualidade do produto final, uma vez que há uma redução da perda de nutrientes como vitaminas, minerais e mesmo de licopeno (antioxidante responsável pela cor vermelha do tomate), além de manter a textura do produto mais próxima à do produto fresco. Também apresenta vantagens como a economia de energia (redução do tempo de secagem) e o fato de o produto ser processado em fase líquida, fornecendo bons coeficientes de transferência de calor e de massa (RAOULT-WACK, 1994).

Em alimentos, este processo envolve a utilização de soluções com um ou mais solutos, que, conseqüentemente, apresentam viscosidades relativamente altas. A viscosidade é uma propriedade física muito importante, pois exerce grande influência sobre o nível de agitação necessário ao processo, que representa um importante aspecto econômico e merece, portanto, ser estudado. Além disso, a viscosidade afeta também a taxa de transferência de massa do processo. Quando o meio osmótico é altamente viscoso, a transferência de massa pode ser dificultada e assim, a consideração de que a resistência externa à transferência de massa é desprezível (presente na maioria dos modelos que descrevem a desidratação osmótica) nem sempre é válida (CHENLO *et al.*, 2002). Normalmente, costuma-se conduzir o processo de desidratação osmótica sob agitação, visando-se minimizar os efeitos desta resistência externa.

Desta forma, o presente trabalho visou estudar a influência da agitação, da temperatura e da composição da solução (variáveis diretamente relacionadas com o número de Reynolds do sistema), sobre os coeficientes de transferência de massa da água e dos solutos, durante o processo de desidratação osmótica de tomate. Também foram avaliadas a atividade de água no decorrer do processo e a retenção de carotenóides ao final de 6 horas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo geral estudar a cinética de desidratação osmótica de metades de tomate, em soluções contendo sacarose e cloreto de sódio num total de 65% (p/p), ao longo de 6 horas de processo.

2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram:

- Modelar a cinética de desidratação osmótica, através do cálculo de coeficientes globais de transferência de massa e da difusividade efetiva para a água e os solutos utilizados (sacarose e cloreto de sódio);
- Estudar a influência da composição da solução, da temperatura de processo e do nível de agitação utilizado sobre os coeficientes de transferência de massa da água, do sal e da sacarose, bem como sobre a atividade de água dos produtos processados, através da metodologia de superfície de resposta e avaliar a influência da viscosidade da solução osmótica sobre os coeficientes calculados;
- Verificar a proximidade do equilíbrio atingida por cada amostra ao final do processo, relacionando sua atividade de água com a atividade de água da solução osmótica;
- Selecionar a melhor condição de desidratação osmótica, através da relação perda de água / ganho de sólidos (PA/GS), também conhecida como coeficiente de desempenho;
- Avaliar a retenção de carotenóides ao final de 6 horas de desidratação osmótica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O tomate

O tomateiro pertence à família Solanaceae, gênero *Lycopersicum*. Esta família é uma das mais importantes do reino vegetal para a economia humana, por possuir várias espécies comestíveis ou por apresentar plantas daninhas. Seus principais representantes, além do tomate, são: a batata, a berinjela, o pimentão, a petúnia, entre outros (MINAMI e HAAG, 1989). Os tipos de tomate cultivados comercialmente pertencem à espécie *Lycopersicum esculentum* e são divididos em dois grupos: para a indústria e para o consumo *in natura*.

O tomate é a segunda hortaliça em área cultivada no mundo e a primeira em volume industrializado. No Brasil, os maiores produtores são os estados de Goiás, São Paulo, Minas Gerais, Pernambuco e Bahia, responsáveis por cerca de 77% da produção anual de tomate (AGRIANUAL 2003). A Tabela 3.1 apresenta os dados de produção de tomate de mesa e para processamento, no Brasil, no ano de 2004.

Tabela 3.1. Situação da produção de tomate no Brasil no ano de 2004.

Variáveis	Unidades	Tipo		Total
		Processamento*	Mesa	
Produção	t	1.238.800,00	2.182.540,00	3.421.340,00
Área	ha	17.135,00	40.754,00	57.889,00
Produtividade	t / ha	72,30	53,60	59,10
Valor**	R\$ / t	160,00	1005,20	
Valor safra	R\$ mil	198.208,00	2.193.878,00	2.392.086,30
Valor safra***	US\$ mil	67.742,57	749.813,15	817.555,72
Disponibilidade	kg / hab / ano	1,01	11,93	

* ABIA (Estimativa das indústrias)

** Base = Preços no atacado (preços médios CEAGESP 2004)

*** Valor estimado pelo valor médio do dólar em 2004 (R\$ 2,9259) (BACEN)

Fonte: Embrapa Hortaliças (2005)

Os tomates podem ser classificados de acordo com vários critérios, como cor, tamanho, forma, teor de polpa, entre outros. Segundo MAKISHIMA (1980), os termos conhecidos e utilizados pelos produtores e comerciantes brasileiros para caracterizar o tomate, de acordo com seu estágio de maturação, são:

- tomate verde: aquele que apresenta a coloração externa totalmente verde;
- tomate meio verde ou “salada”: aquele que apresenta cerca de 75% da superfície com coloração esverdeada;
- tomate meio maduro: aquele que apresenta cerca de 75% da superfície com coloração avermelhada;
- tomate maduro: aquele com coloração totalmente vermelha.

A polpa de tomate possui um alto teor de umidade e, em termos nutricionais, possui poucas calorias. É rica em vitaminas A, C e E e minerais como cálcio, ferro e fósforo. A composição química do tomate é apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Composição química do tomate.

Componentes	Quantidade (g/100g)
Água	95,0
Proteínas	1,0
Lipídeos	Traços
Carboidratos	3,0
Fibras	1,2
Cinzas	0,5

Fonte: Tabela brasileira de composição de alimentos, 2004.

A porcentagem de sólidos contidos nos tomates varia de acordo com diversos fatores, como: variedade, características do solo e, especialmente, quantidade de chuvas durante o período de cultivo (GOULD, 1974). Tomates cultivados em períodos de seca geralmente são mais firmes e contêm mais sólidos que aqueles cultivados em climas mais úmidos. A Tabela 3.3 apresenta a composição média da matéria seca presente no tomate maduro.

Tabela 3.3. Composição média da matéria seca no tomate maduro.

Componentes	% na matéria seca
Glicose	22,0
Frutose	25,0
Sacarose	1,0
Proteínas	8,0
Substâncias pécicas	7,0
Hemicelulose	4,0
Celulose	6,0
Ácido cítrico	9,0
Ácido málico	4,0
K, Ca, Mg e P	8,0
Lipídeos	2,0
Aminoácidos dicarboxílicos	2,0
Pigmentos	0,4
Ácido ascórbico	0,5
Voláteis	0,1
Outros aminoácidos, vitaminas e polifenóis	1,0

Fonte: DAVIES e HOBSON (1981)

Segundo HOBSON e GRIERSON (1993), quando o fruto está totalmente maduro, o teor de açúcares alcança um pico, enquanto o teor de ácido málico cai rapidamente. Já o ácido cítrico é muito mais estável ao período de amadurecimento. Estas diferenças são particularmente importantes, uma vez que a razão açúcares/ácido desempenha um importante papel na determinação do sabor do tomate.

Ultimamente, o tomate vem ganhando destaque por ser considerado um alimento funcional, graças ao elevado teor de licopeno presente em sua composição. O licopeno é o carotenóide mais abundante no tomate, responsável por sua cor vermelha característica. Ele apresenta um alto poder antioxidante e neutralizador de radicais livres, sendo, assim, associado à prevenção contra alguns tipos de câncer (SHI *et al.*, 1999).

3.2. Desidratação osmótica

A desidratação osmótica é um método de remoção parcial de água dos alimentos, que se baseia na imersão dos mesmos em soluções hipertônicas de um ou mais solutos (agentes desidratantes), originando dois fluxos simultâneos opostos: uma saída de água do produto para a solução e uma migração de solutos da solução para o produto. Há ainda um terceiro fluxo, quase que irrelevante, que consiste na perda de alguns sólidos naturais do alimento, como açúcares, minerais, entre outros nutrientes. Embora este fluxo seja insignificante quando comparado aos outros dois, pode ser importante no que diz respeito às características organolépticas e nutricionais do produto (RAOULT-WACK *et al.*, 1994). Segundo RASTOGI e RAGHAVARAO (2004), a força motriz para a saída de água é a diferença de pressão entre o produto e a solução osmótica, enquanto no caso da penetração dos solutos, a força motriz é a diferença de concentração entre eles.

As pesquisas sobre desidratação osmótica tiveram início em 1966, com Ponting *et al.* e desde então, diversos estudos têm sido realizados sobre este tema, avaliando-se vários parâmetros, como o mecanismo de desidratação osmótica, o efeito das variáveis de processo e a modelagem da perda de água e do ganho de sólidos pelo produto. Várias revisões sobre desidratação osmótica foram publicadas, entre elas as de TORREGGIANI (1993), RAOULT-WACK (1994), LENART (1996) e RASTOGI *et al.* (2002).

O processo de desidratação osmótica apresenta duas diferenças básicas em relação aos processos convencionais de desidratação dos alimentos. A primeira delas é que o produto submetido a este processo apresenta, além do efeito de desidratação, um efeito de formulação direta, graças à incorporação dos solutos presentes na solução infusora. A segunda vem do fato de que a desidratação osmótica não resulta em produtos estáveis, sendo necessário, assim, um processamento complementar, como secagem, congelamento, pasteurização, liofilização, adição de agentes de preservação ao alimento (RAOULT-WACK, 1994) ou embalagem sob atmosfera modificada, quando se deseja o consumo do produto a alta umidade (PEREIRA *et al.*, 2004).

As principais vantagens da aplicação do processo de desidratação osmótica como um pré-tratamento em frutas são a melhora da qualidade do produto final e a economia de energia.

A melhora da qualidade está relacionada ao efeito de formulação direta, que permite um aumento da razão açúcar / ácido, uma maior preservação da textura e maior estabilidade dos pigmentos durante os processos posteriores. Além disso, o uso de temperaturas relativamente baixas faz com que, no caso de sistemas biológicos, as estruturas celulares naturais possam ser preservadas. MANDALA *et al.* (2005) e RIVA *et al.* (2005) aplicaram a desidratação osmótica como um tratamento preliminar à secagem de cilindros de maçã e de cubos de damasco, respectivamente. Em ambos os casos, as amostras desidratadas apresentaram maior retenção de cor, em relação às amostras frescas. No caso do damasco, os autores verificaram também uma maior retenção de vitamina C e um menor encolhimento do produto.

A economia de energia está relacionada ao fato da água ser removida sem mudança de fase e o produto ser processado em fase líquida, fornecendo, assim, coeficientes de transferência de calor e de massa mais elevados (RAOULT-WACK, 1994). Além disso, o pré-tratamento osmótico acarreta uma redução do consumo de energia no processo subsequente de secagem. SOUZA *et al.* (2004) estudaram a secagem de fatias de tomate *in natura* e pré-desidratadas osmoticamente (em solução ternária contendo 35% de sacarose e 5% de cloreto de sódio, a 30°C, durante 180 minutos), até 20% de umidade (base úmida). Os autores verificaram que o pré-tratamento acarretou uma redução significativa do tempo de secagem (de até 50%, quando seco a 60°C), devido ao menor conteúdo de água inicial apresentado pelas amostras pré-desidratadas.

Os principais parâmetros que influenciam a transferência de massa no processo de desidratação osmótica são: concentração da solução (e suas propriedades físicas associadas, como viscosidade e densidade), temperatura, pressão, tempo de contato do produto com a solução, nível de agitação, tamanho e geometria da amostra, proporção amostra:solução,

natureza e peso molecular do soluto utilizado e estrutura do produto a ser desidratado (RASTOGI *et al.*, 2002).

De acordo com as características do produto final desejado, o processo osmótico pode ser mais voltado para a remoção de água (como nos pré-tratamentos que visam “concentrar” o produto), a incorporação de solutos (como em salgadas de carnes ou saturação de frutas, por exemplo) ou um balanço entre ambos (no caso de formulação de produtos, visando, por exemplo, melhores características organolépticas e nutricionais, bem como estabilidade microbiológica) (LAZARIDES, 2001). No primeiro caso, recomenda-se o uso de solutos de alto peso molecular. Já no segundo, solutos de baixo peso molecular são mais recomendados. Desta forma, os parâmetros do processo devem ser selecionados de acordo com sua aplicação, de modo que um balanço correto entre eles resulte em taxas de transferência de massa de água e de solutos adequadas (RASTOGI *et al.*, 2002). Alguns dos parâmetros mais importantes no processo de desidratação osmótica serão descritos detalhadamente a seguir.

3.2.1. Agentes desidratantes

A escolha do tipo e concentração do agente desidratante é uma questão complexa. As alterações nos valores nutritivos e nas propriedades organolépticas do produto final, além do custo do processo, são os indicadores básicos para a avaliação do uso de cada solução osmótica (LENART, 1996). A solução osmótica deve apresentar uma baixa atividade de água e os solutos devem ser inofensivos à qualidade do produto, além de conferirem um sabor agradável ao mesmo.

O tipo de soluto utilizado na solução influencia a cinética do processo de desidratação osmótica. Solutos com alto peso molecular provocam maior perda de água e menor ganho de sólidos, promovendo uma maior perda de peso do material. Solutos de

baixo peso molecular favorecem a incorporação de sólidos, devido à maior facilidade de penetração das moléculas.

A sacarose é considerada o melhor agente desidratante, principalmente quando a desidratação é utilizada como pré-tratamento para a secagem. Sua presença na superfície do material é um obstáculo ao contato com o oxigênio, resultando numa redução do escurecimento enzimático. Além disso, graças ao seu alto peso molecular, os produtos tratados com sacarose normalmente apresentam alta perda de água e baixo ganho de sólidos. No entanto, o uso deste soluto em vegetais é limitado, devido ao sabor doce que pode ser conferido ao produto.

O cloreto de sódio é um excelente agente desidratante para vegetais, porém sua utilização na desidratação de frutas é limitada, uma vez que as mesmas podem adquirir um sabor salgado indesejável. Além disso, nesse caso, o produto apresenta um ganho de soluto muito alto, provavelmente devido ao baixo peso molecular do sal (LENART, 1996).

Vários autores têm apontado o uso de misturas de solutos na desidratação osmótica de carnes, peixe e vegetais, como um método vantajoso. Segundo BOHUON *et al.* (1998), a desidratação osmótica em soluções ternárias de sacarose/NaCl/água permite o deslocamento do limite de saturação da solução para uma concentração total de 75% (p/p), enquanto soluções binárias de NaCl estariam saturadas a 26% e soluções de sacarose, a aproximadamente 67%.

BARONI (2004), desidratando osmoticamente tomate em soluções binárias e ternárias de sal e açúcar, verificou que a combinação destes solutos favoreceu a remoção de água e diminuiu a penetração de sólidos no produto, sendo que a maioria dos ensaios realizados com estas soluções apresentou valores elevados para o índice PA/GS. Resultados semelhantes foram obtidos por TSAMO *et al.* (2005), na desidratação osmótica de tomate e cebola.

COLLIGNAN e RAOULT-WACK (1994) estudaram a desidratação osmótica de bacalhau em soluções ternárias de cloreto de sódio / sacarose e cloreto de sódio / xaropes de milho (DE38 e DE21) e observaram que a perda de água diminuiu levemente com o aumento do peso molecular do açúcar. O ganho de sal foi menor para as soluções com sacarose do que para as soluções com xarope de milho DE38 e DE21, que não apresentaram diferença significativa entre si. Já o ganho de açúcar apresentou comportamento contrário: foi bem maior para as soluções contendo sacarose, seguido pelas soluções com xarope DE38 e DE21, respectivamente.

TELIS *et al.* (2004) também utilizaram soluções ternárias de sacarose/NaCl/água na desidratação osmótica de tomate e concluíram que os solutos apresentaram uma relação de “interdependência” entre si, uma vez que concentrações mais altas de sacarose levaram a menores difusividades do sal, enquanto concentrações mais altas de sal causaram uma redução da difusividade da sacarose. Em relação à remoção de umidade, observaram que a difusividade da água foi maior para concentrações mais altas de NaCl, enquanto o aumento da concentração de sacarose resultou em difusividades menores.

AZOUBEL e MURR (2004) estudaram a desidratação osmótica de tomate cereja em soluções binárias de cloreto de sódio a 10% e 25% e em soluções ternárias na mesma concentração, contendo sacarose e cloreto de sódio, numa proporção 3:2 (sal:açúcar). Verificaram que, no caso das soluções binárias, a perda de água foi maior em relação às soluções ternárias, provavelmente devido ao aumento da “força motriz” de desidratação, provocado pelo sal. O ganho de sal diminuiu com a presença de açúcar, devido à formação de uma barreira na superfície do material por este soluto.

3.2.2. Concentração da solução

A concentração da solução osmótica é um fator que afeta diretamente o processo de desidratação osmótica. Quanto maior a concentração da solução, maior é o gradiente de pressão osmótica existente entre ela e o produto a ser desidratado e, conseqüentemente, maior será a saída de água deste produto.

SERENO *et al.* (2001b) estudaram a desidratação osmótica de cilindros de maçã em soluções binárias e ternárias de sacarose e cloreto de sódio, em diferentes concentrações e verificaram que, para todas as soluções, o aumento da concentração provocou uma diminuição do tempo necessário para que o teor de umidade normalizado das amostras (em relação à umidade inicial das mesmas) fosse reduzido em 10%.

O efeito da concentração sobre os coeficientes de distribuição da água e da sacarose também foi estudado por SABLANI e RAHMAN (2003), em cilindros de manga desidratados osmoticamente. Os autores verificaram que, no caso da água, os coeficientes aumentaram com o aumento da concentração, enquanto a sacarose apresentou comportamento contrário (o aumento da concentração levou a uma diminuição dos coeficientes).

PARK *et al.* (2002) desidrataram osmoticamente cubos de pêra, em soluções de sacarose a 40, 55 e 70°Brix e temperaturas de 40, 50 e 60°C. O aumento da concentração provocou um aumento da perda de água, sendo que na maior temperatura (60°C), a influência das diferentes concentrações foi minimizada. O ganho de sólidos também foi maior para maiores concentrações da solução.

3.2.3. Viscosidade da solução

A desidratação osmótica de alimentos envolve a utilização de soluções com um ou mais solutos, que podem fazer com que a fase líquida apresente viscosidade elevada.

A viscosidade é definida como sendo a razão entre a tensão e a taxa de deformação aplicada a um fluido, e consiste na tendência deste fluido resistir ao escoamento. Ela é influenciada por fatores como a temperatura, a concentração da solução, o peso molecular do soluto, a pressão e a quantidade de partículas em suspensão (BOURNE, 1982).

No processo de desidratação osmótica, a viscosidade é uma propriedade física importante, que tem influência sobre o nível de agitação necessário (que, além de representar um aspecto econômico, está relacionada a possíveis danos físicos ao produto) e a taxa de transferência de massa. Quando o meio osmótico é altamente viscoso, a transferência de massa pode ser dificultada e por esta razão, a consideração de que a resistência externa à transferência de massa é desprezível, presente na maioria dos modelos matemáticos que descrevem a desidratação osmótica, nem sempre é válida (CHENLO *et al.*, 2002).

EMAM-DJOMEH *et al.* (2001), estudando a desidratação osmótica de um disco de agar-gel em soluções ternárias de sacarose/NaCl/água e de maltodextrina/NaCl/água, concluíram que o aumento da viscosidade da solução levou a um decréscimo da difusividade efetiva dos solutos. Isso pôde ser comprovado pela adição de goma xantana ao sistema, que provocou o aumento da viscosidade da solução e levou a valores de difusividade menores, à medida que sua concentração aumentava.

BARONI *et al.* (2002), estudando a influência da viscosidade das soluções na desidratação osmótica de tomate, a uma temperatura de processo de 40°C e agitação de 90 rpm, obtiveram os seguintes resultados: no caso das soluções binárias (de NaCl e de sacarose), à medida que a viscosidade aumentou, a transferência de massa também

aumentou. No entanto, as soluções ternárias apresentaram um comportamento diferente. Ao se utilizar uma concentração de 5% de NaCl, notou-se um aumento considerável do coeficiente de transferência de massa quando a concentração de sacarose passou de 40 para 50°Brix. Porém, quando esta concentração foi aumentada para 60°Brix, o coeficiente praticamente não foi afetado, em relação a esta última solução. Usando-se 10% de NaCl, os resultados obtidos foram semelhantes aos descritos acima, com uma pequena variação na transferência de massa quando a concentração de sacarose subiu de 40 para 50°Brix, e um grande aumento quando subiu de 50 para 60°Brix. Quando se utilizou 15% de NaCl, o aumento da concentração de sacarose (e conseqüente aumento da viscosidade da solução) levou a uma redução dos coeficientes de transferência de massa.

3.2.4. Temperatura

A temperatura é um fator de grande importância no processo de desidratação osmótica, estando envolvida com a ruptura dos tecidos e membranas dos vegetais. Por esta razão, o efeito deste fator na cinética do processo de desidratação osmótica é um dos aspectos mais estudados. Além disso, ela exerce efeito sobre a taxa de osmose, o coeficiente de difusão da água e a viscosidade da solução osmótica. Segundo TORREGGIANI (1993), apesar da temperatura provocar um aumento da taxa de osmose, temperaturas acima de 45°C podem acarretar alterações nas características de cor, sabor, aroma e mudanças na parede celular do produto.

ADE-OMOWAYE *et al.* (2002) estudaram a desidratação osmótica de pimentão em solução ternária de sacarose e cloreto de sódio, sob temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C e verificaram que o aumento da temperatura provocou um aumento da perda de água e da incorporação de solutos. Os autores também avaliaram a qualidade do produto, através da porcentagem de retenção de vitamina C e de carotenóides e verificaram uma tendência de redução do teor de vitamina C com a temperatura, com uma queda significativa acima de

45°C. A perda de carotenóides também foi maior para temperaturas maiores, porém a redução foi bem menor que no caso da vitamina C.

BARRERA *et al.* (2004), desidratando osmoticamente pedaços de abacaxi em soluções de sacarose e glicose a 50%, nas temperaturas de 30, 40 e 50°C, com ou sem aplicação de pulso de vácuo, observaram que a perda de água e o ganho de sólidos aumentaram com o aumento da temperatura e associaram este fenômeno à redução da viscosidade da solução e ao aumento da permeabilidade da membrana celular.

Num estudo sobre desidratação osmótica de castanha em soluções de cloreto de sódio, em diferentes concentrações (17, 22 e 26,5%) e temperaturas (25, 35 e 45°C), CHENLO *et al.* (2005b) verificaram que a influência da temperatura não foi muito pronunciada na faixa de temperaturas estudadas. Os autores atribuíram este fato à baixa viscosidade da solução osmótica quando o sal é utilizado como agente osmótico e à baixa porosidade e alta resistência da castanha, que limita a relaxação da matriz sólida nesta faixa de temperaturas. Desta forma, os autores concluíram que trabalhar a temperaturas superiores a 25°C representa uma desvantagem econômica, uma vez que não há um aumento das taxas de transferência de massa.

LAZARIDES *et al.* (1995) desidrataram osmoticamente maçãs em solução de sacarose a 55%, sob temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C. Os autores verificaram que a perda de água nas amostras processadas a 20 e a 30°C não apresentou diferença significativa, enquanto as amostras submetidas aos tratamentos a 40 e 50°C apresentaram perda de água 28% e 56% maiores que as processadas a 20°C, respectivamente.

3.2.5. Agitação

De acordo com RASTOGI *et al.* (2002), a taxa de desidratação aumenta à medida que o nível de agitação aumenta. Um nível adequado de agitação assegura uma

minimização ou até mesmo a eliminação dos efeitos de resistência externa à transferência de massa. Porém, deve-se fazer um controle para que não haja danos ao produto, além de se levar em consideração os custos relacionados com equipamentos, energia, entre outros.

MAVROUDIS *et al.* (1998) estudaram a desidratação osmótica de maçãs em um tanque contendo um agitador mecânico operando numa faixa de rotações entre 10 e 1400 rpm e números de Reynolds entre 350 e 18500 (sendo que valores acima de 10000 caracterizam regime turbulento no sistema). Os experimentos foram conduzidos em soluções de sacarose a 50°Brix e 20°C. Os autores observaram que a perda de água foi maior na região de escoamento turbulento do que na de regime laminar, enquanto que o ganho de sólidos não apresentou diferenças significativas entre as duas regiões. Sendo assim, verificaram que o comportamento da perda de água indicou a presença de uma resistência externa à transferência de massa na solução.

Resultados semelhantes foram observados por MOREIRA e SERENO (2003). Estudando a desidratação osmótica de cilindros de maçã em condições estáticas (sem agitação) e não estáticas (com circulação da solução osmótica, em fluxo laminar), os autores verificaram que as últimas levaram a um aumento na taxa de perda de água e a uma redução do teor de umidade no equilíbrio, em relação às primeiras. O ganho de sólidos, no entanto, permaneceu praticamente o mesmo, o que, segundo os autores, sugere que neste caso a taxa interna de transferência de massa controla o processo.

Já Panagiotou *et al.* (1999), citados por MOREIRA e SERENO (2003), observaram o contrário. Desidratando maçã (e outras frutas) a altas temperaturas e regime turbulento, verificaram que a taxa de transferência de massa da sacarose foi uma função da velocidade de agitação, enquanto a taxa de transferência de massa da água foi independente desta variável.

BOHUON *et al.* (1998) trabalharam com desidratação osmótica de um disco de gel (sistema modelo alimentício) composto por gelatina e goma carragena, sob condições de

convecção natural e forçada. O processo foi realizado a 10°C, em soluções ternárias de sacarose e cloreto de sódio. Os autores avaliaram a influência da agitação sobre a transferência de massa da água e dos solutos e verificaram que a velocidade de rotação do disco apresentou um efeito positivo sobre a perda de água, sendo que esse efeito foi mais pronunciado para tempos de tratamento menores. No entanto, o efeito sobre o ganho de sacarose foi negativo, fato atribuído ao grande fluxo de saída de água do produto, que dificultou a penetração do açúcar no mesmo. Já o ganho de sal não foi influenciado pela velocidade de rotação do disco.

ERTEKIN e CAKALUZ (1996) também estudaram a influência da agitação na transferência de massa durante o processo osmótico. Desidratando osmoticamente ervilhas com e sem agitação, os autores verificaram que no sistema agitado (200 rpm), a difusividade aparente da água foi quatro vezes maior do que no não agitado, e que o tempo para atingir o equilíbrio foi bem menor. Segundo os autores, este fato comprova a existência de uma resistência à transferência de massa na solução.

O efeito da agitação também foi estudado por ANDRADE *et al.* (2004). Desidratando osmoticamente jenipapo em solução de sacarose a 30°Brix e temperatura de 30°C, com e sem agitação, os autores verificaram que os ensaios com agitação (500 rpm) apresentaram uma maior perda de umidade, enquanto nos ensaios em condições estáticas, a incorporação de solutos foi maior.

3.2.6. Tempo de imersão

De acordo com LENART (1996), as taxas de remoção de água e de penetração do soluto no produto são maiores na etapa inicial da desidratação osmótica, devido ao maior gradiente de pressão osmótica existente entre o alimento e a solução hipertônica, observando-se uma redução da velocidade de osmose com o tempo. Sendo assim, o

processo osmótico deve ser conduzido durante um período de tempo pequeno, a fim de se obter um alto grau de desidratação, com a menor incorporação de sólidos possível.

KOWALSKA e LENART (2001) desidrataram osmoticamente maçã, abóbora e cenoura durante 180 minutos, em solução de sacarose a 61,5%, numa temperatura de 30°C e observaram que as alterações mais significativas no conteúdo de umidade, perda de água e ganho de sólidos aconteceram durante os primeiros 30 minutos de processo.

UDDIN *et al.* (2004) utilizaram a metodologia de superfície de resposta para estudar a desidratação osmótica de cenoura e concluíram que o tempo de imersão foi uma das variáveis mais influentes no processo. Segundo os autores, há um rápido aumento da perda de água no estágio inicial do processo osmótico, após o qual a taxa de perda de água cai gradualmente, até um valor de equilíbrio. O ganho de sólidos também aumentou nitidamente com o aumento do tempo de processo.

Em seus estudos sobre desidratação osmótica de maçã em soluções de sacarose e xarope de milho, LAZARIDES *et al.* (1995) observaram elevadas taxas de perda de água e ganho de sólidos até a primeira hora de processo, seguidas por taxas drasticamente mais baixas, o que os autores explicaram como sendo consequência da formação de uma barreira de açúcar na superfície do produto, dificultando a transferência de massa.

3.3. Modelagem matemática da desidratação osmótica

A modelagem da transferência de massa durante o processo de desidratação osmótica é importante para que haja um controle adequado da composição do produto final e para se reduzir a quantidade de trabalho experimental (MAYOR *et al.*, 2005). Diferentes aproximações têm sido utilizadas para modelar o processo osmótico. Entre elas, destacam-se aquelas baseadas em modelos empíricos, que utilizam equações ajustadas a dados experimentais para calcular coeficientes de transferência de massa, como foi o caso de HAWKES e FLINK (1978), em seu trabalho com desidratação osmótica de maçãs. Estes

modelos normalmente são simples e fáceis de serem aplicados, no entanto é necessária uma grande quantidade de experimentos para se obter os parâmetros necessários. Existem também os modelos semi-empíricos, que tentam levar em consideração alguns fenômenos observados no processo, mas ainda apresentam parâmetros empíricos. E há também um terceiro tipo de modelagem, mais fundamental, que se baseia na análise dos fenômenos de transferência de massa que ocorrem no processo. Os modelos mais simples consideram apenas resistência interna à transferência de massa e utilizam a Lei de Fick para obter coeficientes de difusão efetivos para a água e os solutos. Há ainda um outro tipo de modelagem fundamental, que leva em conta a termodinâmica dos processos irreversíveis, como é o caso da aproximação de Stefan-Maxwell para transferência de massa em sistemas multicomponentes, utilizada por Payne e Morison (1999), citados por MAYOR *et al.* (2005) para modelar a transferência de massa na salga de queijo.

Vários autores descreveram a perda de água e o ganho de sólidos no processo de desidratação osmótica, através de modelos baseados, em sua maioria, na Segunda Lei de Fick, segundo a qual o fluxo de massa é proporcional ao gradiente de concentração entre o sólido e a solução. CRANK (1975) apresentou várias soluções analíticas para a Segunda Lei de Fick, considerando diferentes condições iniciais e de contorno. Em sistemas de coordenadas retangulares, a equação de difusão é expressa como:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ef} \frac{\partial X}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{ef} \frac{\partial X}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ef} \frac{\partial X}{\partial z} \right) \quad (3.1)$$

Assumindo regime não estacionário e forma geométrica de uma placa plana infinita com espessura L, onde a transferência de umidade durante a desidratação osmótica é predominantemente unidirecional e considerando D_{ef} constante, a equação (3.1) se reduz a:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 X}{\partial y^2} \quad (3.2)$$

Para a situação de umidade inicial X_o uniforme, desprezando as resistências externas à transferência de massa e o encolhimento do produto durante a desidratação e considerando que na interface a umidade seja igual à umidade de equilíbrio, a solução analítica da equação (3.2) é:

$$\frac{X_t - X_e}{X_o - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef1} \frac{t}{L^2}\right] \quad (3.3)$$

E no caso dos solutos:

$$\frac{S_t - S_e}{S_o - S_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef2} \frac{t}{L^2}\right] \quad (3.4)$$

Onde:

X = massa de água na amostra (g);

S = massa de sólidos (sacarose ou NaCl) na amostra (g);

D_{ef1} = difusividade efetiva da água (m²/s);

D_{ef2} = difusividade efetiva dos solutos (sacarose ou NaCl) (m²/s);

t = tempo (s);

L = dimensão característica (m).

Os índices o , t e e representam o processo no início, num tempo t e no equilíbrio, respectivamente.

A equação da difusão de Fick foi utilizada para ajustar os dados experimentais obtidos por TELIS *et al.* (2004), em seu estudo com tomates. Os autores calcularam a difusividade da água, do sal e da sacarose e, a partir de dados obtidos num curto período de processo (4 horas), obtiveram um modelo simples, que relaciona as difusividades com as concentrações (em %) dos solutos utilizados.

RASTOGI e RAGHAVARO (2004) também utilizaram a solução da Segunda Lei de Fick para geometria cúbica no cálculo do coeficiente de difusão da água e da sacarose na desidratação osmótica de abacaxi. As difusividades calculadas foram correlacionadas empiricamente com a concentração e a temperatura da solução osmótica, observando-se um alto grau de correlação entre os valores de difusividade preditos e calculados para a água e os solutos (R^2 de 0,99 e 0,96, respectivamente). Quando a concentração da solução foi mantida constante, os autores verificaram que a variação da difusividade com a temperatura seguiu a relação de Arrhenius.

MAYOR *et al.* (2005) calcularam a difusividade efetiva da água e do cloreto de sódio, levando ou não em conta o encolhimento do produto, durante a desidratação osmótica de cilindros de abóbora. Os autores verificaram que, quando o encolhimento foi considerado, os coeficientes de difusão obtidos tanto para a água como para o sal foram menores do que quando não se considerou o encolhimento. Além disso, estes coeficientes foram linearmente dependentes da temperatura da solução osmótica, sendo que o desvio entre os valores experimentais e os preditos foi menor quando o encolhimento foi considerado.

Segundo AZUARA *et al.* (1992), as equações utilizadas para descrever a cinética de desidratação osmótica são complexas e geralmente específicas para certas condições de processo e configurações geométricas, além de não predizerem o ponto de equilíbrio. Diante disso, os autores, a partir de um balanço de massa, encontraram uma equação capaz de prever a cinética de desidratação osmótica, bem como a determinação do ponto final de equilíbrio, sem a necessidade de se chegar, de fato, ao equilíbrio, utilizando apenas um curto período de processo. O modelo, que pode ser usado para caracterizar a desidratação osmótica de diferentes tipos de alimentos, sem restrições de geometria, consiste numa equação de dois parâmetros, apresentada a seguir:

$$D_{ef1} = \frac{\pi}{4} \left[\left(\frac{S_1 \cdot L}{1 + S_1} \right) \cdot \left(\frac{PA_{\infty}^{\text{mod}}}{PA_{\infty}^{\text{exp}}} \right) \right]^2 \quad (3.5)$$

$$D_{ef2} = \frac{\pi}{4} \left[\left(\frac{S_2 \cdot L}{1 + S_2} \right) \cdot \left(\frac{GS_{\infty}^{\text{mod}}}{GS_{\infty}^{\text{exp}}} \right) \right]^2 \quad (3.6)$$

Onde:

PA_{∞}^{mod} = quantidade de água deixando o sólido no equilíbrio, predito pelo modelo;

PA_{∞}^{exp} = quantidade de água deixando o sólido no equilíbrio, obtido experimentalmente;

GS_{∞}^{mod} = ganho de sólidos no equilíbrio predito pelo modelo;

GS_{∞}^{exp} = ganho de sólidos no equilíbrio, obtido experimentalmente;

S_i = constante relacionada com a perda de água (S_1) e com o ganho de sólidos (S_2), calculada através das seguintes regressões lineares:

$$\frac{t}{PA} = \frac{1}{S_1 PA_{\infty}} + \frac{t}{PA_{\infty}} \quad (3.7)$$

$$\frac{t}{GS} = \frac{1}{S_2 GS_{\infty}} + \frac{t}{GS_{\infty}} \quad (3.8)$$

Se PA_{∞}^{exp} e GS_{∞}^{exp} são desconhecidos, assume-se que seus valores sejam iguais a PA_{∞}^{mod} e GS_{∞}^{mod} , e as equações (3.3) e (3.4) podem ser usadas para se obter boas estimativas para D_{eff} , desde que os dados da cinética sejam adequadamente ajustados pelas equações (3.7) e (3.8).

A difusividade média para cada componente pode ser calculada de acordo com a seguinte equação:

$$D_{ef} = \frac{\sum_{i=1}^n (D_{ef})_i}{N} \quad (3.9)$$

Onde N corresponde ao número de dados utilizados.

EL-AOUAR (2001) e AZOUBEL (1999) utilizaram o modelo de Azuara para calcular a difusividade na desidratação osmótica de mamão e de tomate cereja, respectivamente, e verificaram que o modelo se ajustou bem aos dados experimentais, apresentando valores de R^2 próximos à unidade e valores de erro relativo médio satisfatórios (inferiores a 10%).

KAYMAK-ERTEKIN e SULTANOGLU (2000) também utilizaram o modelo de Azuara para calcular o ponto final de equilíbrio e os coeficientes de difusão para a água e os solutos, na desidratação osmótica de fatias de maçã em soluções de sacarose, dextrose e mistura de ambas, em diferentes temperaturas. Os autores obtiveram resultados satisfatórios, com valores preditos próximos aos experimentais e verificaram que nas soluções contendo misturas de sacarose e dextrose, a taxa de desidratação foi maior, à medida que a concentração de dextrose aumentou. O aumento da temperatura e da concentração da solução osmótica também levaram a maiores valores de perda de água.

SERENO *et al.* (2001b) apresentaram uma modelagem matemática para descrever a desidratação osmótica de cilindros de maçã, considerando uma simplificação da Lei de Fick. Trata-se de um modelo empírico, que considera um curto tempo de processo, concentração da solução osmótica constante e resistência externa à transferência de massa desprezível:

$$TUN = 1 - K_{\text{água}} \cdot t^{0,5} \quad (3.8)$$

$$TSalN = 1 + K_{\text{sal}} \cdot t^{0,5} \quad (3.9)$$

$$TSacN = 1 + K_{\text{sac}} \cdot t^{0,5} \quad (3.10)$$

Onde $K_{\text{água}}$, K_{sal} e K_{sac} representam os coeficientes de transferência de massa para a água, o cloreto de sódio e a sacarose, respectivamente, e t corresponde ao tempo de processo. Segundo os autores, devido às condições experimentais de alta concentração de solutos e viscosidade da solução elevada, estes coeficientes podem ser vistos como

coeficientes globais de transferência de massa, levando em conta tanto a resistência interna quanto a resistência externa a essa transferência. Os termos TUN , $TSalN$ e $TSacN$ correspondem aos teores de umidade, sal e sacarose normalizados, respectivamente, e são definidos como:

$$TUN = \frac{X_t / M_t}{X_o / M_o} \quad (3.11)$$

$$TSalN = \frac{Sal_t / M_t}{Sal_o / M_o} \quad (3.12)$$

$$TSacN = \frac{Sac_t / M_t}{Sac_o / M_o} \quad (3.13)$$

Onde:

M = massa da amostra (g);

X = conteúdo de água na amostra (g);

Sal = conteúdo de cloreto de sódio na amostra (g);

Sac = conteúdo de sacarose na amostra (g).

Os índices o e t representam o processo no início e num tempo t , respectivamente.

Quando a amostra *in natura* não contém o soluto em questão (no caso, cloreto de sódio ou sacarose), os denominadores das equações (3.12) e (3.13), bem como o primeiro termo das somas das equações (3.9) e (3.10), podem ser desconsiderados.

MOREIRA e SERENO (2003) calcularam os coeficientes globais de transferência de massa da água e da sacarose na desidratação osmótica de cilindros de maçã através do modelo descrito e correlacionaram estes coeficientes com a temperatura, a concentração da solução e, no caso de sistemas não-estáticos, com o fluxo da solução osmótica. Os modelos obtidos apresentaram boa capacidade de predição, com desvios relativos médios menores que 3%.

BARONI (2004) também utilizou o modelo proposto por SERENO *et al.* (2001b) para calcular os coeficientes globais de transferência de massa da água e dos solutos na desidratação osmótica de metades de tomate em soluções binárias e ternárias de cloreto de sódio e sacarose e verificou uma tendência de diminuição destes coeficientes com o aumento da viscosidade da solução osmótica.

3.4. Atividade de água

A água é o constituinte presente em maior quantidade nos alimentos, exercendo influência considerável na palatabilidade, digestibilidade, estrutura e manuseio do material. Praticamente todos os processos deteriorativos que ocorrem nos alimentos são influenciados pela concentração e mobilidade da água em seu interior (WOLF *et al.*, 1985).

Dentro do alimento, a água pode ser encontrada em duas formas: água fracamente ligada ao substrato, que funciona como solvente, permitindo o crescimento dos microorganismos e reações químicas, sendo eliminada com certa facilidade, e água combinada, fortemente ligada ao substrato, mais difícil de ser eliminada, e que não é utilizada como solvente, não permitindo o desenvolvimento microbiano e retardando as reações químicas (BOBBIO e BOBBIO, 1992).

A atividade de água (a_w) é uma das propriedades mais importantes para o processamento, conservação e armazenamento de alimentos. Ela quantifica o grau de ligação da água contida no produto e, conseqüentemente, sua disponibilidade para agir como solvente e participar das transformações químicas, bioquímicas e microbiológicas (FENNEMA, 1996). A a_w é expressa como a relação entre a pressão de vapor de água em equilíbrio no alimento (P) e a pressão de vapor da água pura (P_o), à mesma temperatura:

$$a_w = \frac{P}{P_o} \quad (3.14)$$

Há algum tempo, os cientistas perceberam que a pressão de vapor relativa, isto é, a atividade de água, poderia ser mais importante para a avaliação da qualidade e da estabilidade de um alimento do que a quantidade de água presente no mesmo. Segundo MALTINI *et al.* (2003), a escolha da a_w , ao invés do teor de umidade, como um parâmetro de referência para muitos estudos sobre processamento e armazenamento, é baseada em fatos como:

- A a_w é um fator determinante para o crescimento de microorganismos;
- A a_w está relacionada com a maioria das reações de degradação de natureza química, enzimática e física dos alimentos;
- A migração da água nos alimentos obedece a a_w e não o conteúdo de umidade;
- A “monocamada” derivada da isoterma de sorção do vapor da água fornece um indício do teor de umidade ótimo para alimentos secos;
- A a_w é mais fácil de se medir do que o teor de umidade, além de ser uma medida não destrutiva.

A composição das frutas e dos vegetais pode ser descrita como uma solução aquosa de espécies de baixo peso molecular (principalmente açúcares, sais e ácidos orgânicos) e hidrocolóides de alto peso molecular, contidos numa matriz celular insolúvel em água (principalmente carboidratos, incluindo substâncias pécnicas, hemiceluloses, proteínas e, em alguns casos, ligninas). O tecido do parênquima apresenta espaços intracelulares com ar, que podem ser considerados elementos estruturais, exercendo influência sobre a textura do alimento. Todos estes constituintes interagem com a água e são capazes de baixar sua pressão de vapor: no caso de moléculas pequenas, através de ligações polares e no caso de grandes biopolímeros, através de interações de superfície e efeitos capilares (MALTINI *et al.*, 2003).

Geralmente, as frutas são consumidas em sua forma *in natura* ou são utilizadas como ingredientes em algumas formulações de alimentos. Neste último caso, a atividade de

água dos ingredientes deve ser controlada, a fim de se evitar a migração de umidade no interior dos mesmos. Normalmente, a a_w das frutas é reduzida através da sua desidratação. No entanto, acima de um valor crítico de desidratação, a fruta pode sofrer um endurecimento excessivo. Diante disso, MALTINI *et al.* (2003) sugerem a desidratação osmótica como um método alternativo de redução de atividade de água, através não apenas da perda de água, mas também da incorporação de sólidos solúveis.

Alguns autores têm estudado o efeito da desidratação osmótica sobre a atividade de água dos alimentos. Segundo SERENO *et al.* (2001a), a transferência de massa observada durante o contato de um material com a solução osmótica é devida às diferenças de potencial químico dentro e fora do material, geralmente expressos em termos dos correspondentes coeficientes de atividade. Como a desidratação é o principal objetivo dos tratamentos osmóticos, a atividade de água tanto no material desidratado como na solução são fatores de grande importância. Geralmente, quanto menor a atividade de água da solução osmótica, maior será a perda de água sofrida pelo produto processado. Em cinéticas de desidratação osmótica, o equilíbrio pode ser considerado o tempo para o qual os valores de atividade de água da solução e da amostra são iguais (MEDINA-VIVANCO, 1998).

MEDINA-VIVANCO *et al.* (2002) estudaram a desidratação osmótica de filés de tilápia em soluções binárias de sacarose e de cloreto de sódio e em soluções ternárias contendo os dois solutos. Verificaram que os valores de a_w no equilíbrio foram muito altos para as amostras processadas em solução de sacarose, quando comparados às processadas em solução salina. As amostras desidratadas em soluções ternárias apresentaram valores intermediários, sendo que a sacarose teve uma influência mínima sobre a atividade de água destas amostras.

BETORET *et al.* (2004) desidrataram osmoticamente fatias de mandioca em soluções de cloreto de sódio, variando a temperatura e a concentração da solução e verificaram que a concentração de sal apresentou forte influência sobre a atividade de água do produto (o aumento da concentração levou a uma redução significativa da atividade de

água), enquanto a temperatura não mostrou ter influência significativa sobre este parâmetro.

3.5. Carotenóides em tomates

Os carotenóides compõem um grupo de pigmentos naturais que determinam ou contribuem com a cor de diversos alimentos de origem vegetal e animal. Eles são moléculas orgânicas altamente insaturadas, o que os torna bastante reativos e susceptíveis a isomerização e oxidação (FERREIRA, 2001).

Recentemente, os carotenóides têm sido considerados nutrientes muito importantes à dieta humana, devido ao elevado poder antioxidante que possuem, relacionado à sua capacidade de seqüestrar oxigênio singleto ou radicais livres, interrompendo a propagação da reação de radicais livres em cadeia. Este é o mecanismo de ação mais citado para explicar a possível ação dos carotenóides contra doenças degenerativas como o câncer, doenças cardiovasculares, degeneração macular e catarata (PORCU, 2004).

Quimicamente, os carotenóides são divididos em dois grupos. O primeiro grupo corresponde aos hidrocarbonetos, que são compostos altamente insaturados, que não contêm oxigênio e normalmente apresentam cor laranja ou vermelha. Licopeno, α , β e γ -caroteno são alguns exemplos de hidrocarbonetos. O segundo grupo é formado por carotenóides que contêm um ou mais grupos oxigenados em sua estrutura e são conhecidos como xantofilas ou oxicarotenóides. Luteína, β -criptoxantina e zeaxantina fazem parte deste grupo (RODRIGUEZ-AMAYA, 1999).

O tomate é considerado uma importante fonte de carotenóides para a dieta humana. A grande maioria dos carotenóides presentes em sua composição é de hidrocarbonetos, com uma quantidade muito pequena de xantofilas. O grande responsável por sua cor vermelha característica é o licopeno, representando cerca de 80 – 90% de seus pigmentos totais. A Tabela 3.4 apresenta a composição média dos carotenóides presentes no tomate.

Tabela 3.4. Composição média dos carotenóides presentes no tomate.

Carotenóides	Composição (%)
Licopeno	80,0 – 90,0
α -Caroteno	0,03
β -Caroteno	3,0 – 5,0
γ -Caroteno	1,0 – 1,3
ξ -Caroteno	1,0 – 2,0
Fitoeno	5,6 – 10
Fitoflueno	2,5 – 3,0
Neurosporeno	7,9 – 9,0
Luteína	0,011 – 1,1

Fonte: GROSS (1987)

Ultimamente, o licopeno tem recebido especial atenção dentre os demais carotenóides, por apresentar um poder antioxidante muito alto. Sua capacidade de seqüestrar oxigênio singlete é quase o dobro da capacidade do β -caroteno, o que o torna um nutriente muito importante e faz com que seja considerado um agente de prevenção contra vários tipos de câncer, entre eles o de próstata, do trato digestivo e do pulmão (SHI *et al.*, 1999).

A quantidade de licopeno presente nos tomates depende de sua variedade, de seu estágio de maturação e das condições ambientais de cultivo. Normalmente, o tomate apresenta cerca de 3 a 5 mg de licopeno/100 g, sendo que algumas variedades muito vermelhas podem conter mais de 15 mg/100 g (HART e SCOTT, 1995).

O licopeno é encontrado no tomate fresco, geralmente em sua configuração *trans*, sendo que as principais causas de sua degradação são a isomerização e a oxidação. Geralmente, nos alimentos submetidos a processamentos térmicos, o licopeno sofre isomerização, passando da forma *trans* para a forma *cis*, menos estável termodinamicamente. A quantidade de *cis*-isômeros aumenta com a temperatura e com o tempo de processo. Já em relação à biodisponibilidade (facilidade de absorção), os *cis*-isômeros são mais biodisponíveis que os *trans*, o que faz com que o licopeno contido nos produtos processados à base de tomate seja mais facilmente absorvido do que no tomate

não processado. Além disso, a composição e a estrutura do alimento também exercem um impacto na biodisponibilidade do licopeno, podendo afetar a sua liberação da matriz do tecido do tomate (SHI e LE MAGUER, 2000).

Algumas condições de processo, como altas temperaturas, tempos muito longos, presença de luz e oxigênio, têm se mostrado influentes na degradação do licopeno, afetando não apenas a cor do produto final, como também seu valor nutritivo. SHI *et al.* (1999) estudaram a influência de diferentes métodos de desidratação sobre a retenção de licopeno em tomates e, conseqüentemente, sobre sua cor. Verificaram que as amostras que sofreram desidratação osmótica a 25°C, em solução de sacarose a 65°Brix, durante 4 horas, não apresentaram alteração nos parâmetros de cor e assim, concluíram que o mecanismo predominante de alteração do licopeno neste processo é a isomerização. Além disso, realizaram ensaios de secagem, sob vácuo (a 55°C) e sob pressão atmosférica (a 95°C), e sob vácuo (a 55°C) com pré-tratamento por desidratação osmótica, nos quais observaram que as amostras pré-tratadas por desidratação osmótica apresentaram maior retenção de cor, seguidas pelas amostras sem pré-tratamento secas a vácuo e sob pressão atmosférica, respectivamente.

HENG *et al.* (1990), num estudo sobre a desidratação osmótica de cubos de mamão, avaliaram a influência da temperatura e da concentração da solução infusora sobre o teor de carotenóides presentes no produto. Temperaturas de 50 e 70°C e concentrações de 45 e 72° Brix foram utilizadas. Os autores verificaram que no início do processo, com a perda de água sofrida pelo produto, houve uma concentração dos carotenóides nos espaços intracelulares da fruta, acarretando um aumento relativo no teor de carotenóides apresentado pela mesma. No entanto, para tempos mais longos de processo, uma parte dos carotenóides foi perdida, o que, segundo os autores, pôde ser comprovado pela coloração apresentada pela solução osmótica. As amostras desidratadas em soluções a 45° Brix apresentaram maior retenção de carotenóides, o que foi atribuído a um efeito protetor da sacarose sobre os mesmos, uma vez que estas amostras apresentaram maior incorporação de açúcar. Em relação à temperatura, esta foi considerada um fator crítico, uma vez que seu aumento acelerou a perda dos carotenóides.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

4.1.1. Matéria-prima

Como matéria-prima, foram utilizados tomates maduros da variedade Deborah, adquiridos no mercado local e selecionados com base na cor e na firmeza, de forma a se obter amostras relativamente homogêneas. Os tomates foram sanitizados com Desinfetante Clorado para Frutas e Verduras – Sumaveg (Diversey Lever), numa concentração de 0,33% (p/v). Em seguida, foram cortados em metades e tiveram as sementes removidas, como mostra a Figura 4.1.



Figura 4.1. Metades de tomates utilizadas nos experimentos.

4.1.2. Agentes desidratantes

Como agentes desidratantes, foram utilizadas soluções preparadas com água destilada, sacarose comercial (açúcar União) e cloreto de sódio comercial (sal Cisne), numa concentração total de 65%, sendo que a quantidade de cada soluto variou de 0 a 10% e de 55 a 65% para o sal e o açúcar, respectivamente.

4.2. Métodos

4.2.1. Caracterização da matéria-prima

A matéria-prima foi caracterizada quanto à composição química centesimal, em relação aos teores de umidade, cinzas, proteínas, lipídeos, açúcares e acidez, de acordo com a metodologia da A.O.A.C. (1995). As características físicas foram avaliadas pelas medidas de peso, comprimento, diâmetro, sólidos solúveis, pH e atividade de água.

4.2.2. Desidratação osmótica

O processo de desidratação osmótica foi realizado num tanque encamisado de aço inoxidável de 22,0 cm de altura e 23,5 cm de diâmetro interno, conectado a um banho termostático da marca Poly Science 9500, conforme mostra a Figura 4.2. A agitação da solução foi promovida por um agitador mecânico Tecnal TE-039/1, utilizando-se uma turbina de 9,5 cm de diâmetro, mostrada na Figura 4.3. A velocidade de rotação da turbina foi controlada por um tacômetro digital.



Figura 4.2. Equipamento utilizado para os ensaios de desidratação osmótica.



Figura 4.3. Turbina utilizada para agitar a solução osmótica.

As metades de tomates foram colocadas numa cesta de aço inox dividida em doze compartimentos, sendo cada metade colocada em um destes compartimentos. Em seguida, foram imersas na solução previamente aquecida à temperatura de processo (Figura 4.4), sendo que a relação amostra:solução utilizada foi de 1:15 (p/p), a fim de se evitar a diluição da solução durante o processo.



Figura 4.4. Tomates imersos na solução osmótica.

Em intervalos de tempo pré-determinados (0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4, 5 e 6 horas de processo), as amostras foram retiradas da solução, enxaguadas com água destilada, colocadas em papel absorvente para retirar o excesso de solução e pesadas, para serem, então, analisadas em relação a perda de peso (*PP*), perda de água (*PA*), ganho de sacarose (*GSac*) e ganho de sal (*GSal*), em relação à massa inicial das amostras, de acordo com as equações (4.1) a (4.4):

$$PP(\%) = \frac{M_o - M_t}{M_o} * 100 \quad (4.1)$$

$$PA(\%) = \frac{U_o * M_o - U_t * M_t}{M_o} * 100 \quad (4.2)$$

$$GSal(\%) = \frac{Sal_t - Sal_o}{M_o} * 100 \quad (4.3)$$

$$GSac(\%) = PA(\%) - PP(\%) - GSal(\%) \quad (4.4)$$

Onde:

M = massa da amostra (g).

U = teor de umidade da amostra, em base úmida (%);

Sal = conteúdo de cloreto de sódio na amostra (g);

Os índices *o* e *t* representam o processo no início e num determinado tempo *t*, respectivamente.

Como a desidratação osmótica é um processo que geralmente visa a máxima perda de água e a mínima incorporação de solutos, foi calculado também, para cada ensaio, o coeficiente de desempenho (*CD*), que representa a relação perda de água / ganho de sólidos e deve apresentar o maior valor possível.

Foram realizados ensaios experimentais, de acordo com um planejamento fatorial 2^3 completo, com 8 pontos fatoriais (níveis ± 1), 3 pontos centrais (nível 0) e 6 pontos axiais ($\pm \alpha$), totalizando 17 ensaios. Este planejamento teve como objetivo avaliar o efeito das variáveis temperatura, composição da solução e nível de agitação (variáveis independentes) sobre as respostas: coeficiente global de transferência de massa (K) da água, do sal e da sacarose, bem como atividade de água do produto final e relação a_w solução / a_w amostra, ao final do processo. Além disso, para cada um dos ensaios foi determinada a retenção de carotenóides após as 6 horas de desidratação osmótica. As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os valores das variáveis independentes codificadas e os ensaios realizados para o planejamento experimental, respectivamente.

Tabela 4.1. Variáveis independentes codificadas.

Variáveis	- α	-1	0	+ 1	+ α
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	20	24	30	36	40
Composição da solução (%sal / %sacarose)	0 / 65	2 / 63	5 / 60	8 / 57	10 / 55
Agitação (rpm)	0	200	500	800	1000

Tabela 4.2. Planejamento experimental da desidratação osmótica.

Ensaio	Temperatura (°C)	Composição da solução (%sacarose / %sal)	Agitação (rpm)
01	24	2 / 63	200
02	36	2 / 63	200
03	24	8 / 57	200
04	36	8 / 57	200
05	24	2 / 63	800
06	36	2 / 63	800
07	24	8 / 57	800
08	36	8 / 57	800
09	20	5 / 60	500
10	40	5 / 60	500
11	30	0 / 65	500
12	30	10 / 55	500
13	30	5 / 60	0
14	30	5 / 60	1000
15	30	5 / 60	500
16	30	5 / 60	500
17	30	5 / 60	500

4.2.3. Caracterização das soluções osmóticas

Com o intuito de se calcular o número de Reynolds para cada ensaio realizado, bem como para se verificar quão próximas as amostras chegaram do equilíbrio, as soluções osmóticas foram caracterizadas em relação à viscosidade, densidade e atividade de água. Cada determinação foi realizada em triplicata.

4.2.3.1. Determinação da viscosidade das soluções

A viscosidade de cada uma das soluções, em suas diferentes composições, foi medida em estado estacionário, nas temperaturas de processo, com auxílio do reômetro de tensão controlada Carri-Med CSL² 500 (TA Instruments, USA), utilizando-se geometria acrílica cone-placa com diâmetro de 6 cm e ângulo de 2°.

4.2.3.2. Determinação da densidade das soluções

A determinação da densidade de cada uma das soluções, em suas diferentes composições, foi realizada num densímetro digital DMA-58 (Anton Paar, Áustria), nas temperaturas de processo.

4.2.3.3. Determinação da atividade de água das soluções

A atividade de água das soluções foi determinada a 25°C, utilizando-se o equipamento Aqualab, modelo CX-2 (Decagon Devices Inc., Pullman, WA, USA).

4.2.4. Caracterização das amostras

As amostras *in natura* e desidratadas foram caracterizadas em relação a: massa, teor de umidade, conteúdo de sal, teor de sólidos solúveis, atividade de água e teor de carotenóides. Todas as determinações foram feitas em triplicata.

4.2.4.1. Determinação da massa da amostra

As amostras foram pesadas em balança semi-analítica da marca Marte, modelo AM5500.

4.2.4.2. Determinação do teor de umidade

O teor de umidade das amostras foi calculado secando-se o produto em estufa a vácuo, a 70°C e a uma pressão menor que 10 kPa, por 48 horas (A.O.A.C., 1995).

4.2.4.3. Determinação do conteúdo de sal

O conteúdo de NaCl presente na amostras foi determinado de acordo com o Método de Mohr (RANGANNA, 1977), baseado na titulação com nitrato de prata, utilizando-se cromato de potássio como indicador.

4.2.4.4. Determinação do teor de sólidos solúveis

A porcentagem de sólidos solúveis presentes nas amostras foi determinada utilizando-se um refratômetro de bancada, da marca Zeiss.

4.2.4.5. Determinação da atividade de água

A atividade de água das amostras foi determinada a 25°C, utilizando-se o equipamento Aqualab, modelo CX-2 (Decagon Devices Inc., Pullman, WA).

4.2.4.6. Determinação do teor de carotenóides

Como o licopeno é pigmento predominante no tomate, a medida de carotenóides totais foi feita com base neste pigmento. A determinação do teor de carotenóides foi

realizada de acordo com a metodologia descrita por RODRIGUEZ-AMAYA (1999), baseada na extração dos carotenóides com acetona, seguida por separação em éter de petróleo, diluição em balão volumétrico e posterior leitura em espectrofotômetro. A quantificação foi feita de acordo com a Lei de Beer, utilizando-se a seguinte equação:

$$\text{Carotenóides}(\mu\text{g} / \text{g}) = \frac{V * Abs * 10^6}{E_{1cm}^{1\%} * m * 100} \quad (4.5)$$

Onde:

V = volume de diluição (ml);

Abs = absorvância máxima lida no espectrofotômetro;

m = massa da amostra (g);

$E_{1cm}^{1\%}$ = coeficiente de absorção tabelado para cada carotenóide (no caso de licopeno em éter de petróleo, 3450).

4.2.5. Tratamento matemático

Os coeficientes globais de transferência de massa da água, do sal e da sacarose foram calculados de acordo com as equações (3.11), (3.12) e (3.13). Para tanto, o conteúdo inicial de cloreto de sódio e de sacarose presente na amostra foi considerado igual a zero, uma vez que a quantidade destes solutos no tomate *in natura* é muito pequena.

A difusividade efetiva foi calculada de acordo com o modelo de Azuara, de acordo com as equações (3.5) a (3.9). Para tanto, o tomate cortado foi considerado uma placa plana infinita, com dimensão característica igual à espessura total da amostra.

4.2.6. Caracterização do regime de operação

O regime de operação de cada ensaio realizado foi caracterizado pelo número de Reynolds, que para sistemas agitados, pode ser calculado conforme a equação (4.6):

$$Re = \frac{\rho \cdot N \cdot d^2}{\mu} \quad (4.6)$$

Onde:

Re = número de Reynolds;

ρ = densidade da solução (kg/m^3);

N = velocidade de agitação (rev/s);

d = diâmetro do agitador (m);

μ = viscosidade dinâmica da solução (kg/m.s);

De acordo com GEANKOPLIS (2003), valores de Reynolds inferiores a 10 caracterizam regime laminar, enquanto o regime turbulento é caracterizado por números de Reynolds acima de 10000. Valores entre 10 e 10000 caracterizam regime de transição, com turbulência na região mais próxima ao agitador e laminar nas regiões mais distantes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da matéria-prima

A composição química centesimal e a caracterização física do tomate Deborah utilizado nos ensaios de desidratação osmótica encontram-se nas Tabelas 5.1 e 5.2, respectivamente. Os dados apresentados correspondem a uma média de, no mínimo, três determinações, com seu desvio padrão.

Tabela 5.1. Composição química centesimal do tomate Deborah.

Componente	Valor médio (%)
Água	94,49 ± 0,44
Proteínas	0,87 ± 0,06
Lipídeos	0,12 ± 0,02
Açúcares totais	3,92 ± 0,64
Cinzas	0,42 ± 0,01
Acidez (% ácido cítrico)	0,28 ± 0,01

Tabela 5.2. Parâmetros dos frutos de tomate Deborah utilizados.

Característica	Especificação
Peso médio (g)	131,19 ± 12,15
Comprimento médio (cm)	5,84 ± 0,41
Diâmetro médio (cm)	5,81 ± 0,32
Sólidos solúveis (°Brix)	5,00 ± 0,50
pH	4,21 ± 0,02
Atividade de água	0,989 ± 0,001

Os resultados apresentados na Tabela 5.1 são semelhantes aos publicados na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (2004), que apresenta o tomate como sendo um

alimento muito rico em água e com a maior parte de seus sólidos sendo composta por açúcares (carboidratos). Os erros obtidos na determinação da composição química (principalmente no teor de umidade, que foi determinado em todos os ensaios) podem ser atribuídos às alterações climáticas durante o período de plantio dos tomates, principalmente ao nível de chuvas, que afeta positivamente o teor de umidade dos frutos.

Os resultados de pH apresentados na Tabela 5.2 estão de acordo com os publicados por BARONI (2004), enquanto os valores de sólidos solúveis estão maiores, fato que também pode ser explicado por possíveis diferenças no clima durante o período em que os tomates foram cultivados.

5.2. Caracterização das soluções osmóticas e dos regimes de operação

Os dados de viscosidade dinâmica (μ), densidade (ρ) e atividade de água (a_w) das soluções utilizadas na desidratação osmótica das metades de tomate encontram-se na Tabela 5.3. Os dados apresentados correspondem a uma média de três determinações, com seu desvio padrão.

Tabela 5.3. Viscosidade, densidade e atividade de água das soluções osmóticas utilizadas.

Solução	T(°C)	μ (10^3 kg/m.s)	ρ (kg/m ³)	a_w (a 25°C)
0%sal / 65%sac.	30	88,01 ± 2,62	1315,02 ± 0,29	0,865 ± 0,002
	24	110,67 ± 2,14	1324,34 ± 0,14	
2%sal / 63%sac.	36	55,44 ± 1,06	1317,74 ± 1,37	0,840 ± 0,002
	20	140,58 ± 6,61	1340,97 ± 0,18	
5%sal / 60%sac.	30	72,51 ± 2,91	1335,17 ± 0,03	0,803 ± 0,003
	40	44,88 ± 0,56	1330,62 ± 0,34	
8%sal / 57%sac.	24	101,58 ± 0,70	1350,32 ± 0,01	0,765 ± 0,002
	36	52,67 ± 0,85	1344,04 ± 0,18	
10%sal / 55%sac.	30	68,04 ± 0,91	1354,55 ± 0,21	0,735 ± 0,001

Os valores de viscosidade obtidos experimentalmente mostram que esta propriedade é bastante reduzida com o aumento da temperatura. Além disso, a presença de sal em substituição a uma parte do açúcar nas soluções osmóticas também promove uma redução da viscosidade das mesmas, o que está de acordo com os resultados publicados por CHENLO *et al.* (2002) para viscosidades cinemáticas de soluções compostas por cloreto de sódio e sacarose. A viscosidade obtida para a solução ternária de sacarose 65% ($88,01 \pm 2,62$ kg/m.s) foi superior à apresentada por NORRISH (1967) para a mesma temperatura (30°C), que foi de 77,29 kg/m.s. A solução ternária com 5% sal e 60% sacarose, a uma temperatura de 40°C, apresentou viscosidade próximo à apresentada por BARONI (2004), que foi de $41,44 \pm 0,30$ cP.

Em relação à densidade das soluções, observou-se uma diminuição da mesma com o aumento da temperatura, enquanto o aumento do teor de sal na solução provocou um aumento desta propriedade, o que pode ser explicado pela maior densidade deste soluto, em relação à sacarose. CHENLO *et al.* (2002) também observaram um aumento da densidade da solução osmótica, a 25°C, com o aumento do teor de sal na solução. No entanto, os valores de densidade obtidos por estes autores para concentrações de solutos similares às utilizadas neste trabalho, foram menores, quando comparados aos apresentados na Tabela 5.3.

O aumento do teor de sal também provocou uma diminuição significativa na atividade de água das soluções, o que pode ser atribuído ao baixo peso molecular deste soluto e à sua alta capacidade de ionização. MEDINA-VIVANCO *et al.* (2002) também verificaram uma redução da atividade de água das soluções osmóticas, quando aumentaram o teor de cloreto de sódio na mesma.

A partir dos valores médios de densidade e viscosidade das soluções e das agitações utilizadas, foi calculado o número de Reynolds para cada ensaio. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Valores médios de densidade e viscosidade das soluções, agitações utilizadas e número de Reynolds calculado a partir destes valores para cada ensaio realizado.

Ensaio	ρ (kg/m ³)	μ (10 ³ kg/m.s)	Agitação (rpm)	Nº de Reynolds
1	1324,34	110,67	200	360
2	1317,74	55,4	200	715
3	1350,32	101,58	200	400
4	1344,04	52,67	200	768
5	1324,34	110,67	800	1440
6	1317,74	55,4	800	2860
7	1350,32	101,58	800	1600
8	1344,04	52,67	800	3072
9	1340,97	140,58	500	717
10	1330,62	44,88	500	2230
11	1315,02	88,01	500	1124
12	1354,55	68,04	500	1497
13	1335,17	72,51	0	0
14	1335,17	72,51	1000	2770
15	1335,17	72,51	500	1385
16	1335,17	72,51	500	1385
17	1335,17	72,51	500	1385

Como pode ser observado na Tabela 5.4, todos os valores de Reynolds obtidos foram inferiores a 10000, o que caracteriza o regime de todos os ensaios como sendo de transição entre laminar e turbulento, com exceção do ensaio 13, realizado sob condições estáticas (sem agitação).

5.3. Desidratação osmótica

5.3.1. Cinética da desidratação osmótica

Para cada um dos ensaios realizados, foi estudada a cinética de perda de peso, perda de água, incorporação de sal e de sacarose, bem como atividade de água do produto. A Figura 5.1 apresenta uma curva típica obtida num ensaio a 30°C, em solução 5%sal / 60%sacarose, num nível de agitação de 500 rpm. A Figura 5.2 mostra a cinética de atividade de água para o mesmo ensaio, durante as 6 horas de processo. As cinéticas dos demais ensaios estão apresentadas no Apêndice I.

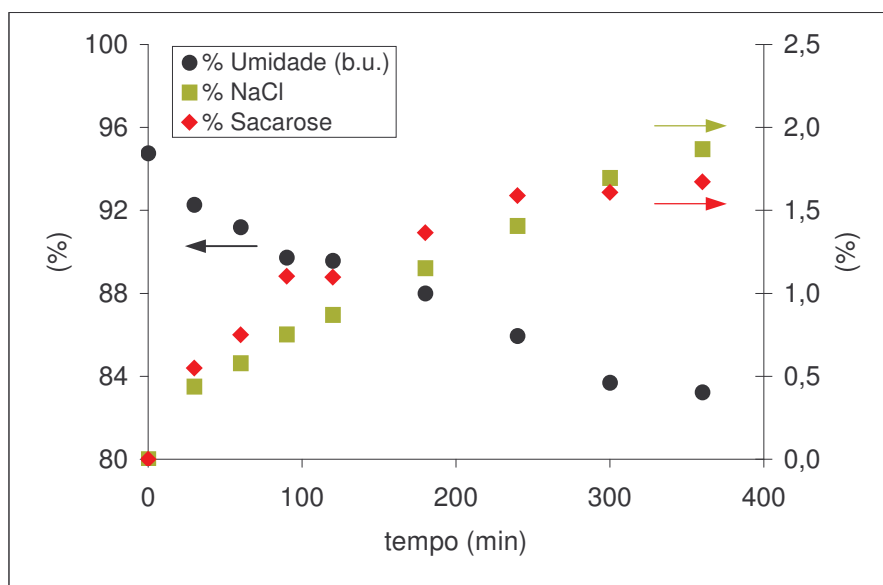


Figura 5.1. Teor de umidade, de sal e de açúcar ao longo da desidratação osmótica de metades de tomate desidratadas osmoticamente a 30°C, em solução 5%sal / 60%sacarose, com 500 rpm de agitação.

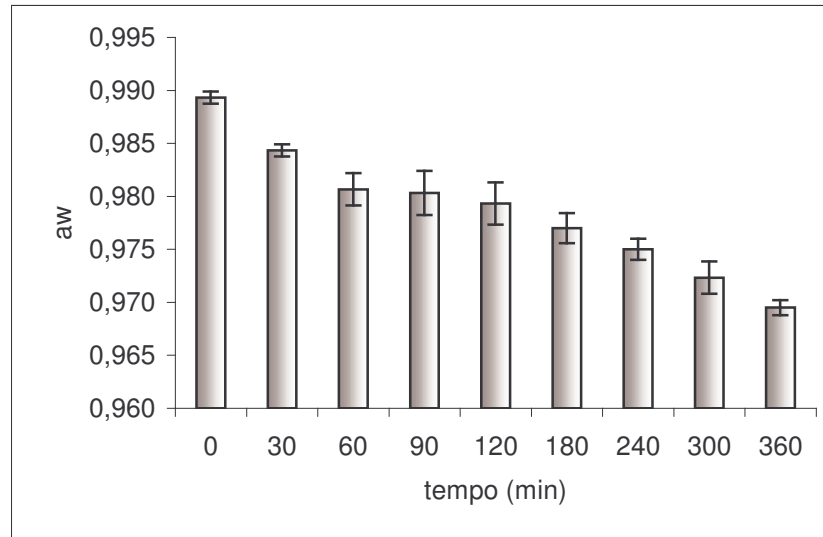


Figura 5.2. Cinética de atividade de água de metades de tomate desidratadas osmoticamente a 30°C, em solução 5%sal / 60% sacarose, com agitação de 500 rpm.

Através das figuras 5.1 e 5.2, é possível perceber que o sistema parece não atingir o equilíbrio rapidamente. Isso poder ser explicado pelo tamanho das amostras (metades de tomates são amostras relativamente grandes) e pela presença da pele, que é semi-permeável à água e aos solutos presentes na solução (TELIS *et al.*, 2004), reduzindo consideravelmente a área de transferência de massa e a velocidade tanto de saída de água como de entrada de soluto.

5.3.2. Planejamento experimental

As respostas obtidas para o planejamento experimental detalhado na Tabela 4.2 (item 4.2.2) foram: coeficiente global de transferência de massa da água, do sal e da sacarose, atividade de água final dos tomates desidratados osmoticamente e relação a_w solução / a_w amostras, após 6 horas de processo. Estes resultados, bem como os coeficientes de determinação obtidos nos ajustes dos modelos, são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Valores das respostas obtidas na desidratação osmótica de tomate.

Ensaio	$K_{água}$ ($10^3 \text{min}^{-0,5}$)	R^2	K_{sal} ($10^3 \text{min}^{-0,5}$)	R^2	K_{sac} ($10^3 \text{min}^{-0,5}$)	R^2	a_w final	$\frac{a_w \text{ sol.}}{a_w \text{ am.}}$
1	3,30	0,9253	0,30	0,9170	1,86	0,9618	0,978	0,859
2	4,50	0,9253	0,35	0,9793	2,69	0,9629	0,976	0,861
3	4,30	0,9692	1,24	0,9571	2,18	0,9679	0,974	0,785
4	7,30	0,9927	1,69	0,9488	3,63	0,9246	0,956	0,800
5	3,10	0,9255	0,35	0,9362	1,35	0,9432	0,976	0,861
6	6,50	0,9725	0,48	0,9840	3,79	0,9812	0,974	0,862
7	4,90	0,9373	1,29	0,9811	2,13	0,9625	0,969	0,789
8	7,90	0,9333	1,71	0,9252	3,50	0,9872	0,954	0,802
9	3,60	0,9717	0,61	0,9889	2,00	0,9472	0,974	0,824
10	6,70	0,9608	0,98	0,9562	3,63	0,9516	0,968	0,830
11	2,70	0,9395	-	-	1,93	0,9497	0,979	0,884
12	6,10	0,9476	1,88	0,9755	2,27	0,9502	0,966	0,761
13	4,20	0,9809	0,80	0,9900	2,83	0,9701	0,970	0,828
14	6,60	0,9485	0,82	0,9776	3,52	0,9900	0,965	0,832
15	6,00	0,9575	0,91	0,9708	3,07	0,9751	0,970	0,828
16	6,70	0,9333	0,95	0,9715	3,54	0,9234	0,972	0,826
17	5,90	0,9640	0,94	0,9839	3,24	0,9411	0,971	0,827

Para a análise estatística, foram calculados os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e das interações sobre as respostas estudadas, assim como o erro, o coeficiente t e a significância estatística (p). Estes fatores foram calculados de duas maneiras: pelo Erro Puro, através do qual o desvio padrão é calculado pelos 3 pontos centrais, e pelo SS Residual, que gera um modelo a partir dos pontos experimentais e calcula o desvio padrão a partir deste modelo. Geralmente, o desvio padrão obtido pelo Erro Puro é pequeno, enquanto o obtido pelo SS Residual costuma ser maior. Sendo assim, é necessário se utilizar do bom senso para verificar quais variáveis podem ou não ser descartadas da análise estatística.

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

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.

O valor do coeficiente p está relacionado ao 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 5%, a variável é considerada estatisticamente significativa. Caso contrário, é considerada não significativa.

5.3.2.1. Coeficiente global de transferência de massa da água

O resultado da análise estatística, aplicado aos dados experimentais de $K_{água}$ na desidratação osmótica de tomates em metades, é apresentado nas Tabelas 5.6 e 5.7. Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e da interação, em negrito, são significativos a 95% de confiança ($p \leq 0,05$). Na Figura 5.3 são apresentados os efeitos estimados de cada fator e suas interações, na forma de um gráfico de barras, para melhor visualização.

Tabela 5.6. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para $K_{água}$, calculados pelo SS Residual.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (2)	Significância Estatística (p)
Temperatura (L)	0,002317	0,000268	8,64391	0,000055
Temperatura (Q)	-0,000665	0,000295	-2,25280	0,058954
Composição (L)	0,001863	0,000268	6,95100	0,000221
Composição (Q)	-0,001197	0,000295	-4,05246	0,004856
Agitação (L)	0,000834	0,000268	3,11023	0,017076
Agitação (Q)	-0,000205	0,000295	-0,69311	0,510578
Temperatura x Composição	0,000350	0,000350	0,99977	0,350721
Temperatura x Agitação	0,000550	0,000350	1,57107	0,160161
Composição x Agitação	-0,000150	0,000350	-0,42847	0,681183

Tabela 5.7. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para $K_{água}$, calculados pelo Erro Puro.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (2)	Significância Estatística (p)
Temperatura (L)	0,002317	0,000236	9,81785	0,010216
Temperatura (Q)	-0,000665	0,000260	-2,55876	0,124782
Composição (L)	0,001863	0,000236	7,89502	0,015667
Composição (Q)	-0,001197	0,000260	-4,60283	0,044102
Agitação (L)	0,000834	0,000236	3,53264	0,071628
Agitação (Q)	-0,000205	0,000260	-0,78724	0,513619
Temperatura x Composição	0,000350	0,000308	1,13555	0,373901
Temperatura x Agitação	0,000550	0,000308	1,78444	0,216282
Composição x Agitação	-0,000150	0,000308	-0,48666	0,674604

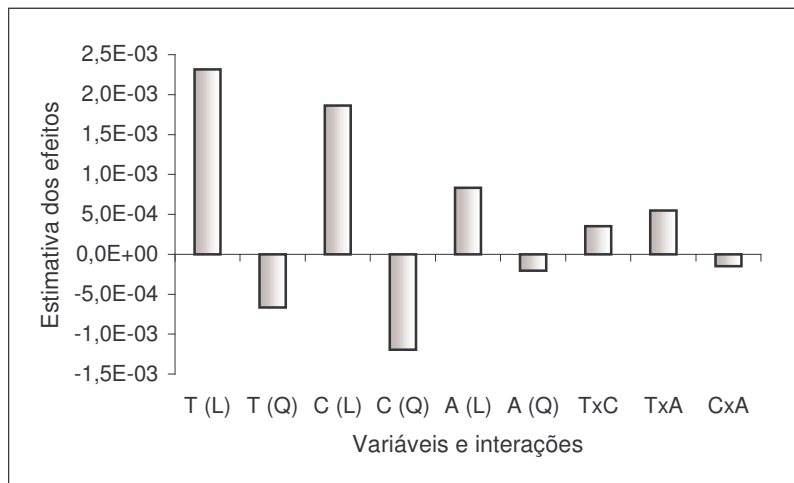


Figura 5.3. Estimativa dos efeitos para $K_{\text{água}}$.

Através da Figura 5.3, verifica-se que todos os parâmetros lineares apresentam efeito positivo sobre o coeficiente de transferência de massa da água, ou seja, o aumento da temperatura, do teor de sal e da agitação do processo provoca um aumento deste coeficiente.

Observando as Tabelas 5.6 e 5.7, nota-se que a temperatura quadrática não foi significativa a 95% de confiança, tanto pelo SS Residual como pelo Erro Puro. No entanto, este fator apresentou valores de p iguais a 0,059 e 0,125, respectivamente, por estes dois métodos, o que significa que ele pode ser considerado significativo dentro de limites de confiança de 94,1% e 87,5%. Sendo assim, a temperatura quadrática não foi descartada do modelo. Além disso, a agitação linear, que não foi considerada significativa pelo Erro Puro, também não foi descartada, por apresentar um valor de p igual a 0,0716, indicando que esta variável pode ser considerada significativa num intervalo de confiança de 92,84%.

Eliminando-se os fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F , na análise de variância (ANOVA). Na Tabela 5.8, encontram-se os valores calculados e tabelados de F .

Tabela 5.8. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para $K_{\text{água}}$ no processo.

	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado*}
Regressão	$3,69.10^{-5}$	5	$7,38.10^{-6}$	29,76	3,20
Resíduo:	$2,73.10^{-6}$	11	$2,48.10^{-7}$		
-Falta de ajuste	$2,35.10^{-6}$	9	$2,61.10^{-7}$	1,37	19,38
-Erro puro	$3,80.10^{-7}$	2	$1,90.10^{-7}$		
Total	$3,96.10^{-5}$	16			

OBS: *Valores tabelados de F a $p \leq 0,05$.

SQ = soma quadrática

GL = grau de liberdade

MQ = média quadrática

O modelo codificado proposto para representar o coeficiente global de transferência de massa da água na desidratação osmótica de metades de tomate, dentro dos limites de temperatura, composição da solução e agitação estudados, é o seguinte:

$$K_{\text{água}} = 6,06.10^{-3} + 1,16.10^{-3} T - 3,03.10^{-4} T^2 + 9,32.10^{-4} C - 5,68.10^{-4} C^2 + 4,17.10^{-4} A$$

Onde: T = temperatura;

C = composição da solução;

A = agitação.

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi de 0,9311, indicando que o modelo explicou 93,11% da variação dos dados observados.

O modelo apresentou regressão significativa ao nível de 95% de confiança (F calculado superior ao F tabelado) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança (F calculado inferior ao F tabelado). Sendo assim, o modelo ajustado para o coeficiente global de transferência de massa da água no processo de desidratação osmótica foi considerado preditivo.

A Figura 5.4 representa o gráfico de valores preditos x valores experimentais obtidos para $K_{\text{água}}$, dentro do limite de confiança de 95%.

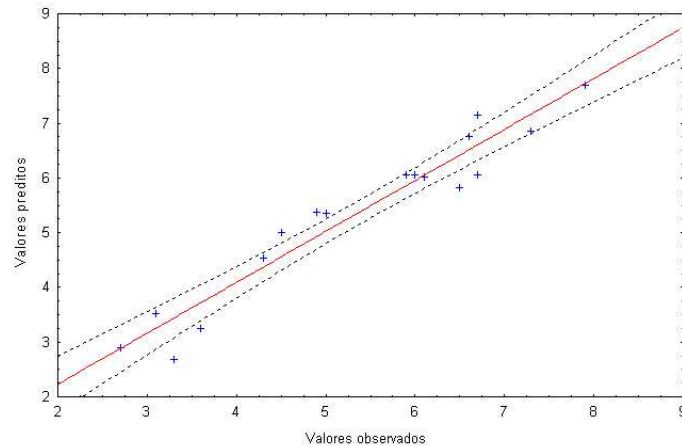


Figura 5.4. Valores preditos x Valores experimentais obtidos para $K_{\text{água}}$ ($10^3 \text{ min}^{-0,5}$).

As Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 mostram as superfícies de resposta e as curvas de nível geradas através do modelo proposto, considerando-se os pontos médios de temperatura, composição da solução e agitação.

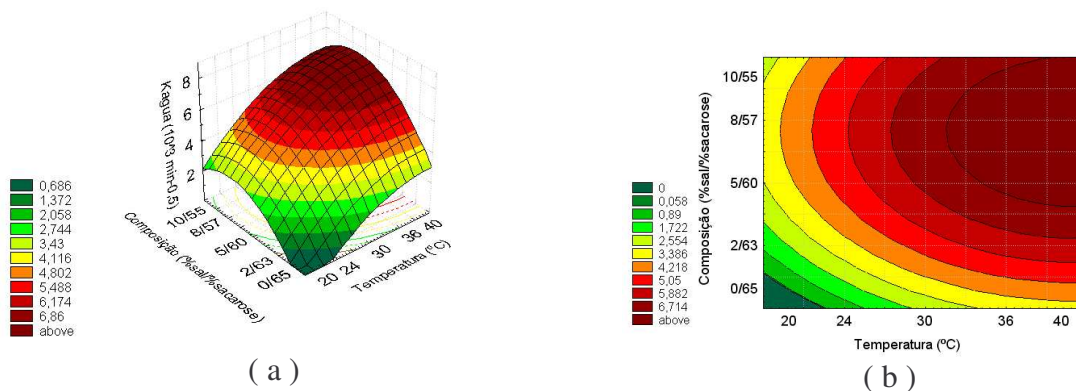


Figura 5.5. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para $K_{\text{água}}$, relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para uma agitação de 500 rpm.

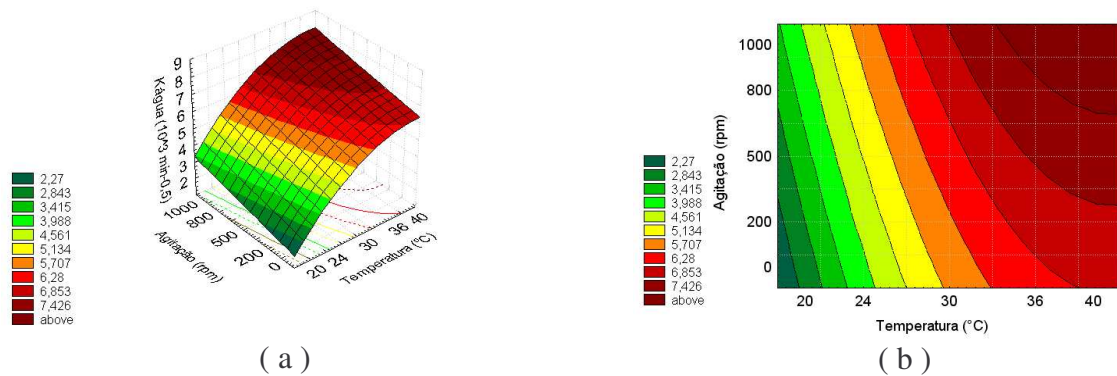


Figura 5.6. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para $K_{\text{água}}$, relacionando temperatura (°C) e agitação (rpm), para uma solução com 5%sal / 60%sacarose.

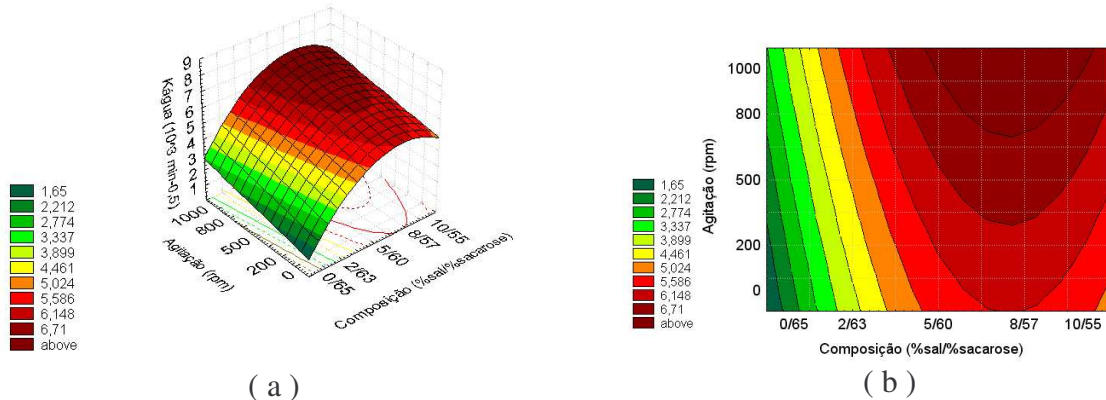


Figura 5.7. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para $K_{\text{água}}$, relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e agitação (rpm), para uma temperatura de 30°C.

De acordo com a Figura 5.3, a temperatura foi a variável que apresentou maior influência sobre o coeficiente global de transferência de massa da água, resultando num aumento do mesmo. Este fato se deve, provavelmente, ao possível inchaço e plasticização sofridos pela membrana celular durante a desidratação osmótica a temperaturas mais altas, que acarretam um aumento de sua permeabilidade (UDDIN *et al.*, 2004), e à redução da viscosidade da solução osmótica, que faz com que a resistência externa à transferência de massa seja menor. A Figura 5.8 representa as cinéticas de perda de água na desidratação osmótica do tomate em solução com 5%sal / 60%sacarose, com agitação de 500 rpm, sob três temperaturas diferentes (20, 30 e 40°C) e permite uma melhor visualização da

influência desta variável sobre a perda de água.

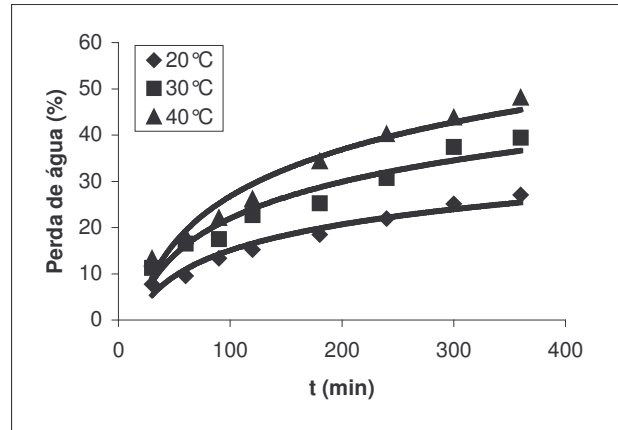


Figura 5.8. Cinéticas de perda de água dos tomates desidratados osmoticamente em solução com 5%sal / 60% sacarose, com 500 rpm de agitação, em diferentes temperaturas.

ADE-OMOWAYE *et al.* (2002) observaram comportamento semelhante ao apresentado na Figura 5.8 na desidratação osmótica de pimentão em solução ternária de sal e sacarose, nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C. CHENLO *et al.* (2005a) também verificaram menores teores de umidade nas amostras processadas em temperaturas maiores, quando desidrataram osmoticamente castanha em soluções de glicose, a 25, 35 e 45°C.

Em relação à composição da solução, quanto maior o teor de sal utilizado, maiores foram os coeficientes de transferência de massa da água, como poder ser visualizado na Figura 5.9. A presença do NaCl provoca uma redução da atividade de água da solução, aumentando, assim, a força motriz que provoca a saída de água do produto. Além disso, segundo SERENO *et al.* (2001b), o sal pode provocar mudanças estruturais na membrana celular, alterando suas propriedades físicas e levando a um aumento em sua permeabilidade, principalmente a temperaturas mais elevadas.

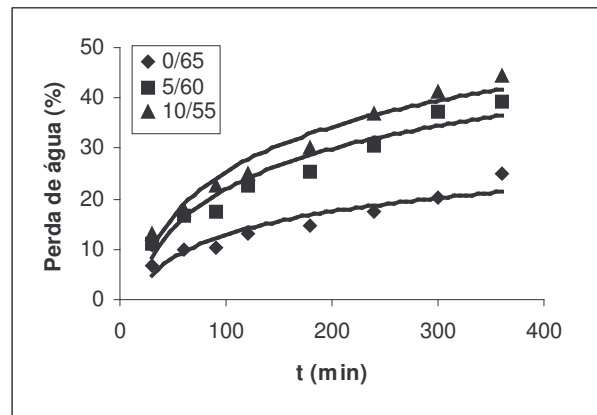


Figura 5.9. Cinéticas de perda de água dos tomates desidratados osmoticamente em solução a 30°C, com 500 rpm de agitação, em soluções de diferentes concentrações.

Segundo TSAMO *et al.* (2005), a utilização de soluções ternárias, ao invés de binárias de sal e de açúcar, resulta em níveis maiores de perda de água. De acordo com os autores, tanto a sacarose quanto o NaCl podem se difundir através da membrana celular. No entanto, apenas este último soluto é capaz de atravessar a membrana citoplasmática. Sendo assim, no caso das soluções binárias de sacarose, a perda de água seria controlada por um acúmulo de moléculas de açúcar na superfície do citoplasma, que formam uma barreira à transferência de massa. Já no caso das soluções binárias de sal, a difusão do NaCl até o citoplasma gera um duplo gradiente de concentração: um no vacúolo e outro no citoplasma, permitindo uma saída maior de água da parte mais interna da célula. No caso das soluções ternárias, a combinação dos gradientes criados tanto pelo sal como pela sacarose favorece a remoção de uma maior quantidade de água das células. Além disso, segundo LENART e FLINK (1984), a presença de sal inibe a formação da barreira de açúcar, ocasionando também maiores taxas de desidratação.

A agitação também mostrou influenciar positivamente a saída de água do produto durante o processo, como pode ser visto na Figura 5.10. Quanto maiores os níveis de agitação utilizados, maiores foram os valores de $K_{água}$. Isso indica a presença de uma resistência externa à transferência de massa da água na solução osmótica, provavelmente relacionada à sua alta viscosidade, o que sugere que o processo de saída de água do tomate

não seja controlado apenas por um mecanismo interno. Sendo assim, a condição utilizada na solução da Lei de Fick, de que a resistência externa ao transporte de massa pode ser considerada desprezível, neste caso pode não ser verdadeira.

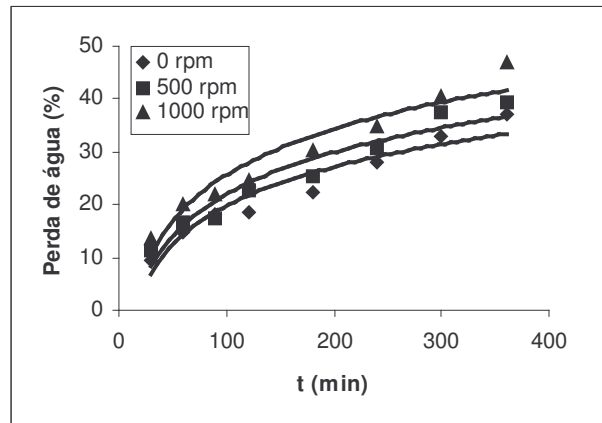


Figura 5.10. Cinéticas de perda de água dos tomates desidratados osmoticamente em solução a 30°C, em solução 5% sal / 60% sacarose, sob diferentes níveis de agitação.

BOHUON *et al.* (1998), em seu trabalho com desidratação osmótica de um disco de gel também observaram um aumento da perda de água com o aumento da velocidade de rotação do disco. Segundo os autores, esta maior perda de água pode ser explicada pela diluição que ocorre na interface gel – líquido. Quando o disco está em repouso, ocorre um fenômeno de convecção natural muito pronunciado na interface, o que pode ser percebido facilmente, logo no início do processo, quando o produto é colocado em contato com a solução e observa-se a diluição da mesma pela água que sai do produto. A rotação do disco de gel promove a renovação da solução em contato com a amostra, reduzindo, assim, sua diluição e favorecendo, portanto, a transferência de massa. Neste trabalho, observou-se claramente esta diluição citada pelos autores, quando o tomate foi desidratado osmoticamente sem agitação (ensaio 13).

As Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 revelam que os maiores valores de $K_{água}$ são obtidos para temperaturas superiores a 33°C, agitações superiores a 650 rpm e concentrações de sal na solução maiores que 5%.

5.3.2.2. Coeficiente global de transferência de massa do cloreto de sódio

O resultado da análise estatística, aplicado aos dados experimentais de K_{sal} na desidratação osmótica de tomates em metades, é apresentado nas Tabelas 5.9 e 5.10. Os efeitos dos fatores em negrito são significativos a 95% de confiança ($p \leq 0,05$). Na Figura 5.11 são apresentados os efeitos estimados de cada fator e suas interações, na forma de um gráfico de barras.

Tabela 5.9. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para K_{sal} , calculados pelo SS Residual.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (2)	Significância Estatística (p)
Temperatura (L)	0,000245	0,000033	7,32770	0,000159
Temperatura (Q)	-0,000062	0,000037	-1,67464	0,137916
Composição (L)	0,001114	0,000033	33,32143	0,000000
Composição (Q)	0,000040	0,000037	1,09710	0,308900
Agitação (L)	0,000039	0,000033	1,17780	0,277363
Agitação (Q)	-0,000051	0,000037	-1,38592	0,208316
Temperatura x Composição	0,000170	0,000044	3,88959	0,005979
Temperatura x Agitação	0,000010	0,000044	0,23486	0,821036
Composição x Agitação	-0,000025	0,000044	-0,57857	0,581009

Tabela 5.10. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para K_{sal} , calculados pelo Erro Puro.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (2)	Significância Estatística (p)
Temperatura (L)	0,00024	0,000012	20,965576	0,00227
Temperatura (Q)	-0,00006	0,000013	-4,791377	0,04091
Composição (L)	0,00111	0,000012	95,337276	0,00011
Composição (Q)	0,00004	0,000013	3,138947	0,08826
Agitação (L)	0,00004	0,000012	3,369853	0,07791
Agitação (Q)	-0,00005	0,000013	-3,965302	0,05811
Temperatura x Composição	0,00017	0,000015	11,128656	0,00798
Temperatura x Agitação	0,00001	0,000015	0,671981	0,57082
Composição x Agitação	-0,00003	0,000015	-1,655367	0,23968

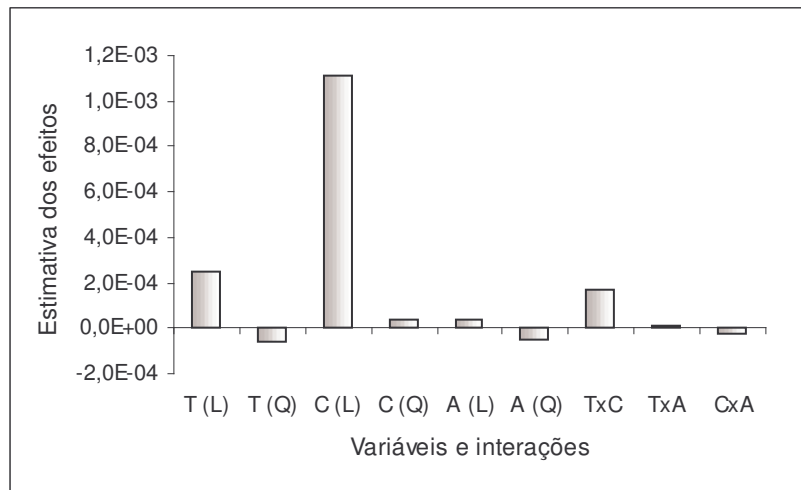


Figura 5.11. Estimativa dos efeitos para K_{sal} .

As Tabelas 5.9 e 5.10 revelam que a temperatura quadrática não foi significativa pelo SS Residual, mas o foi pelo Erro Puro. Como o valor de p calculado pelo primeiro método foi de 0,138, este fator não foi eliminado do modelo, uma vez que é significativo a um nível de 86,2% de confiança.

Os parâmetros lineares temperatura e composição da solução, assim como a interação temperatura x composição apresentaram efeito significativo e positivo sobre o coeficiente de transferência de massa do sal, ou seja, um aumento em qualquer destes fatores provoca um aumento de K_{sal} .

Eliminando-se os fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F, na análise de variância. Na Tabela 5.11, encontram-se os valores calculados e tabelados de F.

Tabela 5.11. Análise de variância do modelo ajustado para K_{sal} no processo.

	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado*}
Regressão	$4,50.10^{-6}$	4	$1,12.10^{-6}$	267,94	3,20
Resíduo:	$5,02.10^{-8}$	12	$4,18.10^{-9}$		
-Falta de ajuste	$4,93.10^{-8}$	10	$4,93.10^{-9}$	10,60	19,38
-Erro puro	$9,31.10^{-10}$	2	$4,65.10^{-10}$		
Total	$4,55.10^{-6}$	16			

OBS: *Valores tabelados de F a $p \leq 0,05$.

SQ = soma quadrática

GL = grau de liberdade

MQ = média quadrática

O modelo codificado proposto para representar o coeficiente global de transferência de massa do cloreto de sódio na desidratação osmótica de metades de tomate, dentro dos limites de temperatura, composição da solução e agitação estudados, é o seguinte:

$$K_{sal} = 9,24.10^{-4} + 1,22.10^{-4} T - 2,96.10^{-5} T^2 + 5,57.10^{-4} C + 8,49.10^{-5} T.C$$

Onde: T = temperatura;

C = composição da solução.

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi de 0,9890, indicando que o modelo explicou 98,90% da variação dos dados observados.

O modelo apresentou regressão significativa ao nível de 95% de confiança (F calculado superior ao F tabelado) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança (F calculado inferior ao F tabelado). Sendo assim, o modelo ajustado para o coeficiente global de transferência de massa do cloreto de sódio no processo de desidratação osmótica foi considerado preditivo.

A Figura 5.12 representa o gráfico de Valores preditos x Valores experimentais obtidos para K_{sal} , dentro do limite de confiança de 95%.

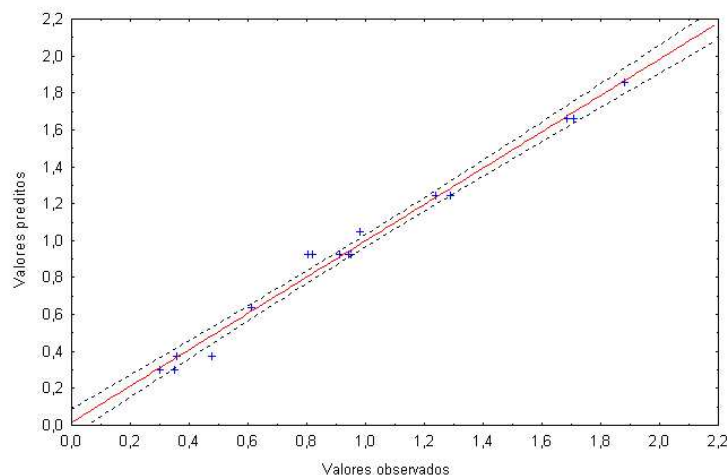


Figura 5.12. Valores preditos x Valores experimentais obtidos para K_{sal} ($10^3 \text{ min}^{-0.5}$).

As Figuras 5.13, 5.14 e 5.15 mostram as superfícies de resposta e as curvas de nível geradas através do modelo proposto, considerando-se os pontos médios de temperatura, composição da solução e agitação.

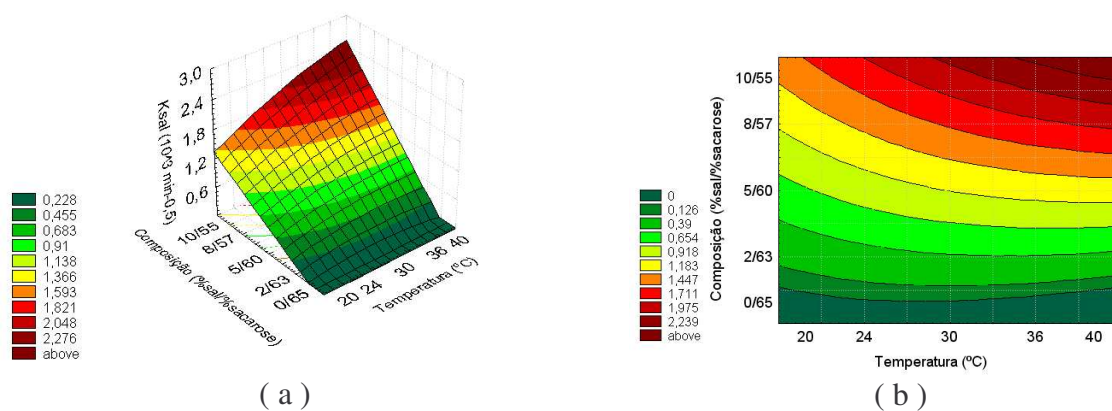


Figura 5.13. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para K_{sal} , relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para uma agitação de 500 rpm.

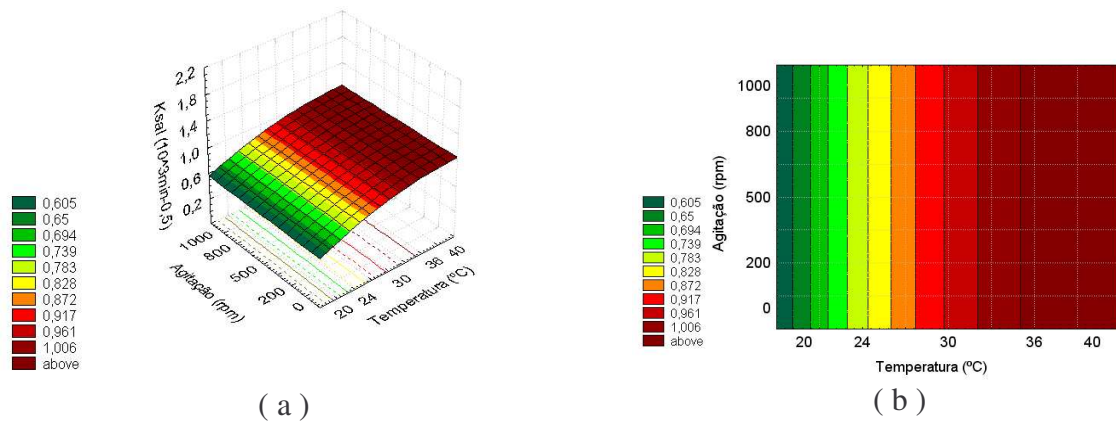


Figura 5.14. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para K_{sal} , relacionando temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e agitação (rpm), para uma solução com 5%sal / 60% sacarose.

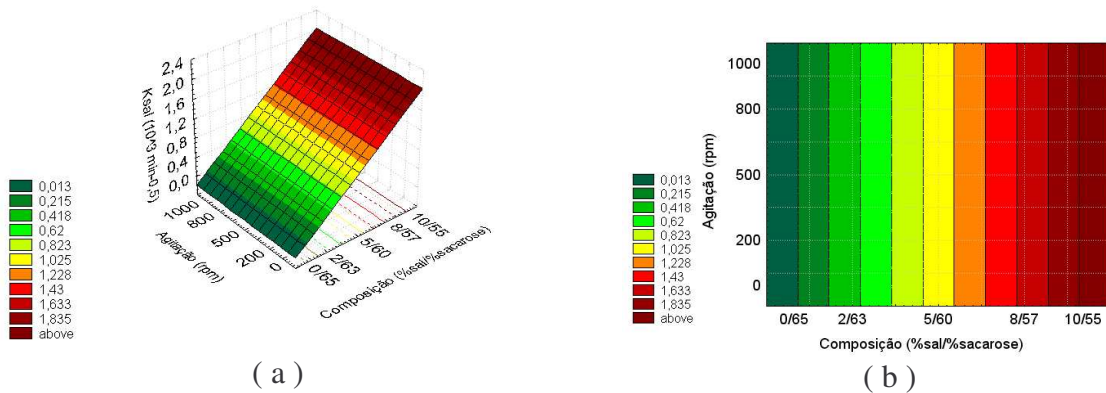


Figura 5.15. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para K_{sal} , relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e agitação (rpm), para uma temperatura de 30°C .

Através das Figuras 5.13, 5.14 e 5.15, observa-se claramente que a composição da solução foi o fator que exerceu maior influência sobre a resposta estudada. Quanto maior o teor de sal presente na solução, maior foi a incorporação deste soluto pelo produto. Embora a diferença entre as quantidades de sal utilizadas em cada solução tenha sido pequena, o efeito causado sobre a penetração deste soluto no alimento é relativamente grande, devido principalmente ao seu baixo peso molecular, que facilita consideravelmente seu transporte. Além disso, as mudanças estruturais provocadas pelo sal na membrana celular, que aumentam sua permeabilidade (como discutido no caso da água), também são responsáveis

pela maior incorporação deste soluto pelo alimento. A Figura 5.16 representa as cinéticas de ganho de sal na desidratação osmótica em duas soluções com diferentes composições, sob as mesmas condições de temperatura e agitação (30°C e 500 rpm, respectivamente) e permite uma melhor visualização da influência do aumento do teor de sal sobre a incorporação deste soluto.

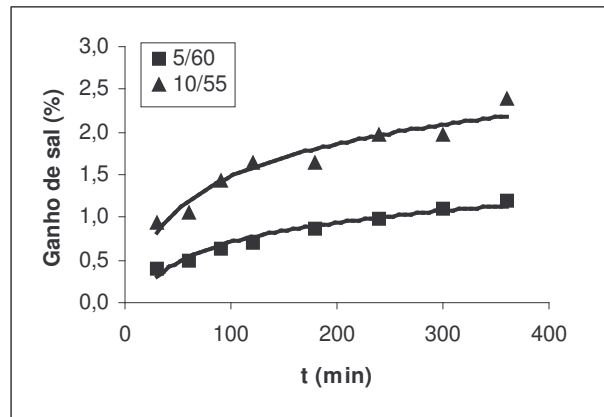


Figura 5.16. Cinéticas de ganho de sal nos tomates desidratados osmoticamente em solução a 30°C, com 500 rpm de agitação, em soluções de diferentes concentrações.

O aumento da temperatura também provocou um aumento no coeficiente de transferência de massa do NaCl, fato que, assim como no caso da água, provavelmente está relacionado ao aumento da permeabilidade da membrana celular e à redução da viscosidade da solução osmótica. A influência da temperatura sobre a incorporação de sal apresentada pelo tomate pode ser verificada através da Figura 5.17.

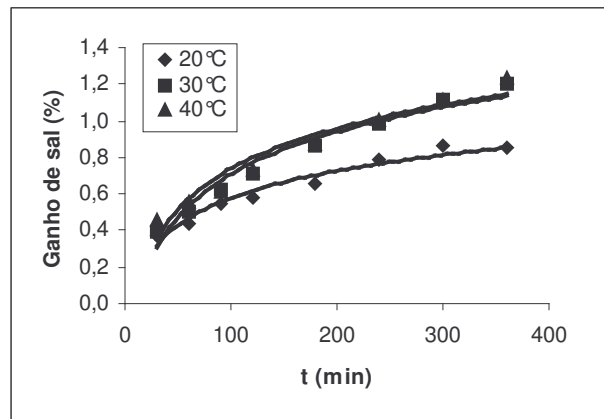


Figura 5.17. Cinéticas de ganho de sal nos tomates desidratados osmoticamente em solução com 5%sal / 60%sacarose, com 500 rpm de agitação, em diferentes temperaturas.

Comportamento semelhante, em relação à composição de solução osmótica e à temperatura de processo, foi observado por COLLIGNAN e RAOULT-WACK (1994). Os autores estudaram a influência da temperatura, do tempo de processo e das concentrações de sal e de açúcar (xarope de milho DE38) sobre a perda de água e a incorporação de sal e de açúcar e também verificaram que a variável que apresentou maior influência sobre o ganho de sal foi a concentração de sal na solução, seguida pela temperatura, que apresentou influência menor.

A agitação não apresentou influência significativa sobre K_{sal} , assim como foi observado por BOHUON *et al.* (1998), indicando que a transferência de massa do cloreto de sódio no tomate provavelmente é governada por um mecanismo predominantemente difusivo e que a única resistência apresentada ao transporte deste soluto é a resistência encontrada no interior do alimento. Portanto, neste caso, a resistência externa à transferência de massa pode ser considerada desprezível.

5.3.2.3. Coeficiente global de transferência de massa da sacarose

O resultado da análise estatística, aplicado aos dados experimentais de K_{sac} na desidratação osmótica de tomates em metades, é apresentado nas Tabelas 5.12 e 5.13. Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e da interação, em negrito, são significativos a 95% de confiança ($p \leq 0,05$). Na Figura 5.18 são apresentados os efeitos estimados de cada fator e suas interações, na forma de um gráfico de barras.

Tabela 5.12. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para K_{sac} , calculados pelo SS Residual.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (2)	Significância Estatística (p)
Temperatura (L)	0,00129	0,000188	6,863886	0,00024
Temperatura (Q)	-0,00034	0,000208	-1,636573	0,14573
Composição (L)	0,00034	0,000188	1,801991	0,11455
Composição (Q)	-0,00084	0,000208	-4,066009	0,00477
Agitação (L)	0,00023	0,000188	1,199117	0,26949
Agitação (Q)	-0,00008	0,000208	-0,391978	0,70673
Temperatura x Composição	-0,00011	0,000246	-0,464399	0,65646
Temperatura x Agitação	0,00038	0,000246	1,545625	0,16611
Composição x Agitação	-0,00019	0,000246	-0,789580	0,45568

Tabela 5.13. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para K_{sac} , calculados pelo Erro Puro.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (2)	Significância Estatística (p)
Temperatura (L)	0,00129	0,000127	10,149182	0,00957
Temperatura (Q)	-0,00034	0,000140	-2,419894	0,13663
Composição (L)	0,00034	0,000127	2,664486	0,11671
Composição (Q)	-0,00084	0,000140	-6,012143	0,02657
Agitação (L)	0,00023	0,000127	1,773057	0,21822
Agitação (Q)	-0,00008	0,000140	-0,579592	0,62078
Temperatura x Composição	-0,00011	0,000166	-0,686677	0,56321
Temperatura x Agitação	0,00038	0,000166	2,285416	0,14964
Composição x Agitação	-0,00019	0,000166	-1,167500	0,36337

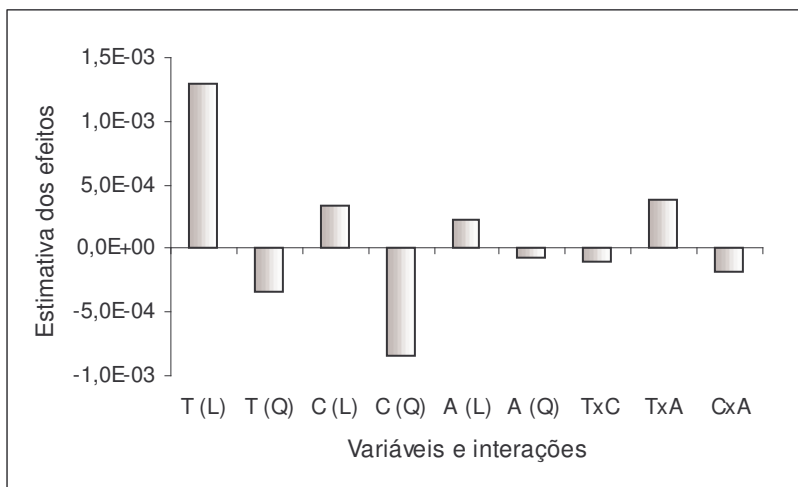


Figura 5.18. Estimativa dos efeitos para K_{sac} .

Observando as Tabelas 5.12 e 5.13, notamos que a temperatura quadrática e a composição linear, bem como a interação temperatura x agitação não foram significativas a 95% de confiança, tanto pelo SS Residual como pelo Erro Puro. No entanto, estes fatores apresentaram valores de p relativamente baixos, sendo significativos dentro de limites de confiança maiores que 83%. Sendo assim, estes fatores não foram descartados do modelo.

Eliminando-se os fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F , na análise de variância. Na Tabela 5.14, encontram-se os valores calculados e tabelados de F .

Tabela 5.14. Análise de variância do modelo ajustado para K_{sac} no processo.

	SQ	GL	MQ	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}^*
Regressão	$8,51 \cdot 10^{-6}$	5	$1,70 \cdot 10^{-6}$	16,35	3,20
Resíduo:	$1,14 \cdot 10^{-6}$	11	$1,04 \cdot 10^{-7}$		
-Falta de ajuste	$1,03 \cdot 10^{-6}$	9	$1,14 \cdot 10^{-7}$	2,05	19,38
-Erro puro	$1,11 \cdot 10^{-7}$	2	$5,55 \cdot 10^{-8}$		
Total	$9,65 \cdot 10^{-6}$	16			

OBS: *Valores tabelados de F a $p \leq 0,05$.

SQ = soma quadrática

GL = grau de liberdade

MQ = média quadrática

O modelo codificado proposto para representar o coeficiente global de transferência de massa da sacarose na desidratação osmótica de metades de tomate, dentro dos limites de temperatura, composição da solução e agitação estudados, é o seguinte:

$$K_{sac} = 3,23.10^{-3} + 6,46.10^{-4} T - 1,58.10^{-4} T^2 + 1,70.10^{-4} C - 4,10.10^{-4} C^2 + 1,90.10^{-4} T.A$$

Onde: T = temperatura;

C = composição da solução;

A = agitação.

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi de 0,8817, indicando que o modelo explicou 88,17% da variação dos dados observados.

O modelo apresentou regressão significativa ao nível de 95% de confiança (F calculado superior ao F tabelado) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança (F calculado inferior ao F tabelado). Sendo assim, o modelo ajustado para o coeficiente global de transferência de massa da sacarose no processo de desidratação osmótica foi considerado preditivo.

A Figura 5.19 representa o gráfico de Valores preditos x Valores experimentais obtidos para K_{sac} , dentro do limite de confiança de 95%.

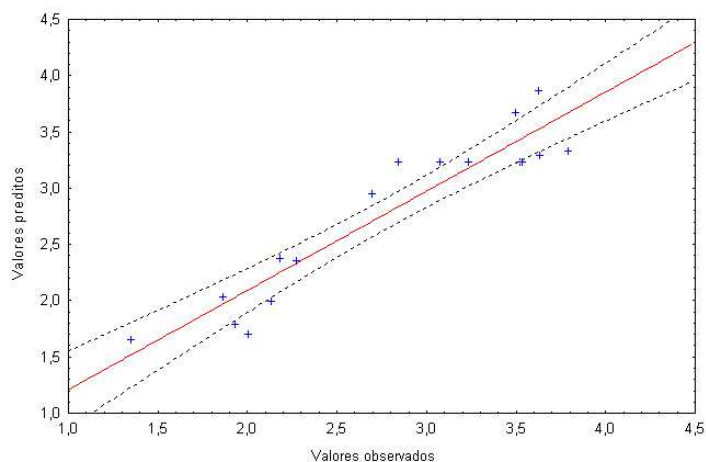


Figura 5.19. Valores preditos x Valores experimentais obtidos para K_{sac} ($10^3 \text{ min}^{-0,5}$).

As Figuras 5.20, 5.21 e 5.22 mostram as superfícies de resposta e as curvas de nível geradas através do modelo proposto, considerando-se os pontos médios de temperatura, composição da solução e agitação.

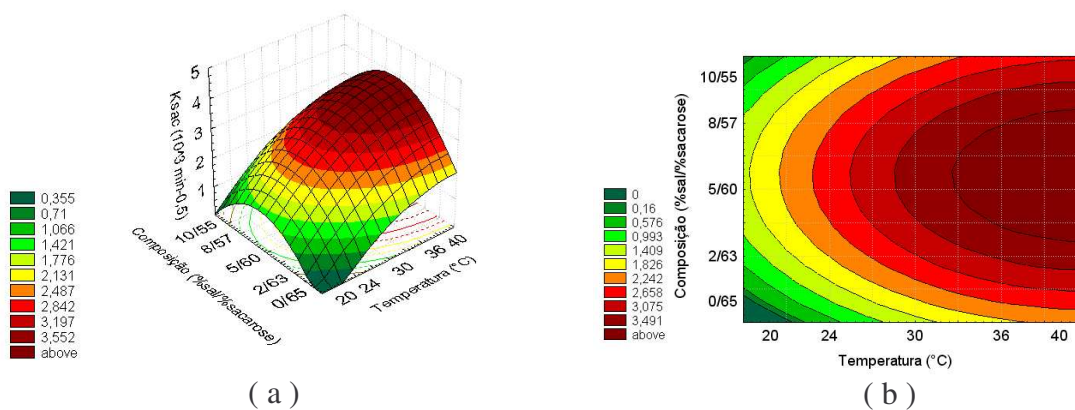


Figura 5.20. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para K_{sac} , relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para uma agitação de 500 rpm.

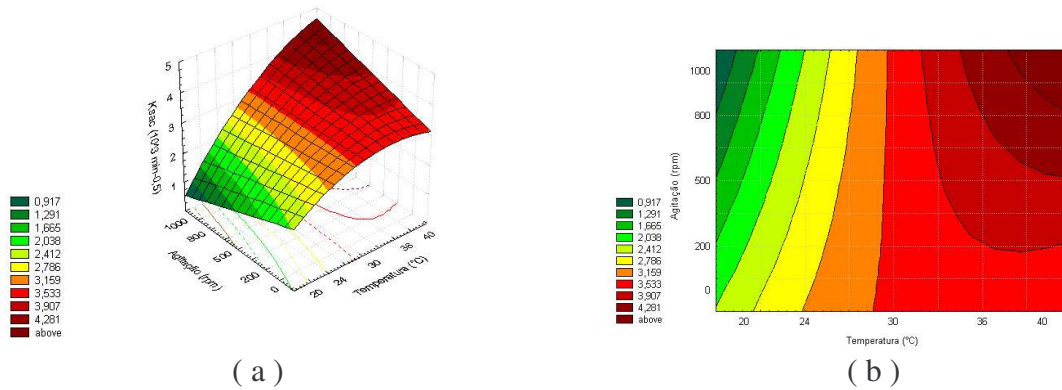


Figura 5.21. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para K_{sac} , relacionando temperatura (°C) e agitação (rpm), para uma solução com 5%sal / 60%sacarose.

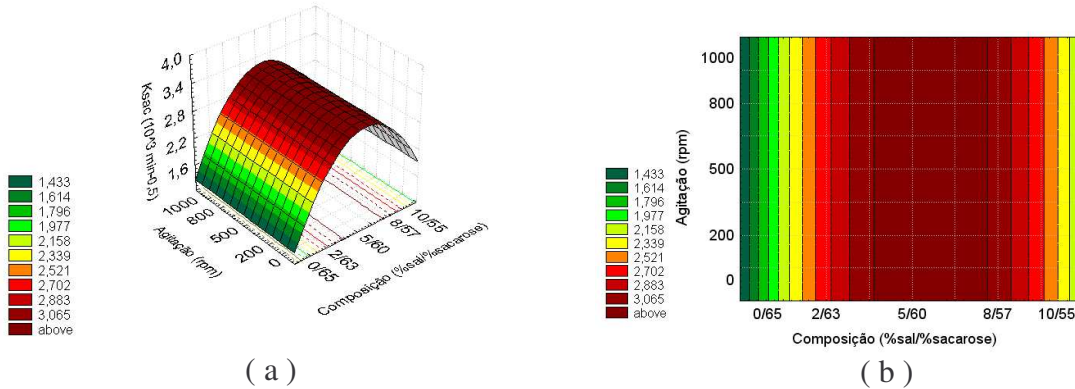


Figura 5.22. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para K_{sac} , relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e agitação (rpm), para uma temperatura de 30°C.

Através da Figura 5.18, observa-se que a temperatura foi o fator que mais influenciou a transferência de massa da sacarose, novamente devido ao aumento da permeabilidade da membrana, causado pelo uso de temperaturas mais altas, além da diminuição da viscosidade da solução. A Figura 5.23 permite uma melhor visualização da influência da temperatura sobre o ganho de sacarose apresentado pelas amostras.

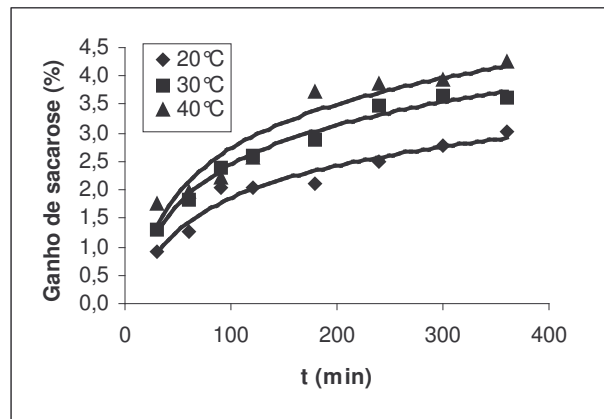


Figura 5.23. Cinéticas de ganho de sacarose nos tomates desidratados osmoticamente em solução com 5%sal / 60%sacarose, com 500 rpm de agitação, em diferentes temperaturas.

A composição da solução osmótica também influenciou o transporte da sacarose durante o processo. Como pode ser visto nas Figuras 5.20 e 5.22, um valor máximo de K_{sac} foi obtido quando foram utilizadas soluções com 5%sal / 60%sacarose. Abaixo deste valor, o aumento do teor de sal acarretou um aumento de K_{sac} , enquanto acima deste valor, a adição de sal apresentou efeito negativo. Uma possível explicação para este fato pode estar relacionada ao aumento da permeabilidade da membrana celular, decorrente das alterações físicas provocadas pelo sal (SERENO, 2001b). Em baixas concentrações de sal (e altas concentrações de sacarose), é possível que este aumento da permeabilidade da membrana promova uma maior penetração de sacarose no produto. No entanto, à medida que a concentração de sal na solução aumenta (e a concentração de sacarose, conseqüentemente, diminui), a competição entre os fluxos destes dois solutos aumenta, e como o peso molecular do sal é bem menor, este penetra muito mais facilmente que a sacarose, acarretando uma redução do coeficiente de transferência de massa da mesma. A Figura 5.24 ilustra as cinéticas de ganho de sacarose para a desidratação osmótica de tomate em soluções de diferentes composições, sob as mesmas condições de temperatura e agitação (30°C e 500 rpm, respectivamente).

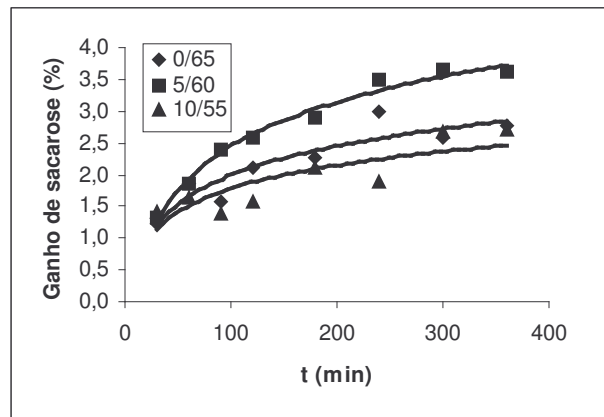


Figura 5.24. Cinéticas de ganho de sacarose nos tomates desidratados osmoticamente em solução a 30°C, com 500 rpm de agitação, em soluções de diferentes concentrações.

A agitação não apresentou influência significativa sobre o coeficiente de transferência de massa da sacarose, quando considerada isoladamente, indicando que a transferência de massa da sacarose, assim como a de sal, é governada predominantemente por um mecanismo de transporte interno e a resistência externa ao transporte de massa, neste caso, também pode ser considerada desprezível.

No entanto, quando combinada com a temperatura, a agitação mostrou ter influência (embora pequena) sobre a resposta estudada, como pode ser observado na Figura 5.21. Através desta figura, percebe-se que a baixas temperaturas, o efeito da agitação é muito pequeno, enquanto a altas temperaturas, a influência desta variável é mais pronunciada. Como temperaturas mais elevadas são favoráveis à incorporação de solutos, a agitação, aliada a este fator, provavelmente facilita ainda mais este transporte.

De acordo com MAVROUDIS *et al.* (1998), quando a sacarose é utilizada como agente osmótico, a difusão através das células parece não ser o mecanismo de transporte dominante. Segundo os autores, a sacarose apenas pode passar pela membrana celular por transporte ativo, mesmo que a célula tenha sido plasmolisada. Somente depois que a célula for “danificada” é que a sacarose pode atravessar a membrana (e penetrar na célula) por transporte passivo. Em seus estudos com desidratação osmótica de maçã, os autores

sugerem que o ganho de sólidos pode ter sido causado pela penetração da solução entre os espaços intracelulares, devido à diferença de densidades entre o xarope e o ar contido nesses espaços e, portanto, a convecção livre pode ser um possível mecanismo de transporte envolvido no processo de desidratação osmótica. Para verificar este mecanismo do ponto de vista da engenharia, os autores calcularam o número de Rayleigh, dado por:

$$Ra = \left(\frac{l^4 g}{\mu \cdot D_{ef}} \right) \frac{d\rho}{dz} \quad (5.1)$$

Onde:

Ra = número de Rayleigh;

l = diâmetro médio dos espaços intracelulares (m);

g = aceleração da gravidade (m^2/s);

μ = viscosidade da solução osmótica (kg/m.s);

D_{ef} = difusividade efetiva (m^2/s);

$d\rho$ = diferença de densidades entre a solução osmótica e o ar (kg/m^3);

dz = distância de penetração (m).

Os autores obtiveram um número de Rayleigh no valor de 385. Segundo Cussler (1997), o fenômeno de convecção livre ocorre quando este número é superior a 67,94, o que sugere uma forte evidência da ocorrência deste mecanismo. Porém, a regressão linear de GS versus tempo ao quadrado apresentou bons ajustes, sugerindo a difusão de Fick como sendo o mecanismo predominante. No entanto, segundo os autores, não é possível avaliar precisamente a influência da difusão ou da convecção livre sobre a incorporação de sacarose. É possível que a convecção ocorra no início do processo, enquanto a difusão predomine em estágios posteriores, mas nada pode ser afirmado e pesquisas ainda devem ser feitas para melhor estudar este assunto.

Neste trabalho, os números de Rayleigh também foram calculados para cada ensaio, utilizando-se as mesmas considerações feitas por MAVROUDIS (1998): diâmetro médio dos espaços intracelulares de 10^{-4} m, distância de penetração de 2.10^{-3} m, densidade do ar igual a $1,29 \text{ kg/m}^3$ e aceleração da gravidade de $9,8 \text{ m}^2/\text{s}$. A difusividade efetiva foi considerada como sendo da ordem de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (conforme apresentado no item 5.3.4). Os valores obtidos, bem como as densidades e viscosidades utilizadas para o cálculo, estão apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15. Valores médios de densidade e viscosidade das soluções, agitações utilizadas e número de Rayleigh calculado a partir destes valores para cada ensaio realizado.

Ensaio	$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$\mu \text{ (}10^3\text{ kg/m.s)}$	Nº de Rayleigh
1	1324,34	110,67	5,86
2	1317,74	55,4	11,63
3	1350,32	101,58	6,51
4	1344,04	52,67	12,50
5	1324,34	110,67	5,86
6	1317,74	55,4	11,63
7	1350,32	101,58	6,51
8	1344,04	52,67	12,50
9	1340,97	140,58	4,67
10	1330,62	44,88	14,51
11	1315,02	88,01	7,31
12	1354,55	68,04	9,75
13	1335,17	72,51	9,01
14	1335,17	72,51	9,01
15	1335,17	72,51	9,01
16	1335,17	72,51	9,01
17	1335,17	72,51	9,01

Como pode ser observado na Tabela 5.15, os números de Rayleigh calculados para os ensaios realizados apresentaram valores entre 4,67 e 14,51, o que indica, portanto, que provavelmente não houve convecção livre no processo.

5.3.2.4. Atividade de água

O resultado da análise estatística, aplicado aos dados experimentais de atividade de água na desidratação osmótica de tomates em metades, é apresentado nas Tabelas 5.16 e 5.17. Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e da interação, em negrito, são significativos a 95% de confiança ($p \leq 0,05$). Na Figura 5.25 são apresentados os efeitos estimados de cada fator e suas interações, na forma de um gráfico de barras.

Tabela 5.16. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para atividade de água, calculados pelo SS Residual.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (2)	Significância Estatística (p)
Temperatura (L)	-0,00690	0,001476	-4,67437	0,002276
Temperatura (Q)	-0,00030	0,001626	-0,18284	0,860108
Composição (L)	-0,01068	0,001476	-7,23197	0,000173
Composição (Q)	0,00077	0,001626	0,47070	0,652168
Agitação (L)	-0,00284	0,001476	-1,92614	0,095463
Agitação (Q)	-0,00278	0,001626	-1,70776	0,131437
Temperatura x Composição	-0,00725	0,001928	-3,76031	0,007072
Temperatura x Agitação	0,00075	0,001928	0,38900	0,708840
Composição x Agitação	-0,00075	0,001928	-0,38900	0,708840

Tabela 5.17. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para atividade de água, calculados pelo Erro Puro.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (2)	Significância Estatística (p)
Temperatura (L)	-0,00690	0,000541	-12,74538	0,006100
Temperatura (Q)	-0,00030	0,000596	-0,49853	0,667536
Composição (L)	-0,01068	0,000541	-19,71907	0,002562
Composição (Q)	0,00077	0,000596	1,28344	0,327960
Agitação (L)	-0,00284	0,000541	-5,25192	0,034395
Agitação (Q)	-0,00278	0,000596	-4,65648	0,043156
Temperatura x Composição	-0,00725	0,000707	-10,25305	0,009379
Temperatura x Agitação	0,00075	0,000707	1,06066	0,400000
Composição x Agitação	-0,00075	0,000707	-1,06066	0,400000

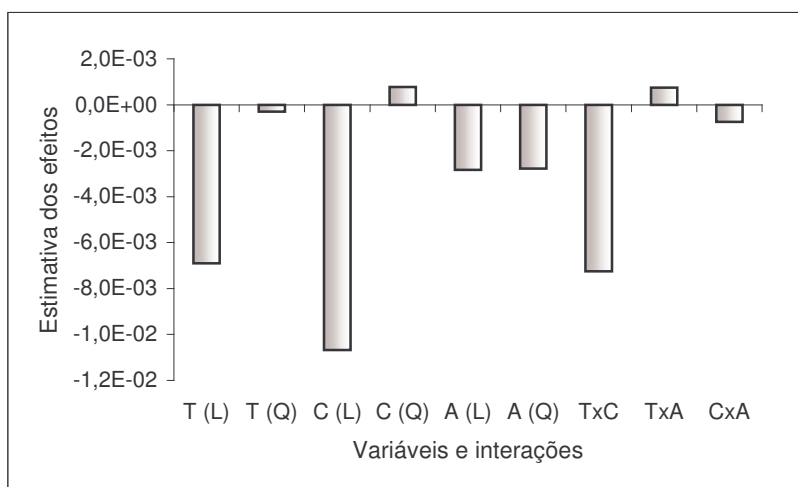


Figura 5.25. Estimativa dos efeitos para a atividade de água.

Observando as Tabelas 5.16 e 5.17, percebemos que as agitações linear e quadrática foram significativas a 95% de confiança, apenas no cálculo do erro pelo Erro Puro. Como o estes fatores apresentaram valores de p respectivamente iguais a 0,095 e 0,131 pelo SS residual, isso significa que eles estão dentro de um limite de confiança de 91,5% e 86,9%. Sendo assim, não seria conveniente descartá-los.

Através da Figura 5.25, verifica-se que todos os parâmetros significativos apresentam efeito negativo sobre a atividade água, ou seja, o aumento da temperatura, da quantidade de sal na solução e da agitação provoca uma redução da atividade de água do produto.

Eliminando-se os fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F, na análise de variância. Na Tabela 5.18, encontram-se os valores calculados e tabelados de F.

Tabela 5.18. Análise de variância do modelo ajustado para atividade de água no processo.

	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado*}
Regressão	7,11.10 ⁻⁴	5	1,42.10 ⁻⁴	27,52	3,20
Resíduo:	5,68.10 ⁻⁵	11	5,16.10 ⁻⁶		
-Falta de ajuste	5,48.10 ⁻⁵	9	6,09.10 ⁻⁶	6,09	19,38
-Erro puro	2,00.10 ⁻⁶	2	1,00.10 ⁻⁶		
Total	7,68.10 ⁻⁴	16	4,80.10 ⁻⁵		

OBS: *Valores tabelados de F a $p \leq 0,05$.

SQ = soma quadrática

GL = grau de liberdade

MQ = média quadrática

O modelo codificado proposto para representar a atividade de água na desidratação osmótica de metades de tomate, dentro dos limites de temperatura, composição da solução e agitação estudados, é o seguinte:

$$a_w = 0,971 - 3,45.10^{-3} T - 5,34.10^{-3} C - 1,42.10^{-3} A - 1,44.10^{-3} A^2 - 3,62.10^{-3} T.C$$

Onde: T = temperatura;

C = composição da solução;

A = agitação.

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi de 0,9260, indicando que o modelo explicou 92,60% da variação dos dados observados.

O modelo apresentou regressão significativa ao nível de 95% de confiança (F calculado superior ao F tabelado) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança (F calculado inferior ao F tabelado). Sendo assim, o modelo ajustado para atividade de água no processo de desidratação osmótica foi considerado preditivo.

A Figura 5.26 representa o gráfico de Valores preditos x Valores experimentais obtidos para a atividade de água.

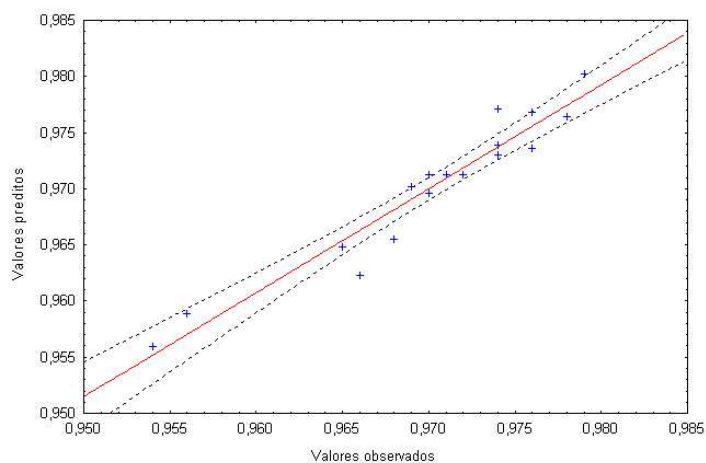


Figura 5.26. Valores preditos x Valores experimentais obtidos para atividade de água.

As Figuras 5.27, 5.28 e 5.29 mostram as superfícies de resposta e as curvas de nível geradas através do modelo proposto, considerando-se os pontos médios de temperatura, composição da solução e agitação.

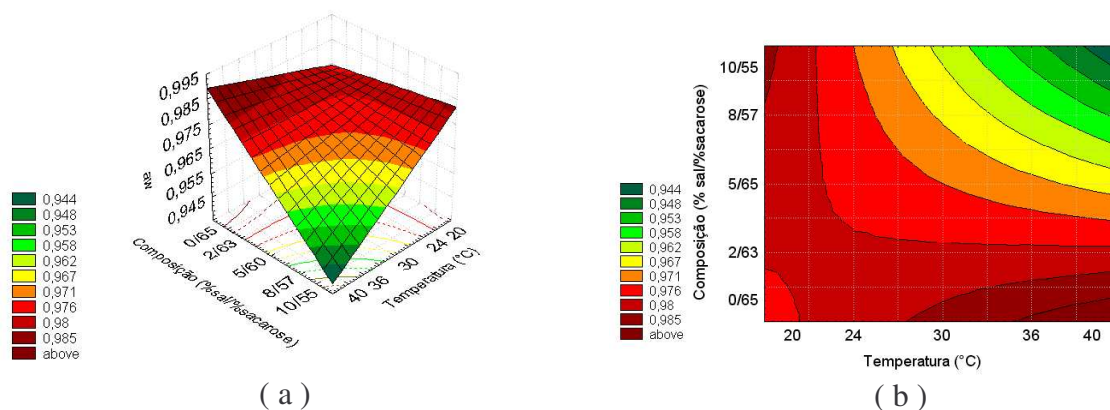


Figura 5.27. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para a_w , relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e temperatura (°C), para uma agitação de 500 rpm.

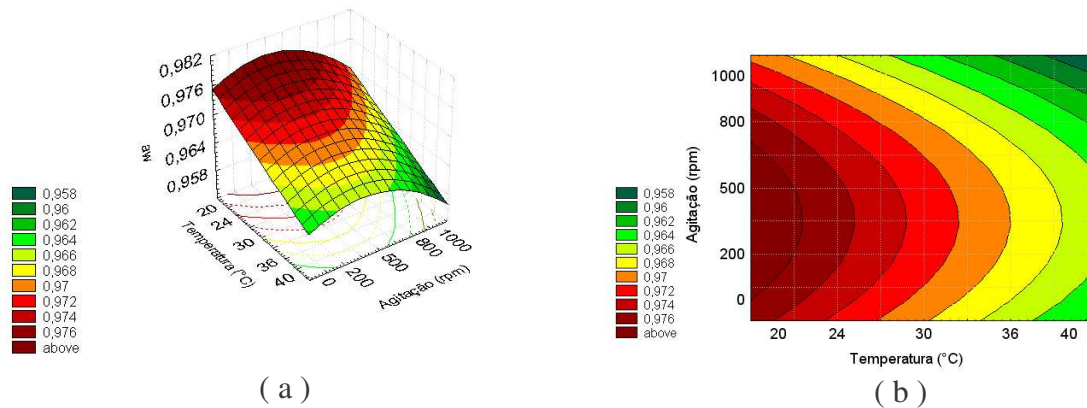


Figura 5.28. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para a_w , relacionando temperatura (°C) e agitação (rpm), para uma solução com 5%sal / 60% sacarose.

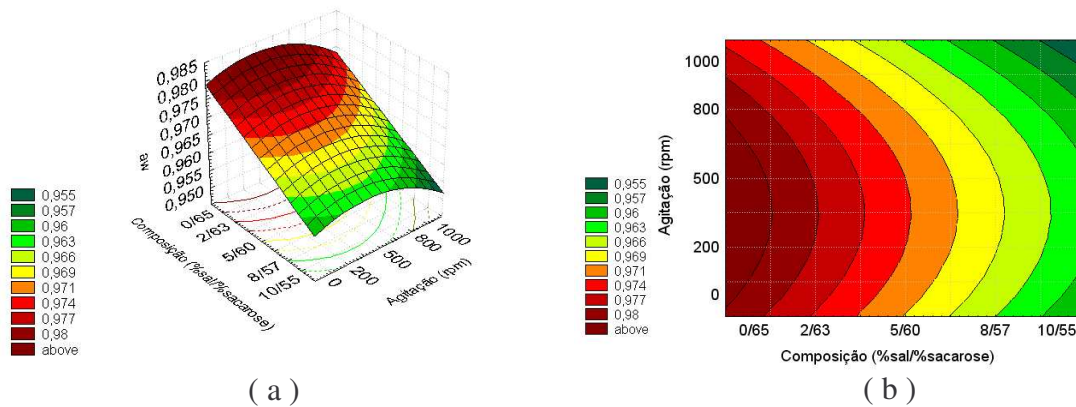


Figura 5.29. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para a_w , relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e agitação (rpm), para uma temperatura de 30°C.

Entre as variáveis estudadas, a composição da solução foi a que apresentou maior influência sobre a atividade de água final do produto. O aumento do teor sal na solução, além de promover uma maior saída de água, também acarretou uma maior incorporação deste soluto pelo produto, como discutido anteriormente. A perda de água, aliada à alta capacidade apresentada pelo sal de reduzir a a_w , faz com que esta resposta seja menor, à medida que a concentração de NaCl na solução aumenta. A influência do cloreto de sódio sobre a atividade de água do tomate desidratado osmoticamente pode ser explicada pelo fato deste soluto ser uma substância eletrolítica, que, portanto, se dissocia em íons, que

interagem com as moléculas de água. Já a sacarose, por ser uma substância não eletrolítica, não se dissocia e, assim, o número de moléculas de água interagindo com este soluto é bem menor, resultando em maiores níveis de atividade de água.

A temperatura, bem como a interação temperatura x composição também apresentaram forte influência sobre a atividade de água dos produtos, fato que também pode ser relacionado à maior perda de água e incorporação de sal por maiores temperaturas.

A influência da agitação foi menor quando comparada aos outros dois fatores, provavelmente porque esta variável exerce influência significativa apenas sobre a transferência de massa da água e não sobre a incorporação de NaCl. Sendo assim, neste caso, a redução da a_w do produto devido à agitação seria consequência apenas da diminuição do teor de água do produto e não do aumento do teor de sal.

5.3.2.5. Relação entre as atividades de água da solução e da amostra

No processo de desidratação osmótica, o equilíbrio é atingido quando a atividade de água do produto se iguala à atividade de água da solução. Diante disso, a relação a_w solução / a_w amostra (a_{ws}/a_{wa}) foi considerada como uma das respostas obtidas no planejamento experimental. Quanto maior o valor dessa relação (ou seja, quanto mais próximo de 1), mais próximo o processo chegou do equilíbrio.

O resultado da análise estatística, aplicado aos dados experimentais de (a_{ws}/a_{wa}) na desidratação osmótica de tomates em metades, é apresentado nas Tabelas 5.19 e 5.20. Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e da interação, em negrito, são significativos a 95% de confiança ($p \leq 0,05$). Na Figura 5.23 são apresentados os efeitos estimados de cada fator e suas interações, na forma de um gráfico de barras.

Tabela 5.19. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para (a_{ws}/a_{wa}) , calculados pelo SS Residual.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (2)	Significância Estatística (p)
Temperatura (L)	0,005762	0,001586	3,63326	0,008362
Temperatura (Q)	0,000494	0,001747	0,28277	0,785531
Composição (L)	-0,069147	0,001586	-43,59780	0,000000
Composição (Q)	-0,002892	0,001747	-1,65507	0,141884
Agitação (L)	0,002413	0,001586	1,52152	0,171939
Agitação (Q)	0,002612	0,001747	1,49509	0,178541
Temperatura x Composição	0,005919	0,002071	2,85735	0,024430
Temperatura x Agitação	-0,000592	0,002071	-0,28580	0,783306
Composição x Agitação	0,000551	0,002071	0,26590	0,797980

Tabela 5.20. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para (a_{ws}/a_{wa}) , calculados pelo Erro Puro.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Puro	t (2)	Significância Estatística (p)
Temperatura (L)	0,005762	0,000461	12,49633	0,006343
Temperatura (Q)	0,000494	0,000508	0,97257	0,433352
Composição (L)	-0,069147	0,000461	-149,95162	0,000044
Composição (Q)	-0,002892	0,000508	-5,69250	0,029501
Agitação (L)	0,002413	0,000461	5,23317	0,034629
Agitação (Q)	0,002612	0,000508	5,14227	0,035799
Temperatura x Composição	0,005919	0,000602	9,82767	0,010196
Temperatura x Agitação	-0,000592	0,000602	-0,98298	0,429256
Composição x Agitação	0,000551	0,000602	0,91453	0,456978

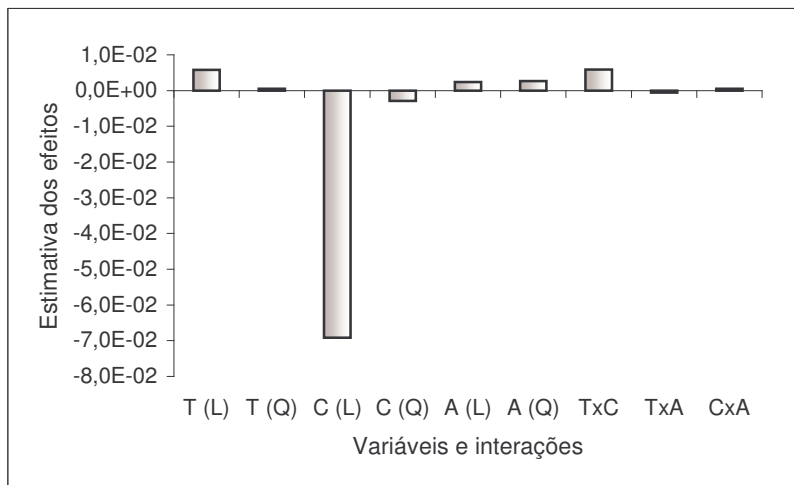


Figura 5.30. Estimativa dos efeitos para (a_{ws}/a_{wa}) .

Observando as Tabelas 5.19 e 5.20, percebe-se que a composição quadrática, bem como as agitações linear e quadrática foram significativas a 95% de confiança, apenas no cálculo do erro pelo Erro Puro. No entanto, como estes fatores apresentaram valores de p relativamente pequenos pelo SS residual (0,142, 0,172 e 0,178, respectivamente), os mesmos não foram descartados do modelo.

Através da Figura 5.30, verifica-se que a composição da solução foi o fator que mais influenciou a relação (a_{ws}/a_{wa}) , ou seja, quanto maior a quantidade de cloreto de sódio presente na solução osmótica, mais distante ela ficou do equilíbrio, ao final de 6 horas de processo. As outras variáveis consideradas significativas apresentaram um efeito bem menor sobre a resposta estudada, em comparação à composição da solução.

Eliminando-se os fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F, na análise de variância. Na Tabela 5.21, encontram-se os valores calculados e tabelados de F.

Tabela 5.21. Análise de variância do modelo ajustado para (a_{ws}/a_{wa}) no processo.

	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado*}
Regressão	$1,65.10^{-2}$	6	$2,75.10^{-3}$	443,55	3,22
Resíduo:	$6,20.10^{-5}$	10	$6,20.10^{-6}$		
-Falta de ajuste	$6,06.10^{-5}$	8	$7,57.10^{-6}$	10,44	19,37
-Erro puro	$1,45.10^{-6}$	2	$7,25.10^{-7}$		
Total	$1,66.10^{-2}$	16	$1,04.10^{-3}$		

OBS: *Valores tabelados de F a $p \leq 0,05$.

SQ = soma quadrática

GL = grau de liberdade

MQ = média quadrática

O modelo codificado proposto para representar (a_{ws}/a_{wa}) na desidratação osmótica de metades de tomate, dentro dos limites de temperatura, composição da solução e agitação estudados, é o seguinte:

$$(a_{ws}/a_{wa}) = 0,827 + 2,88.10^{-3} T - 3,46.10^{-2} C - 1,52.10^{-3} C^2 + 1,21.10^{-3} A + 1,23.10^{-3} A^2 + 2,96.10^{-3} T.C$$

Onde: T = temperatura;

C = composição da solução;

A = agitação.

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi de 0,9963, indicando que o modelo explicou 99,63% da variação dos dados observados.

O modelo apresentou regressão significativa ao nível de 95% de confiança (F calculado superior ao F tabelado) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança (F calculado inferior ao F tabelado). Sendo assim, o modelo ajustado para (a_{ws}/a_{wa}) no processo de desidratação osmótica foi considerado preditivo.

A Figura 5.31 representa o gráfico de Valores preditos x Valores experimentais obtidos para (a_{ws}/a_{wa}) , dentro do limite de confiança de 95%.

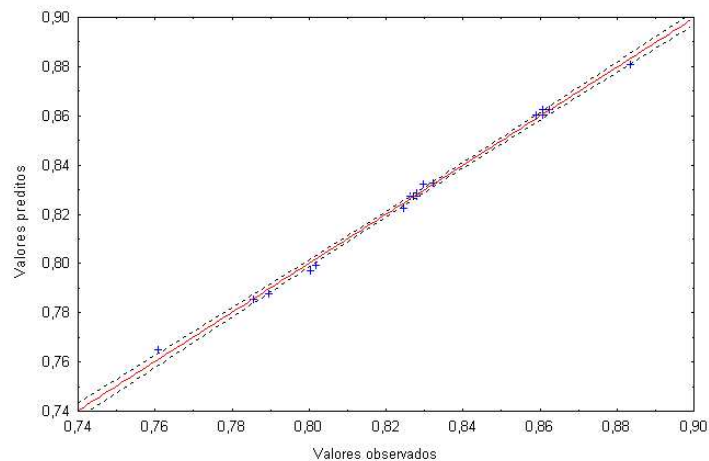


Figura 5.31. Valores preditos x Valores experimentais obtidos para (a_{ws}/a_{wa}) .

As Figuras 5.32, 5.33 e 5.34 mostram as superfícies de resposta e curvas de nível geradas através do modelo proposto, considerando-se os pontos médios de temperatura, composição da solução e agitação.

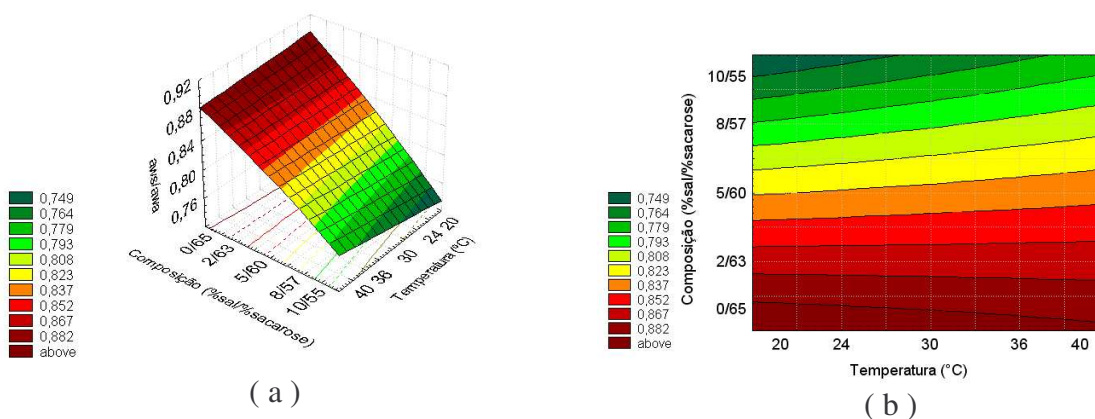


Figura 5.32. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para (a_{ws}/a_{wa}) , relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e temperatura (°C), para uma agitação de 500 rpm.

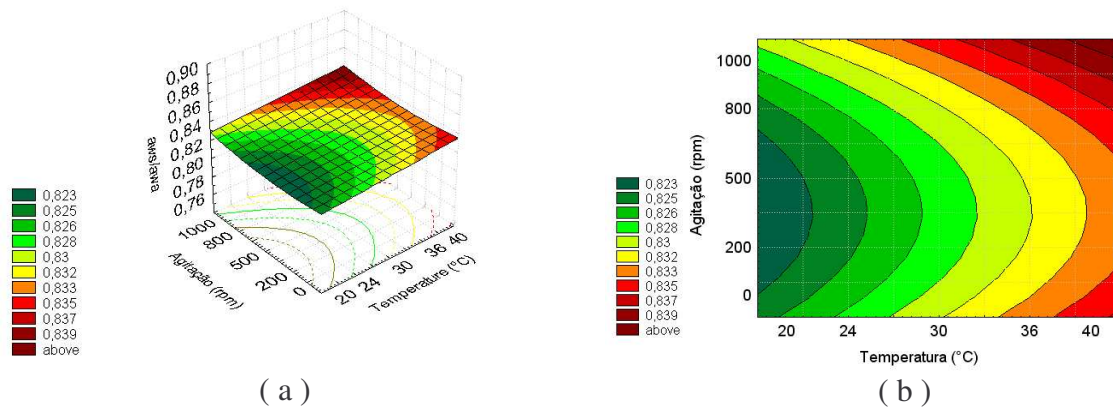


Figura 5.33. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para (a_{ws}/a_{wa}) , relacionando temperatura (°C) e agitação (rpm), para uma solução com 5%sal / 60%sacarose.

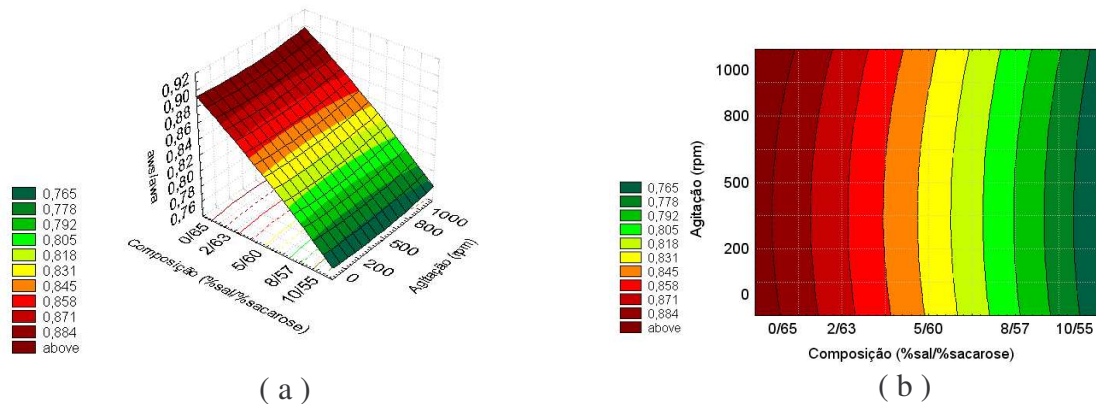


Figura 5.34. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para (a_{ws}/a_{wa}) , relacionando composição da solução (%sal / %sacarose) e agitação (rpm), para uma temperatura de 30°C.

As Figuras 5.32 e 5.34 tornam evidente a grande influência da composição da solução em relação à proximidade do equilíbrio atingida por cada amostra, em comparação à temperatura e à agitação da solução, que exercem uma influência muito pequena (fato também observado através da Figura 5.30). Quanto maior o teor de sal presente na solução osmótica, menor foi o valor de (a_{ws}/a_{wa}) , ou seja, mais distante do equilíbrio o processo ficou, ao final de 6 horas.

A Figura 5.35 ilustra a evolução das atividades de água da amostra e da solução, ao longo das 6 horas de processo. Através dela, percebe-se nitidamente que a diferença entre as atividades de água no tempo final de processo (6 horas) é muito maior para as amostras processadas na solução com maior teor de sal, e portanto, esta se encontra mais distante do equilíbrio.

MEDINA-VIVANCO (2003), em seu trabalho com desidratação osmótica de filés de tilápia, observou que quanto maior o teor de sal presente na solução inicial, mais rápido o sistema atingiu o equilíbrio. Isso pode ser explicado pelo fato de ter sido utilizada uma relação amostra:solução de 1:4, que faz com que a solução seja mais rapidamente diluída (com a saída de água do produto, que aumenta com o aumento do teor de NaCl). Conseqüentemente, sua atividade de água apresenta um aumento mais rápido, se aproximando mais da atividade de água do produto. Já neste trabalho, a relação amostra:solução utilizada foi de 1:15, justamente para evitar a diluição da solução durante o processo. Sendo assim, mesmo com a maior perda de água apresentada pelas amostras tratadas em solução com maior teor de sal, esta perda não foi suficiente para aumentar consideravelmente a atividade de água da solução. Isso explica o fato de as amostras processadas em solução binária de sacarose se apresentarem “mais próximas” do equilíbrio após 6 horas de processo. No entanto, não é possível concluir qual das amostras atinge o equilíbrio mais rapidamente, uma vez que seriam necessários dados de cinética de atividade de água da solução e do produto em tempos muito superiores aos estudados.

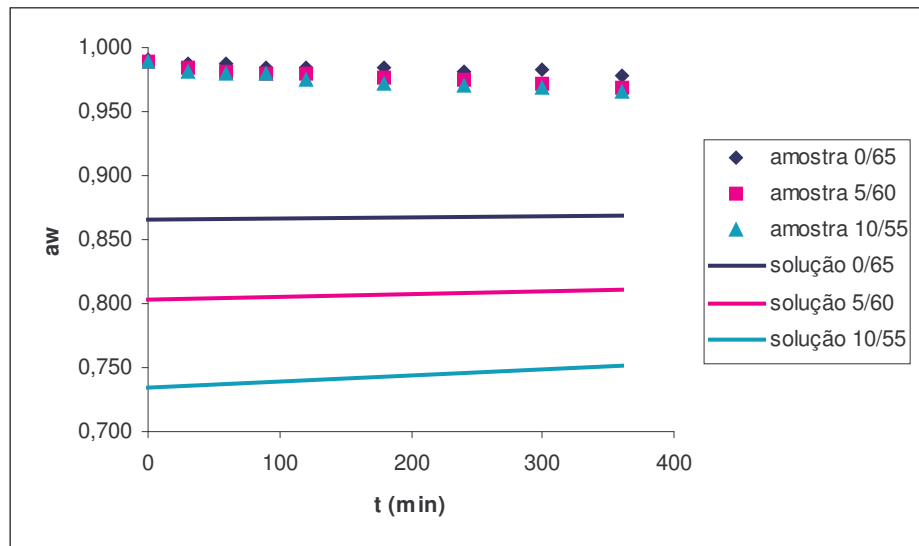


Figura 5.35. Atividade de água das amostras e das soluções, ao longo de 6 horas de desidratação osmótica de tomate a 30°C, sob 500 rpm de agitação, em soluções de diferentes composições.

MAYOR *et al.* (2005) avaliaram os valores de equilíbrio de perda de água, ganho de sólidos e teor de umidade normalizado na desidratação osmótica de cilindros de abóbora em solução de NaCl e verificaram que a influência da concentração sobre os parâmetros estudados foi muito maior do que a da temperatura e à medida que a concentração aumentou, os valores de equilíbrio foram maiores para o sal e menores para a água.

5.3.3. Variação de K com a viscosidade das soluções osmóticas

Como as soluções utilizadas nos ensaios de desidratação osmótica tinham diferentes viscosidades (uma vez que apresentavam composições e temperaturas variadas) e considerando-se a hipótese de que soluções com alta viscosidade podem dificultar a transferência de massa no sistema, analisou-se a influência desta propriedade sobre os coeficientes globais de transferência de massa. As Figuras 5.36, 5.37 e 5.38 ilustram a variação de $K_{\text{água}}$, K_{sal} e K_{sac} , respectivamente, com a viscosidade das soluções.

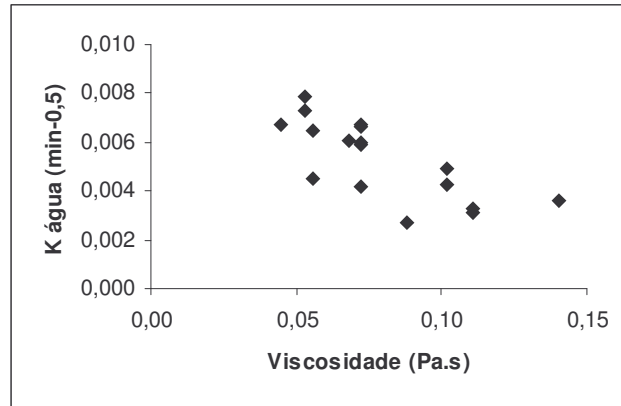


Figura 5.36. Variação do coeficiente global de transferência de massa da água com a viscosidade das soluções osmóticas utilizadas.

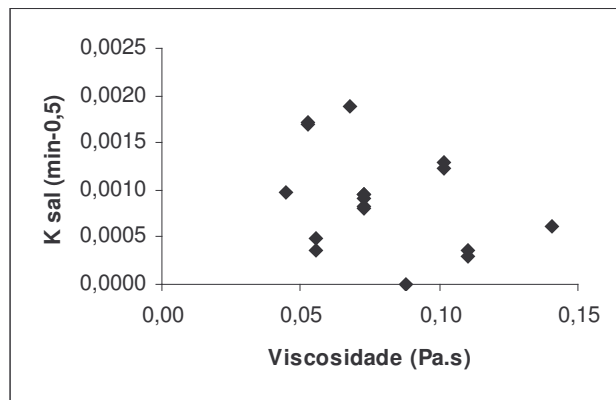


Figura 5.37. Variação do coeficiente global de transferência de massa do NaCl com a viscosidade das soluções osmóticas utilizadas.

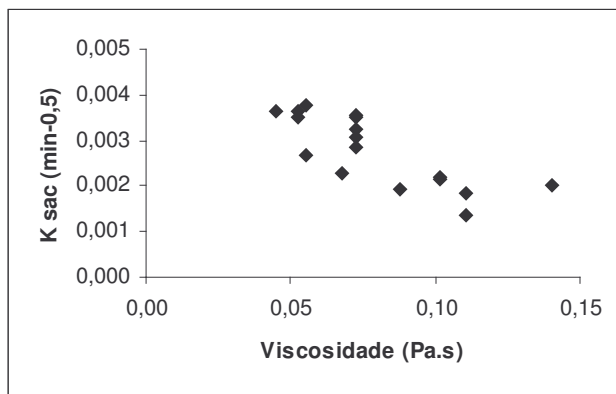


Figura 5.38. Variação do coeficiente global de transferência de massa da sacarose com a viscosidade das soluções osmóticas utilizadas.

Observa-se, através das Figuras 5.36 e 5.38, que os coeficientes globais de transferência de massa da água e da sacarose apresentaram uma tendência de diminuição com o aumento da viscosidade da solução osmótica, podendo, assim, indicar a existência de uma resistência externa à transferência de massa. Efeito semelhante foi observado por BARONI (2004) para a água e os solutos, na desidratação osmótica de metades de tomate. No entanto, o aumento da viscosidade está relacionado principalmente ao uso de temperaturas menores, que também acarretam uma transferência de massa menor, uma vez que a permeabilidade da membrana celular é menor. Sendo assim, não é possível concluir com precisão se a queda dos coeficientes de transporte de massa é devida ao aumento da resistência externa à transferência de massa ou à menor permeabilidade da membrana celular. O coeficiente de transferência de massa do sal não apresentou nenhuma tendência em relação à viscosidade da solução, como pode ser observado na Figura 5.37.

5.3.4. Cálculo das difusividades efetivas

Os valores de difusividade efetiva calculados pelo modelo de Azuara (item 3.3) para a água, o sal e a sacarose, bem como o coeficiente de determinação (R^2) obtido em cada ajuste, são apresentados na Tabela 5.22.

Tabela 5.22. Valores das difusividades calculadas e dos R^2 obtidos nos ajustes das cinéticas de desidratação osmótica de tomate.

Ensaio	$D_{ef\ água}$ ($10^9\ m^2/s$)	R^2	$D_{ef\ sal}$ ($10^9\ m^2/s$)	R^2	$D_{ef\ sac}$ ($10^9\ m^2/s$)	R^2
1	2,15	0,9826	7,65	0,9980	3,12	0,9895
2	3,43	0,9849	5,36	0,9938	1,20	0,9404
3	2,66	0,9814	2,85	0,9651	2,60	0,9690
4	4,23	0,9931	4,44	0,9898	7,81	0,9759
5	2,56	0,9825	8,48	0,9767	2,17	0,9596
6	5,34	0,9966	7,28	0,9938	6,81	0,9951
7	4,10	0,9834	4,09	0,9909	2,18	0,9107
8	5,24	0,9952	5,31	0,9924	8,18	0,9734
9	2,67	0,9912	5,02	0,9934	3,79	0,9673
10	4,61	0,9989	6,48	0,9973	7,04	0,9919
11	2,40	0,9615	-	-	5,76	0,9703
12	3,21	0,9848	4,94	0,9984	4,71	0,9840
13	4,09	0,9979	5,99	0,9962	2,39	0,9596
14	4,37	0,9985	5,11	0,9957	6,82	0,9892
15	3,58	0,9964	5,49	0,9987	5,71	0,9970
16	5,22	0,9957	8,02	0,9947	5,07	0,9868
17	4,62	0,9930	7,17	0,9947	4,83	0,9843

Como pode ser observado na Tabela 5.22, as difusividades obtidas para a água e os solutos apresentaram coeficientes de difusão na ordem de $10^{-9}\ m^2/s$, valores de mesma ordem que os obtidos por AZOUBEL e MURR (2004) na desidratação osmótica de tomate cereja em soluções binárias e ternárias de NaCl e sacarose, e superiores aos obtidos por TELIS *et al.* (2004) na desidratação osmótica de quartos de tomate em soluções ternárias dos mesmos solutos (que foram da ordem de $10^{-10}\ m^2/s$). MAYOR *et al.* (2005) e RASTOGI e RAGHAVARAO (2004) também obtiveram difusividades da ordem de 10^{-9} quando desidrataram osmoticamente cilindros de abóbora e cubos de abacaxi.

Vários autores relacionaram a difusividade efetiva da água e dos solutos na desidratação osmótica, através da equação de Arrhenius, dada por:

$$D_{ef} = D_o \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5.2)$$

Onde:

D_o = fator de Arrhenius (m^2/s);

E_a = energia de ativação (kJ/mol);

R = constante universal dos gases (8,314 kJ/mol.K).

Diante disso, a fim de verificar se os coeficientes de difusão obtidos comportam-se de acordo com a equação de Arrhenius, foi traçado um gráfico (Figura 5.39) de $\ln(D_{ef}) \times 1/(T+273,15)$ para os ensaios 9, 10 e 15 (correspondentes à solução com 5%sal / 60% sacarose, a 500 rpm de agitação e temperaturas de 20, 30 e 40°C, respectivamente),

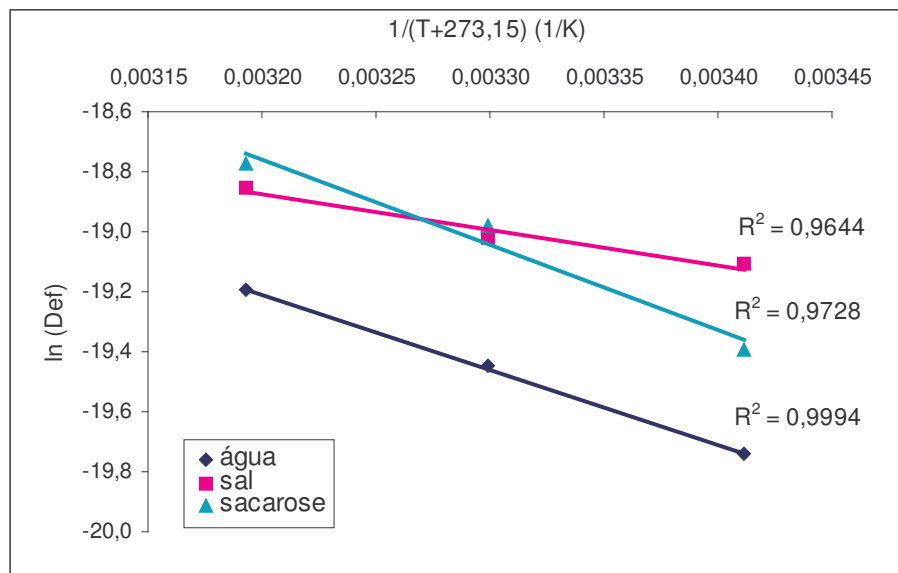


Figura 5.39. Relação do tipo de Arrhenius entre os coeficientes de difusão e a temperatura.

Os valores de energia de ativação (E_a), do fator de Arrhenius (D_o) e dos coeficientes de determinação (R^2) obtidos para a água e os solutos são apresentados na Tabela 5.23.

Tabela 5.23. Energia de ativação, fator de Arrhenius e coeficiente de determinação obtidos em cada ajuste.

Componente	E_a (kJ/mol)	D_o (10^6 m ² /s)	R^2
Água	20,85	13,90	0,9994
Sal	9,71	0,26	0,9644
Sacarose	23,71	65,40	0,9728

CORZO *et al.* (2005), MAYOR *et al.* (2005) e RASTOGI e RAGHAVARAO (1997), trabalhando com desidratação osmótica de sardinha, abóbora e cenoura, respectivamente, também relacionaram seus dados de difusividade com a temperatura pela equação de Arrhenius, obtendo bons ajustes, com altos coeficientes de determinação.

5.3.5. Coeficiente de desempenho (CD)

A desidratação osmótica, como dito anteriormente, é um processo que geralmente visa a máxima perda de água e o mínimo ganho de sólidos pelo alimento. Isto pode ser expresso pela relação PA/GS , conhecida como coeficiente de desempenho (CD) (LAZARIDES *et al.*, 1995), que deve apresentar o maior valor possível, como apresentado no item 4.2.2. Quanto maior o CD, mais eficiente é o processo.

Desta maneira, para cada um dos ensaios realizados, foi calculado o respectivo coeficiente de desempenho, para cada um dos tempos em que as amostras foram retiradas da solução osmótica. A Tabela 5.24 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 5.24. Valores de *CD* obtidos para cada tempo de processo, nos 17 ensaios de desidratação osmótica realizados.

Ensaio	30 min	60 min	90 min	120 min	180 min	240 min	300 min	360 min
1	6,17	4,99	5,02	6,71	6,52	6,54	7,24	7,82
2	6,66	7,40	6,19	6,66	9,71	7,58	8,34	8,61
3	7,88	7,20	6,11	5,70	6,04	6,22	6,58	6,98
4	4,71	4,84	5,22	5,25	6,21	7,00	7,87	8,13
5	11,69	11,20	9,59	10,98	10,33	9,81	11,23	11,16
6	6,69	7,24	7,98	7,24	8,51	9,48	8,25	8,08
7	8,75	6,91	6,86	6,86	7,19	6,76	9,64	8,70
8	7,15	6,67	6,84	8,18	7,30	8,45	9,75	9,89
9	6,09	7,12	5,16	5,81	6,64	6,17	7,48	6,96
10	5,98	7,25	8,50	7,95	7,49	8,31	8,19	9,55
11	5,60	5,29	6,51	7,48	6,53	5,78	7,87	7,64
12	5,57	6,70	8,04	7,74	7,98	9,50	8,81	8,72
13	8,32	7,71	7,58	7,44	6,85	7,11	6,69	6,88
14	6,57	6,99	6,44	6,39	7,52	7,86	8,11	8,81
15	5,82	5,50	5,48	6,88	7,22	6,59	7,72	8,49
16	5,57	5,50	7,27	6,39	6,50	5,63	7,39	8,82
17	5,57	5,00	5,72	6,14	6,77	5,78	6,93	8,03

Como pode ser visto na Tabela 5.24, os maiores valores de *PA/GS* foram obtidos no ensaio 5, para todos os tempos de processo. Este ensaio corresponde à desidratação osmótica em solução com 2% sal / 63% sacarose, a 24°C e 800 rpm de agitação. A utilização de uma solução com baixa quantidade de sal faz com que ocorra uma pequena incorporação de sólidos, ao mesmo tempo em que permite uma boa remoção de água do produto, devido à redução da atividade de água da solução, conforme discutido anteriormente. O uso de temperaturas amenas também faz com que a penetração de solutos no interior do produto seja menor. Além disso, como a agitação exerce efeito significativo apenas sobre a perda de água (e não sobre o ganho de sólidos), o coeficiente de desempenho é maior para amostras processadas sob as mesmas condições, mas com

agitações mais altas, o que explica a diferença entre os valores de *CD* dos ensaios 1 e 5, por exemplo.

Comparando-se os valores obtidos durante todo o processo, observa-se que o maior valor de *PA/GS* foi obtido quando o produto foi processado por 30 minutos, nas condições do ensaio 5. Este valor alto pode ser explicado pelo baixo ganho de sólidos apresentado pelo produto neste curto período. Resultados semelhantes foram obtidos por MAYOR *et al.* (2005) em seus estudos com desidratação osmótica de abóbora em soluções salinas. Os autores obtiveram valores maiores de *PA/GS* para concentrações de sal e temperaturas mais baixas e também verificaram que este coeficiente foi maior no estágio inicial do processo, principalmente quando baixas concentrações de sal foram utilizadas.

5.3.6. Retenção de carotenóides

A determinação do teor de carotenóides foi realizada no tomate *in natura* e no desidratado osmoticamente, após 6 horas de processo. Para se evitar erros devido à variabilidade do teor de carotenóides presentes em cada tomate, as amostras *in natura* e processada utilizadas para as análises foram retiradas do mesmo fruto. A porcentagem de retenção dos carotenóides nas amostras foi calculada pela equação (5.3), que, segundo MURPHY *et al.* (1975), é a mais adequada e precisa para o cálculo da retenção de nutrientes em situações em que há variação de peso:

$$\% \text{ Retenção} = \frac{(\mu\text{g carotenóides final/g}) * \text{massa final da amostra}}{(\mu\text{g carotenóides inicial/g}) * \text{massa inicial da amostra}} * 100 \quad (5.3)$$

A Tabela 5.25 apresenta o teor de carotenóides presentes nas amostras *in natura* e desidratadas para cada ensaio realizado. Os dados apresentados correspondem a uma média de, no mínimo, três determinações, com seu desvio padrão.

Tabela 5.25. Teor de carotenóides ($\mu\text{g/g}$) nas amostras *in natura* e desidratadas, para os 17 ensaios realizados.

Ensaio	Amostra <i>in natura</i>	Amostra desidratada osmoticamente
1	94,54 \pm 1,32	124,75 \pm 1,34
2	96,98 \pm 0,06	162,83 \pm 2,96
3	88,23 \pm 1,19	131,67 \pm 3,52
4	93,23 \pm 2,24	172,74 \pm 4,18
5	89,75 \pm 1,25	128,96 \pm 0,58
6	83,44 \pm 0,83	140,42 \pm 1,72
7	78,64 \pm 1,28	119,36 \pm 2,55
8	90,57 \pm 3,33	182,69 \pm 6,26
9	96,10 \pm 2,07	129,25 \pm 1,20
10	84,39 \pm 5,03	160,84 \pm 15,13
11	82,35 \pm 0,59	113,08 \pm 3,75
12	83,06 \pm 5,08	143,62 \pm 8,86
13	94,52 \pm 3,21	146,89 \pm 5,88
14	75,17 \pm 3,04	134,99 \pm 10,64
15	88,59 \pm 2,91	148,97 \pm 8,57
16	86,12 \pm 0,98	147,82 \pm 5,41
17	91,99 \pm 0,48	151,7 \pm 4,16

Através da Tabela 5.25, é possível concluir que os frutos desidratados osmoticamente apresentam maior teor de carotenóides por g do que os frutos *in natura*, fato explicado pela concentração ocorrida nos tomates, decorrente da perda de água sofrida pelos mesmos.

Aplicando-se a equação (4.6) aos dados experimentais da Tabela 5.25, os valores de retenção de carotenóides calculados apresentam-se entre 100,74 e 111,09%, o que significa que a quantidade (em μg) de carotenóides presente inicialmente nas amostras é teoricamente retida ao final de 6 horas de processo. Levando-se em conta o fato de que as temperaturas utilizadas foram relativamente baixas e de que as amostras não tiveram

contato com oxigênio durante o processo, essa conclusão é bastante plausível e está de acordo com os resultados obtidos por SHI *et al.* (1999). De acordo com RODRIGUEZ-AMAYA (1999), a extração dos carotenóides de amostras processadas é mais fácil do que no caso das amostras frescas, onde eles estão fisicamente protegidos ou combinados com outros componentes do alimento, o que explica os valores superiores a 100% obtidos. Além disso, alguns erros experimentais podem ter ocorrido durante a extração e a separação dos carotenóides, que exigem certas condições, como ausência de luz, de calor e um tempo de análise o mais curto possível.

Na tentativa de relacionar o aumento do teor de carotenóides em cada uma das amostras com a perda de peso apresentada por elas, foi traçado um gráfico de perda de peso x aumento de carotenóides, com 17 pontos, representando os 17 ensaios realizados (Figura 5.28). A perda de peso foi calculada de acordo com a equação (4.1) e o aumento do teor de carotenóides foi calculado da seguinte forma:

$$\text{Aumento do teor de carotenóides (\%)} = \frac{(\text{Carotenóides}_t - \text{Carotenóides}_o) * 100}{\text{Carotenóides}_o} \quad (5.4)$$

Onde os índices *o* e *t* representam o processo no início e num tempo *t*, respectivamente.

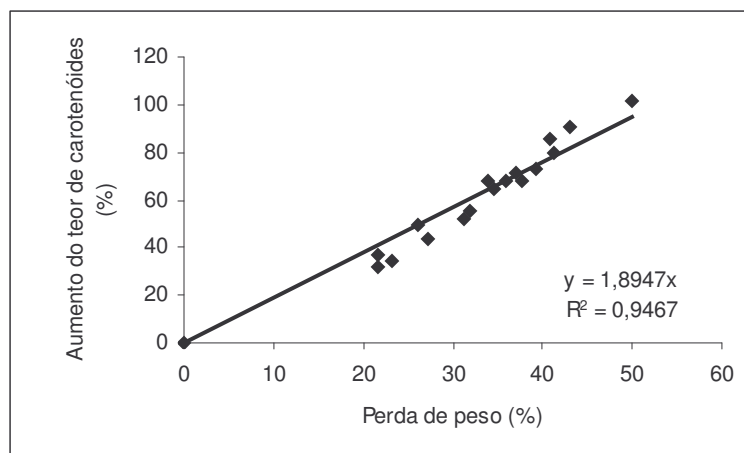


Figura 5.40. Perda de peso x Aumento do teor de carotenóides para os ensaios realizados.

Como pode ser visto na Figura 5.40, o aumento do teor de carotenóides nas amostras desidratadas osmoticamente apresenta uma tendência de variação linear com a perda de peso sofrida pelas mesmas, ou seja, quanto maior a perda de peso, maior a concentração dos pigmentos na amostra e, portanto, maior a quantidade de carotenóides (no caso, licopeno) por g de produto desidratado.

Sendo assim, no caso do tomate, o processo de desidratação osmótica pode ser considerado um método eficiente em relação à sua qualidade, uma vez que promove a remoção de água de seus tecidos, sem, no entanto, afetar o teor de carotenóides, que é um de seus atributos de qualidade mais importantes, resultando em produtos mais estáveis (uma vez que a atividade de água é reduzida durante o processo) e com alto valor nutritivo.

6. CONCLUSÕES

- Verificou-se, através do estudo da cinética de desidratação osmótica de metades de tomates, que o sistema parece não atingir o equilíbrio rapidamente, fato atribuído ao tamanho das amostras e à presença da pele, semi-permeável à água e aos solutos presentes na solução. As amostras processadas em soluções com menor teor de sal apresentaram-se mais próximas do equilíbrio, após 6 horas de processo.

- A temperatura exerceu influência significativa sobre todas as respostas estudadas. O aumento da temperatura, além de acarretar uma redução da viscosidade da solução osmótica, provoca um aumento da permeabilidade da membrana celular, o que facilita consideravelmente o transporte da água e dos solutos através dela, resultando em maiores coeficientes globais de transferência de massa, menores atividades de água e maior proximidade do equilíbrio.

- A composição da solução também influenciou significativamente todas as respostas estudadas, principalmente o K_{sal} , a a_w e a relação (a_{ws}/a_{wa}) . À medida que a concentração de sal na solução aumenta, a atividade de água da solução diminui e conseqüentemente, a força motriz para a desidratação osmótica aumenta. Além disso, o baixo peso molecular deste soluto faz com que ele penetre mais facilmente no tecido do tomate, quando comparado à sacarose.

- A agitação teve um efeito significativo sobre o coeficiente global de transferência de massa da água, mas não sobre o dos solutos. Isso indica que no caso da água, o processo de transferência de massa não é controlado apenas internamente e que a condição de resistência externa à transferência de massa desprezível, adotada na maioria das soluções da Segunda Lei de Fick, não pode ser considerada neste caso. Já o transporte dos solutos, ao contrário, parece ser governado predominantemente por um mecanismo interno, uma vez que não sofre influência do nível de agitação do processo.

- As difusividades efetivas calculadas pelo modelo de Azuara apresentaram valores da ordem de 10^{-9} m²/s e apresentaram uma dependência em relação à temperatura, que seguiu a equação de Arrhenius.

- O ensaio 5 (realizado a 24°C, em solução com 2%sal / 63%sacarose e 800 rpm de agitação) foi o que apresentou maior relação PA/GS, para todos os tempos de processo estudados. A baixa quantidade de sal presente na solução promove uma remoção considerável de água do produto e faz com que a incorporação de sólidos seja pequena. O uso de temperaturas amenas também faz com que a penetração de solutos no interior do produto seja menor. Além disso, a alta agitação utilizada acarreta uma maior perda de água, enquanto o ganho de sólidos não é influenciado.

- Os carotenóides presentes inicialmente no tomate *in natura* foram retidos após as 6 horas de desidratação osmótica. O teor de carotenóides (em µg/g) foi maior para todas as amostras desidratadas, em relação às amostras frescas, sendo decorrentes da perda de peso apresentada pelas mesmas, com conseqüente concentração dos pigmentos. Diante disso, o processo de desidratação osmótica pode ser considerado eficiente em relação à qualidade do tomate (quando este atributo está em julgamento), uma vez que promove a remoção de água de seus tecidos, sem, no entanto, afetar seu teor de carotenóides, resultando em produtos mais estáveis e com maior valor nutritivo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Como neste trabalho todos os ensaios foram realizados em regime de transição entre laminar e turbulento (exceto o ensio 13), seria interessante, em trabalhos futuros, estudar o comportamento das cinéticas de perda de água e incorporação de solutos também em regimes totalmente laminar ou turbulento. Isso pode se realizar utilizando-se agitadores com diâmetros e velocidades de rotação maiores ou menores, dependendo do tipo de regime de operação desejado, ou ainda com soluções menos viscosas (para regime turbulento) ou mais viscosas (regime laminar), condições que devem ser escolhidas de acordo com a resistência do produto ao processo e os possíveis danos físicos causados à sua estrutura.

- Uma vez que a diferença de atividade de água entre a solução e as amostras representa a força motriz responsável pelo processo osmótico, seria interessante fixar este parâmetro ao invés da concentração da solução. Talvez isso permitisse uma melhor conclusão sobre a influência da viscosidade da solução osmótica sobre os coeficientes de transferência de massa.

- Outra sugestão, relacionada à estrutura do alimento, seria a realização de análises de microscopia nas amostras *in natura* e processadas, o que permitiria uma maior compreensão sobre as alterações das células frente às altas temperaturas e à presença do sal e da sacarose e sobre como a transferência de massa está relacionada com essas alterações.

- Como a quantidade de carotenóides presentes no tomate não sofreu alterações durante o processo de desidratação osmótica, seria interessante estudar a influência do processo como um tratamento preliminar à secagem, verificando o efeito do mesmo sobre a retenção dos carotenóides no tomate seco.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADE-OMOWAYE, B. I. O.; RASTOGI, N. K.; ANGERSBACH, A.; KNORR, D. Osmotic dehydration of bell peppers: influence of high intensity electric field pulses and elevated temperature treatment. **Journal of Food Engineering**, v.54, p.35-43, 2002.
- AGRIANUAL 2003. **Anuário da agricultura brasileira**. FNP Consultoria e Comércio, São Paulo, 2002, 544p.
- ANDRADE, S. A. C.; NOBREGA, A. C.; SALGADO, S. M., GUERRA, N. B. Efeito da agitação mecânica sobre a desidratação osmótica do jenipapo (*Genipapa americana* L.). In: XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS (CBCTA 2004), 2004, Recife, Brasil, **Anais**, CD-Rom.
- A.O.A.C. **Official Methods of Analysis**, 16th ed., Association of Official Analytical Chemists, Arlington, 1995.
- AZOUBEL, P. M. **Estudo da cinética de desidratação por imersão e secagem de tomate cereja (*Lycopersicon esculentum* var. *cerasiforme*)**. Campinas, 1999. 102p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- 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.; CORTÉS, 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**, n.27, p.409-418, 1992.

BARONI, A. F.; MAYOR, L.; HUBINGER, M. D.; SERENO, A. M. Effect of solution viscosity on mass transfer coefficients during osmotic dehydration of fruits and vegetables. In: DRYING'2002 –13TH INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM, 2002, Beijing, China, **Proceedings**, v. B, p.1014-1024.

BARONI, A. F. **Propriedades mecânicas, termodinâmicas e de estado de tomate submetido à desidratação osmótica e secagem**. Campinas, 2004. 226p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

BARRERA, C.; SOBRINO, I.; BETORET, N.; TARRAZÓ, J.; FITO, P. Osmotic dehydration of pineapple slabs: fluxes and mass transfer kinetics. In: 9TH INTERNATIONAL CONGRESS ON ENGINEERING AND FOOD (ICEF 9), 2004, Montpellier, France, **Proceedings**, CD-Rom.

BETORET, N.; ANDRÉS, A.; ALEXANDRE, B. B.; MARTÍNEZ, L.; FITO, P. Kinetics of osmotic dehydration of cassava (*Manihot esculenta Crantz*) slices. Influence of temperature and sodium chloride concentration. In: 9TH INTERNATIONAL CONGRESS ON ENGINEERING AND FOOD (ICEF 9), 2004, Montpellier, France, **Proceedings**, CD-Rom.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo, Varela, 1992, p.11-24.

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.

BOURNE, M. C. **Food texture and viscosity: concept and measurement**. New York, Academic Press, 1982, 302p.

CHENLO, F.; MOREIRA, G.; PEREIRA, G.; AMPUDIA, A. Viscosities of aqueous solutions of sucrose and sodium chloride of interest in osmotic dehydration processes. **Journal of Food Engineering**, v.54, p.347-352, 2002.

CHENLO, F.; MOREIRA, R.; FERNÁNDEZ-HERRERO, C.; VÁZQUEZ, G. Experimental results and modeling of the osmotic dehydration kinetics of chestnut with glucose solutions. **Journal of Food Engineering**, 2005, In Press.

CHENLO, F.; MOREIRA, R.; FERNÁNDEZ-HERRERO, C.; VÁZQUEZ, G. Mass transfer during osmotic dehydration of chestnut using sodium chloride solutions. **Journal of Food Engineering**, 2005, In Press.

COLLIGNAN, A.; RAOULT-WACK, A. L. Dewatering and salting of cod by immersion in concentrated sugar/salt solutions. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.27, n.3, p.259-264, 1994.

CORZO, O.; BRACHO, N.; MARVAL, J. The use of fractional conversion technique on firmness change kinetics of vacuum pulse osmotic dehydration sardine sheets. **Journal of Food Engineering**, 2005, In Press.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. 2.ed., London, England. Oxford University Press, 1975, 414 p.

CUSSLER, E. L. **Diffusion mass transfer in fluid systems**. New York, Cambridge University Press, 1997, 580p.

DAVIES, J. N.; HOBSON, G. E. The constituents of tomato fruit – the influence of environment, nutrition and genotype. **CRC: Critical Review in Food Science and Nutrition**, n.15, p.205-280, 1981.

EL-AOUAR, A. A. **Avaliação do processo combinado de desidratação osmótica e secagem na qualidade de cubos de mamão formosa (*Carica papaya* L.)**. Campinas, 2001. 113p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

EMAM-DJOMEH, Z.; DJELVEH, G.; GROS, J. B. Osmotic dehydration of foods in a multicomponent solution. Part I – Lowering of solute uptake in agar gels: diffusion considerations. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.34, n.5, p.312-318, 2001.

EMBRAPA – HORTALIÇAS. **HORTALIÇAS EM NÚMEROS – Dados socioeconômicos**. Disponível em: www.cnph.embrapa.br. Acessado em 20 de abril de 2005.

ERTEKIN, F. K.; CAKALOZ, T. Osmotic dehydration of peas: influence of process variables on mass transfer. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.20, p.87-104, 1996.

FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**. New York, M. Dekker, 1996, 1067p.

FERREIRA, J. E. M. **Cinética e fatores que influenciam na degradação de carotenóides em sistemas modelos e alimentos**. Campinas, 2001. 85p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and separation process principles (includes unit operations)**. Upper Saddle River, Prentice-Hall PTR, 2003, 1026p.

GOULD, W. A. **Tomato production, processing and quality evaluation**. The AVI Publishing Company, 1974, p.347-361.

GROSS, J. **Pigments in fruits**. London, Academic Press, 1987, 303p.

HART, D. J.; SCOTT, K. J. Development and evaluation of an HPLC method for the analysis of carotenoids in foods, and the measurement of the carotenoid content of vegetables and fruits commonly consumed in the UK. **Food Chemistry**, v.54, p.101-111, 1995.

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.

HENG, K.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Osmotic dehydration of papaya: influence of process variables on the product quality. **Sciences de Aliments**, v.10, p.831-848, 1990.

HOBSON, G.E.; GRIERSON, D. Tomato. In: SEYMOUR, G.B.; TAYLOR, J.E.; TUCKER, G.A. (Ed.) **Biochemistry of fruit ripening**. London: Chapman & Hall, p.405-442, 1993.

KAYMAK-ERTEKIN, F.; SULTANOGLU, M. Modelling of Mass Transfer during Osmotic Dehydration of Apples. **Journal of Food Engineering**, v.46, p.243-250, 2000.

KOWALSKA, H.; LENART, A. Mass exchange during osmotic pretreatment of vegetables. **Journal of Food Engineering**, v.49, p.137-140, 2001.

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.

LAZARIDES, H. N. Reasons and possibilities to control solids uptake during osmotic treatment of fruits and vegetables. In: FITO, P.; CHIRALT, A.; BARAT, J. M.; SPIESS,

W. E. L.; BEHSNILIAN, D. (Eds.). **Osmotic dehydration & Vacuum impregnation**, Lancaster, Pennsylvania, Technomic Publishing Company, 2001, p.33-42.

LENART, A. Osmo-convective drying of fruits and vegetables: technology and application. **Drying Technology**, v.14, n.2, p.391-413, 1996.

LENART, A.; FLINK, J. N. Osmotic concentration of potatoes: Criteria for the end point of the osmotic effect. **Journal of Food Technology**, v.19, p.65-89, 1984.

MAKISHIMA, N. Colheita, classificação, embalagem e comercialização. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.6, n.66, p.61-68, 1980.

MALTINI, E.; TORREGGIANI, D.; VENIR, E.; BERTOLO, G. Water activity and the preservation of plant foods. **Food Chemistry**, v.82, p.79-86, 2003.

MANDALA, I. G.; ANAGNOSTARAS, 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.

MAVROUDIS, N. E.; GEKAS, V.; SJÖHOLM, I. Osmotic dehydration of apples – Effects of agitation and raw material characteristics. **Journal of Food Engineering**, v.35, p.191-209, 1998.

MAYOR, L.; MOREIRA, R.; CHENLO, F.; SERENO, A. M. Kinetics of osmotic dehydration of pumpkin with sodium chloride solutions. **Journal of Food Engineering**, 2005, In Press.

MEDINA-VIVANCO, M. L. **Estudo da difusão de cloreto de sódio no filé de tilápia (*Oreochromis (O.) niloticus*) utilizando volumes limitados de salmoura**. Campinas,

1998. 103p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

MEDINA-VIVANCO, M. L. **Desidratação osmótica em soluções ternárias, secagem e transições térmicas de filé de tilápia (*Oreochromis niloticus*)**. Campinas, 2003. 211p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

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.199-205, 2002.

MINAMI, K.; HAAG, H. P. **O tomateiro**. 2.ed. Campinas: Fundação Cargill, 1989, 397p.

MOREIRA, R.; SERENO, A. M. Evaluation of mass transfer coefficients and volumetric shrinkage during osmotic dehydration of apple using sucrose solutions in static and non-static conditions. **Journal of Food Engineering**, v.57, p.25-31, 2003.

MURPHY, E. W.; CRINER, P. E.; GRAY, B. C. Comparisons of methods for calculating retentions of nutrients in cooked foods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.23, p.1153-1157, 1975.

PALOU, E.; LÓPEZ-MALO, A.; ARGAIZ, A.; WELTI, J. The use of Peleg's equation to model osmotic concentration of papaya. **Drying Technology**, v.12, n.4, p.965-978, 1994.

PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P. R.; PARK, H. K. B. P. 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 L.M., RODRIGUES A.C.C., SARANTÓPOULOS C.I.G.L., JUNQUEIRA V.C.A., CUNHA R.L., HUBINGER M.D. Influence of Modified Atmosphere Packaging and Osmotic Dehydration on the Quality Maintenance of Minimally Processed Guavas. **Journal of Food Science**, v.69, p.172-177, 2004.

PONTING, J. D.; WATTERS, R. R.; FORREY, R.; JACKSON, R.; STANLEY, W. L. Osmotic dehydration of fruits. **Food Technology**, v.20, n.10, p.1363-1368, 1966.

PORCU, O. M. **Fatores que influenciam na composição de carotenóides em goiaba, acerola, pitanga e seus produtos processados**. Campinas, 2004. 135p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

RANGANNA, S. **Manual of analysis of fruit and vegetables products**. New Delhi: McGraw Hill Publishing Company, 1977, 634p.

RAOULT-WACK, A.L. Recent advances in the osmotic dehydration of foods. **Trends in Food Science & Technology**, v.5, p.255-260, 1994.

RASTOGI, N. K.; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple: considering Fickian diffusion in cubical configuration. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.37, p.43-47, 2004.

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, p.48-59, 2002.

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.

RIVA, M., CAMPOLONGO, S., LEVA, A. A., MAESTRELLI, A.; TORREGGIANI, D. Structure-property relationships in osmo-air-dehydrated apricot cubes. **Food Research International**, v.38, p.533-542, 2005.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in foods**. International Life Science Institute Press, Washington D. C., 1999.

SABLANI, S. S.; RAHMAN, M. S. Effect of syrup concentration, temperature and sample geometry on equilibrium distribution coefficients during osmotic 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.

SERENO, A. M.; HUBINGER, M. D.; COMESAÑA, J. F.; CORREA, A. Prediction of water activity of osmotic solutions. **Journal of Food Engineering**, v.49, p.103-114, 2001a.

SERENO, A. M.; MOREIRA, R.; MARTÍNEZ, E. Mass transfer coefficients during osmotic dehydration of apple in single and combined aqueous solutions of sugar and salt. **Journal of Food Engineering**, v.47, p.43-49, 2001b.

SHI, J. e LE MAGUER, M. Lycopene in tomatoes: chemical and physical properties affected by food processing. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.40, n.1, p.1-42, 2000.

SHI, J.; LE MAGUER, M.; KAKUDA, Y.; LIPTAY, A.; NIEKAMP, F. Lycopene degradation and isomerization in tomato dehydration. **Food Research International**, v.32, p.15-21, 1999.

SOUZA, J. S.; MAGALHÃES, M. M. A.; MEDEIROS, M. F. D.; ALSINA, O. L. S.; OLIVEIRA, E. L. Study of the drying of tomatoes in slices after osmotic pre-treatment. In: 9TH INTERNATIONAL CONGRESS ON ENGINEERING AND FOOD (ICEF 9), 2004, Montpellier, France, **Proceedings**, CD-Rom.

TABELA BRASILEIRA DE COMPOSIÇÃO DOS ALIMENTOS / NEPA – UNICAMP, Campinas: NEPA – UNICAMP, 2004, 42p.

TORREGGIANI, D. Osmotic dehydration in fruit and vegetable processing. **Food Research International**, v.26, n.1, p.59-68, 1993.

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.

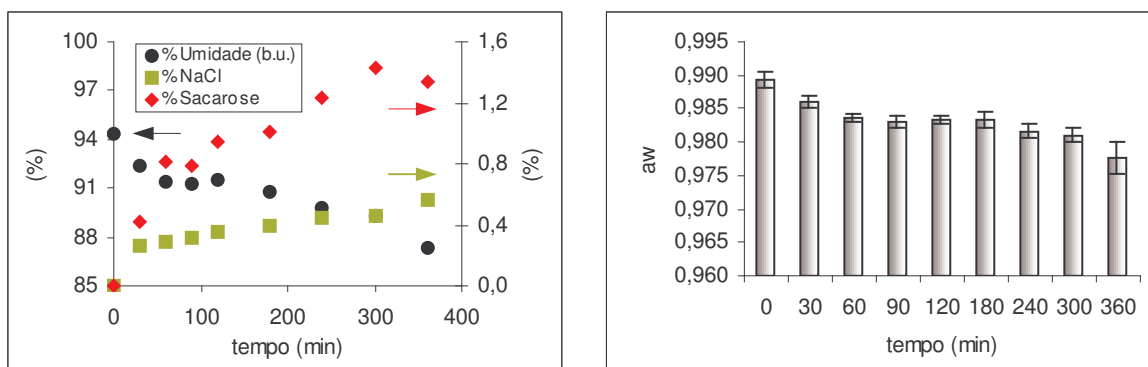
TSAMO, C. V. P.; BILAME, A. F.; NDJOUENKEU, R.; NONO, Y. J. Study of material transfer during osmotic dehydration of onion slices (*Allium cepa*) and tomato fruits (*Lycopersicon esculentum*). **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.8, n.5, p.495-500, 2005.

UDDIN, M. B.; AINSWORTH, P.; IBANOGLU, S. Evaluation of mass exchange during osmotic dehydration of carrots using response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v.65, n.4, p.473-477, 2004.

WOLF, W.; SPIESS, W. E. L.; JUNG, G. **Sorption isotherms and water activity of food material**. New York, Elsevier Science, 1985, 239p.

APÊNDICE I

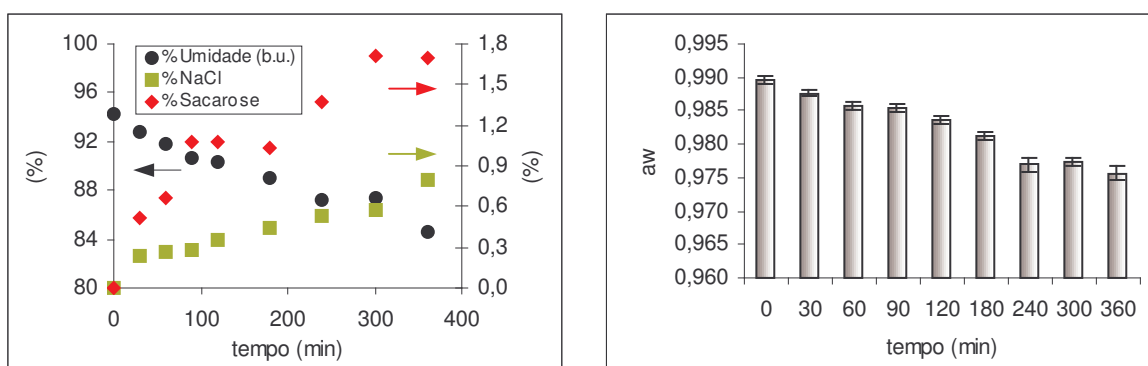
Cinéticas de teores de umidade, NaCl e sacarose e de atividade de água na desidratação osmótica de metades de tomate.



(a)

(b)

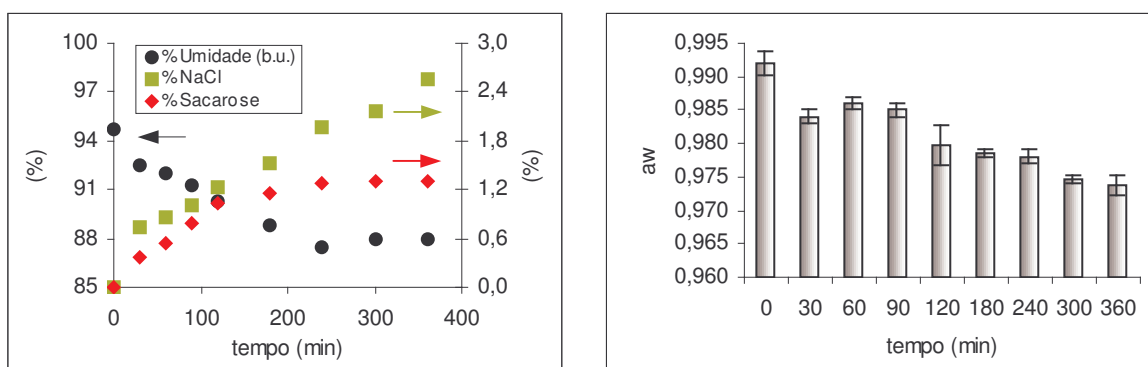
Figura 1. Cinéticas de umidade, teor de NaCl e sacarose (a) e atividade de água (b), na desidratação osmótica de metades de tomate, nas condições do ensaio 1.



(a)

(b)

Figura 2. Cinéticas de umidade, teor de NaCl e sacarose (a) e atividade de água (b), na desidratação osmótica de metades de tomate, nas condições do ensaio 2.



(a)

(b)

Figura 3. Cinéticas de umidade, teor de NaCl e sacarose (a) e atividade de água (b), na desidratação osmótica de metades de tomate, nas condições do ensaio 3.

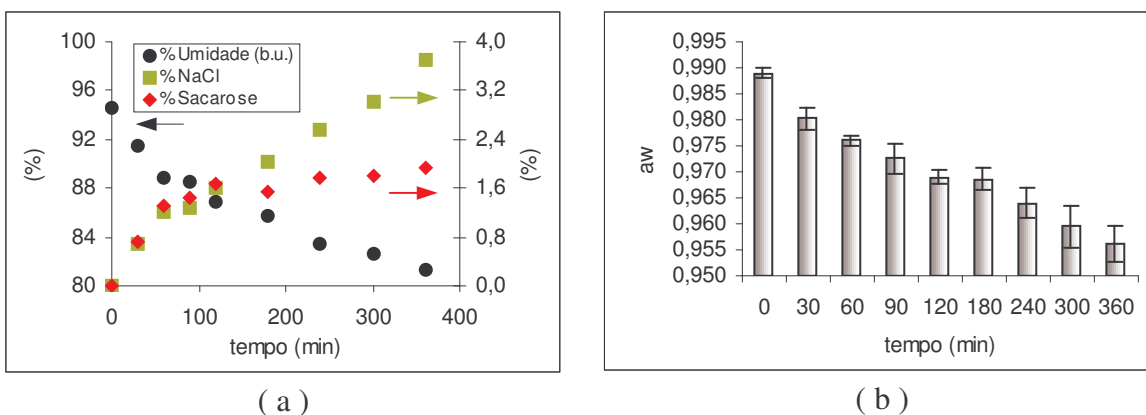


Figura 4. Cinéticas de umidade, teor de NaCl e sacarose (a) e atividade de água (b), na desidratação osmótica de metades de tomate, nas condições do ensaio 4.

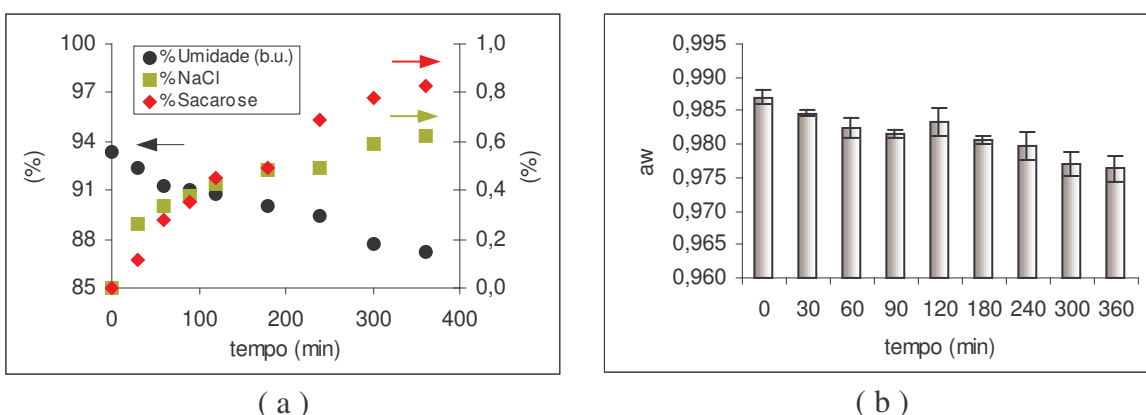


Figura 5. Cinéticas de umidade, teor de NaCl e sacarose (a) e atividade de água (b), na desidratação osmótica de metades de tomate, nas condições do ensaio 5.

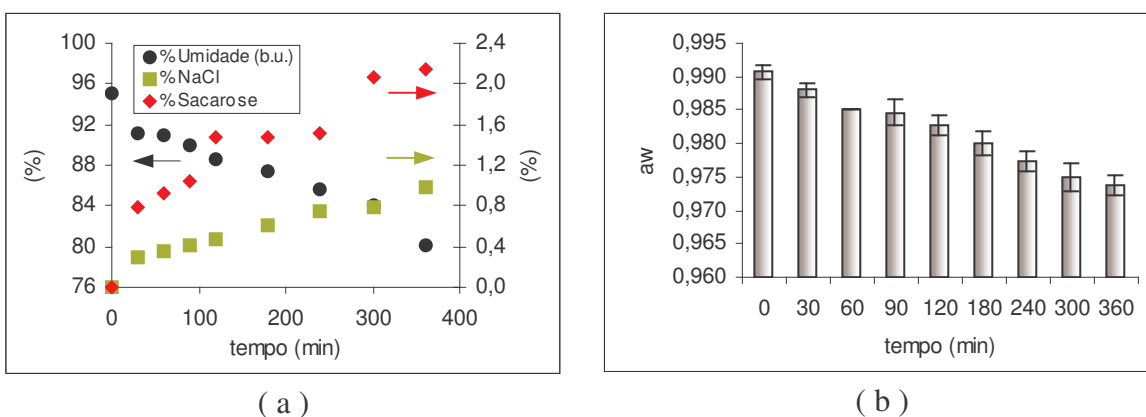


Figura 6. Cinéticas de umidade, teor de NaCl e sacarose (a) e atividade de água (b), na desidratação osmótica de metades de tomate, nas condições do ensaio 6.

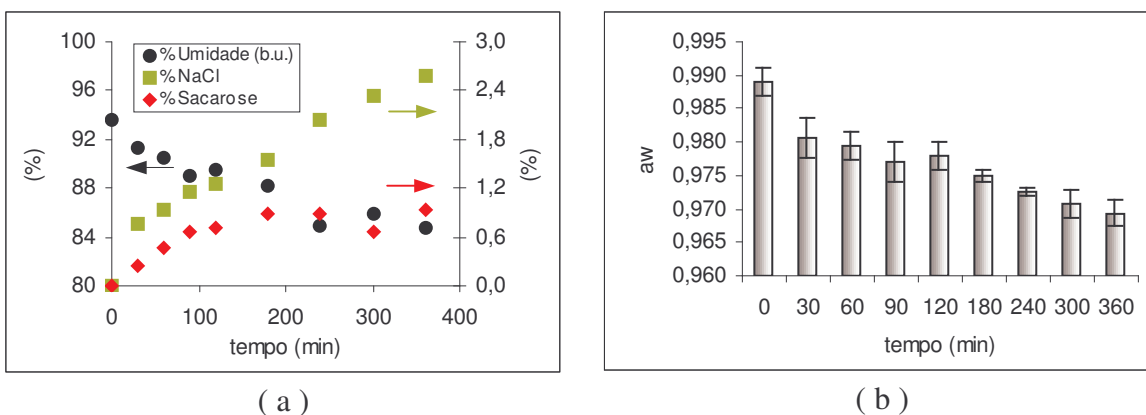


Figura 7. Cinéticas de umidade, teor de NaCl e sacarose (a) e atividade de água (b), na desidratação osmótica de metades de tomate, nas condições do ensaio 7.

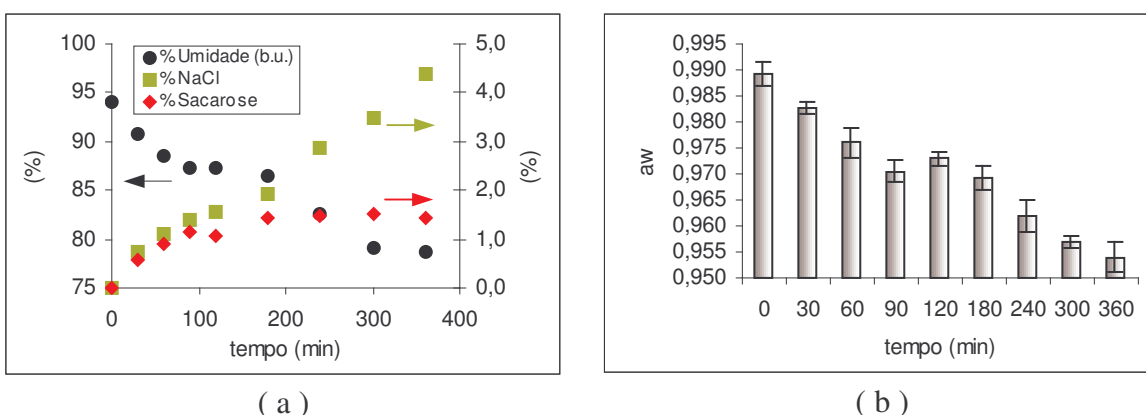


Figura 8. Cinéticas de umidade, teor de NaCl e sacarose (a) e atividade de água (b), na desidratação osmótica de metades de tomate, nas condições do ensaio 8.

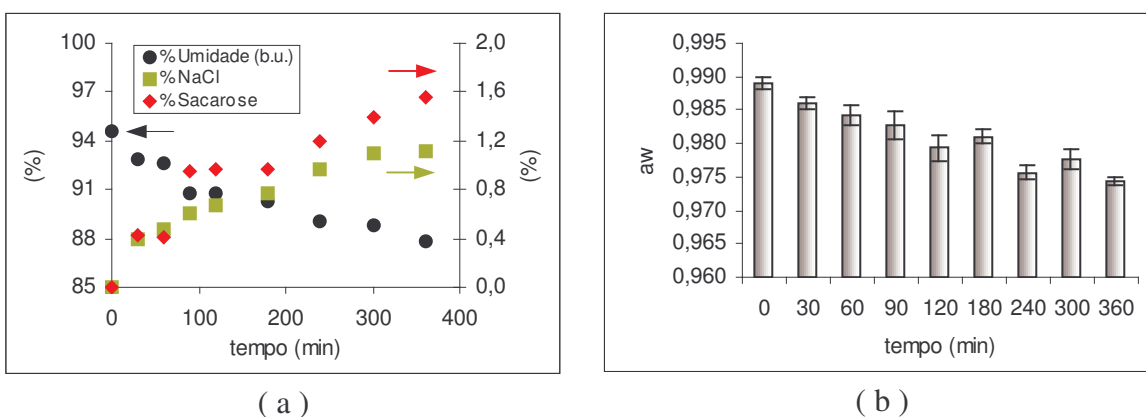


Figura 9. Cinéticas de umidade, teor de NaCl e sacarose (a) e atividade de água (b), na desidratação osmótica de metades de tomate, nas condições do ensaio 9.

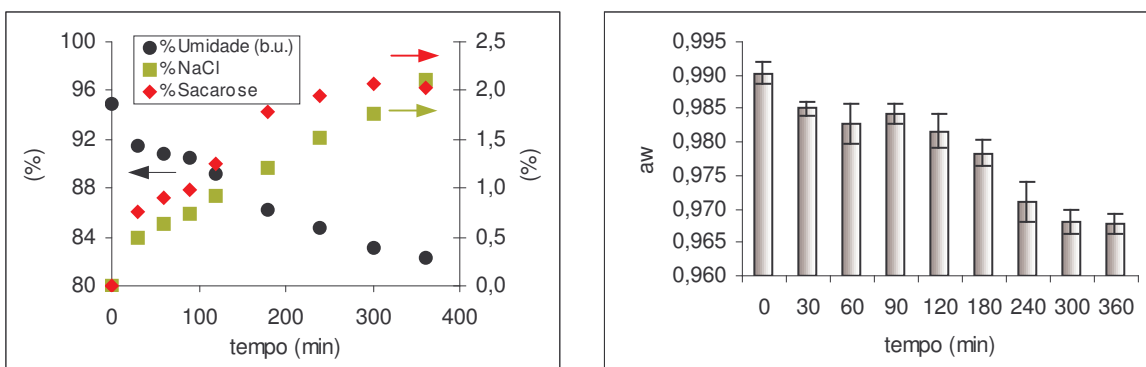


Figura 10. Cinéticas de umidade, teor de NaCl e sacarose (a) e atividade de água (b), na desidratação osmótica de metades de tomate, nas condições do ensaio 10.

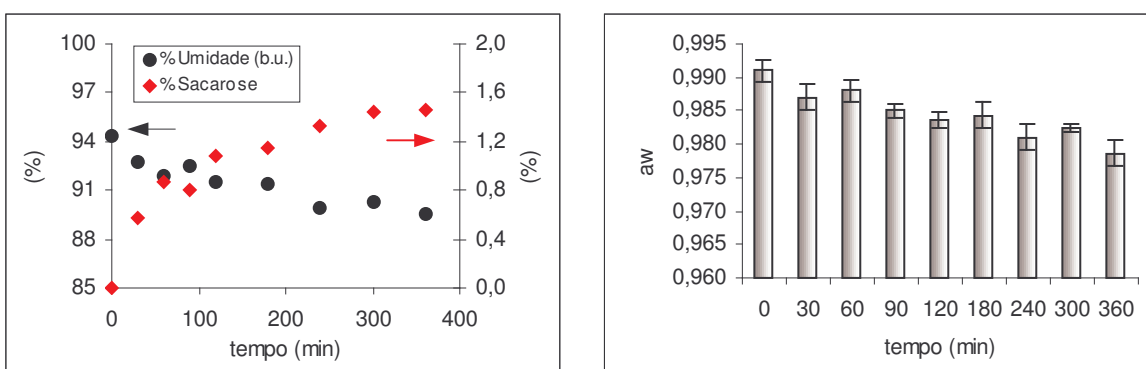


Figura 11. Cinéticas de umidade, teor de NaCl e sacarose (a) e atividade de água (b), na desidratação osmótica de metades de tomate, nas condições do ensaio 11.

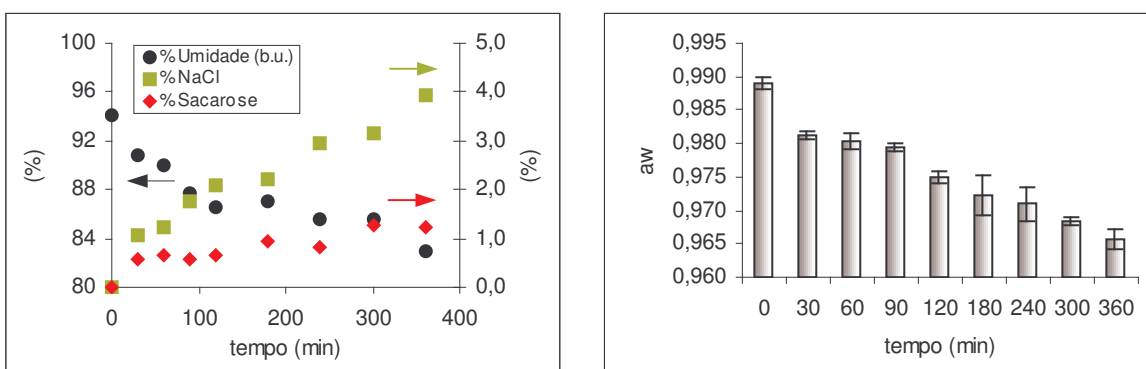


Figura 12. Cinéticas de umidade, teor de NaCl e sacarose (a) e atividade de água (b), na desidratação osmótica de metades de tomate, nas condições do ensaio 12.

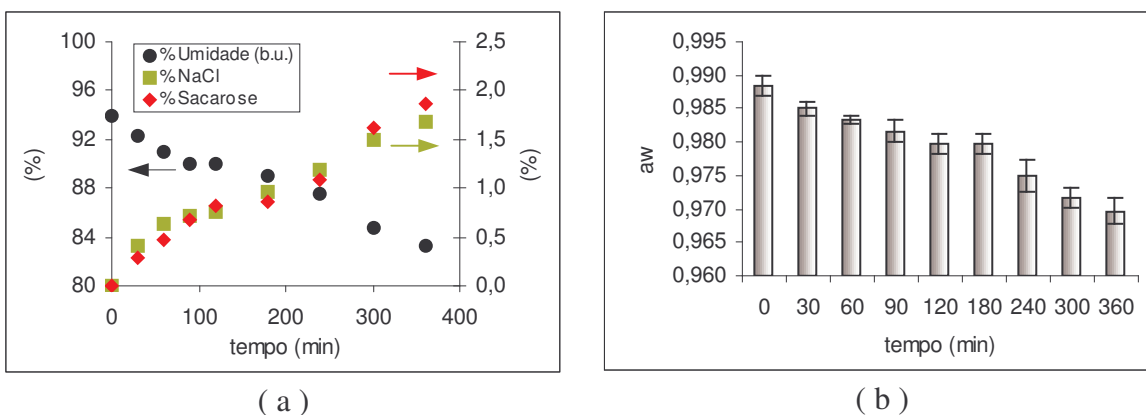


Figura 13. Cinéticas de umidade, teor de NaCl e sacarose (a) e atividade de água (b), na desidratação osmótica de metades de tomate, nas condições do ensaio 13.

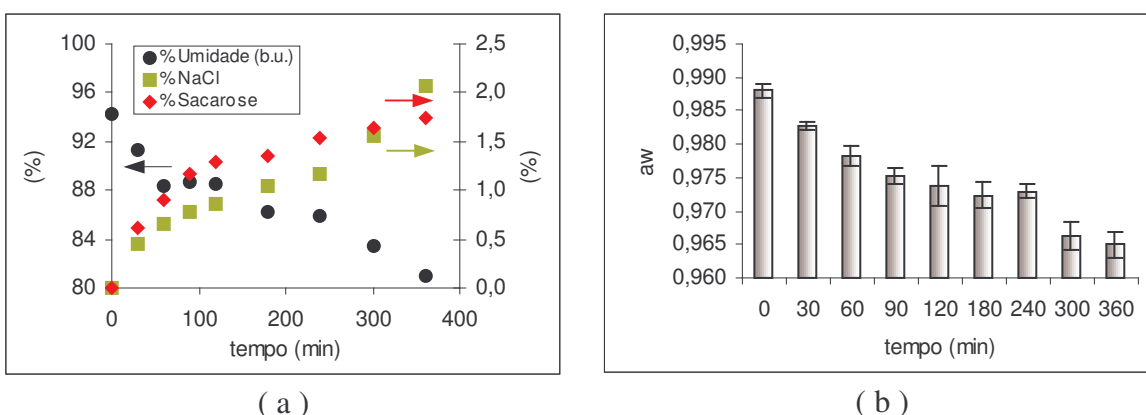


Figura 14. Cinéticas de umidade, teor de NaCl e sacarose (a) e atividade de água (b), na desidratação osmótica de metades de tomate, nas condições do ensaio 14.

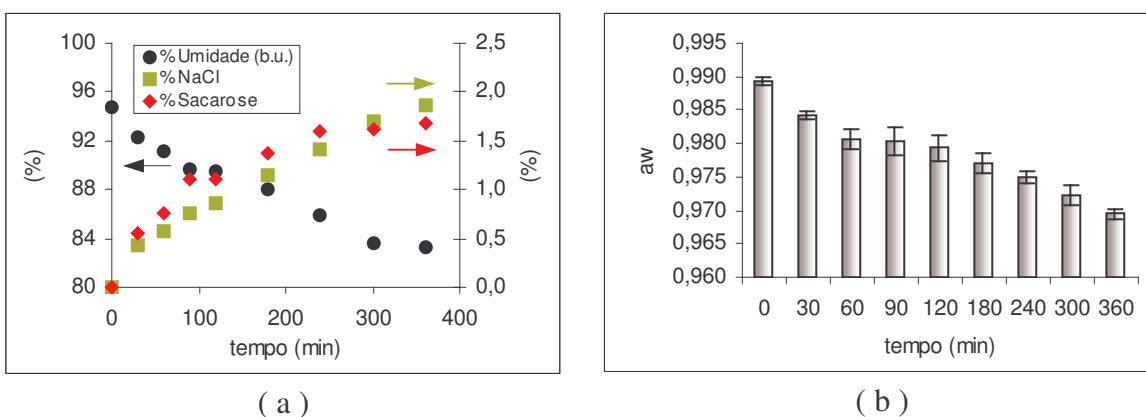


Figura 15. Cinéticas de umidade, teor de NaCl e sacarose (a) e atividade de água (b), na desidratação osmótica de metades de tomate, nas condições do ensaio 15.

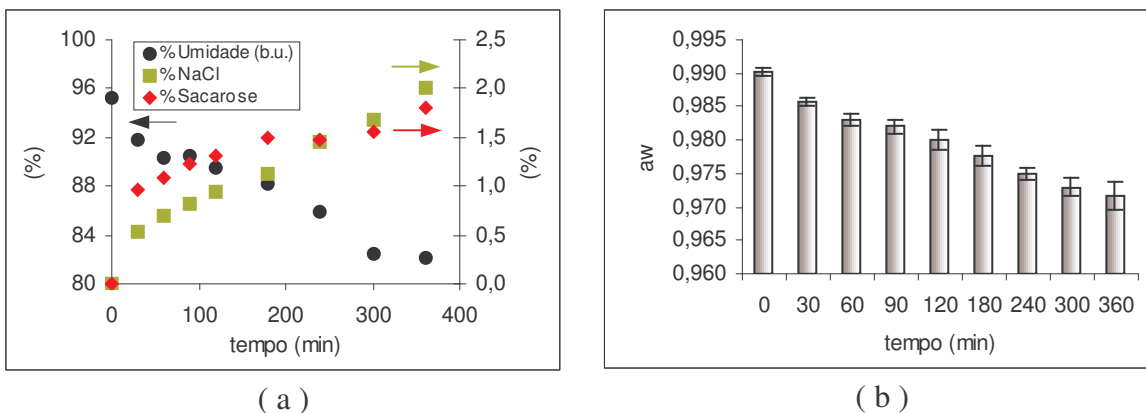


Figura 16. Cinéticas de umidade, teor de NaCl e sacarose (a) e atividade de água (b), na desidratação osmótica de metades de tomate, nas condições do ensaio 16.

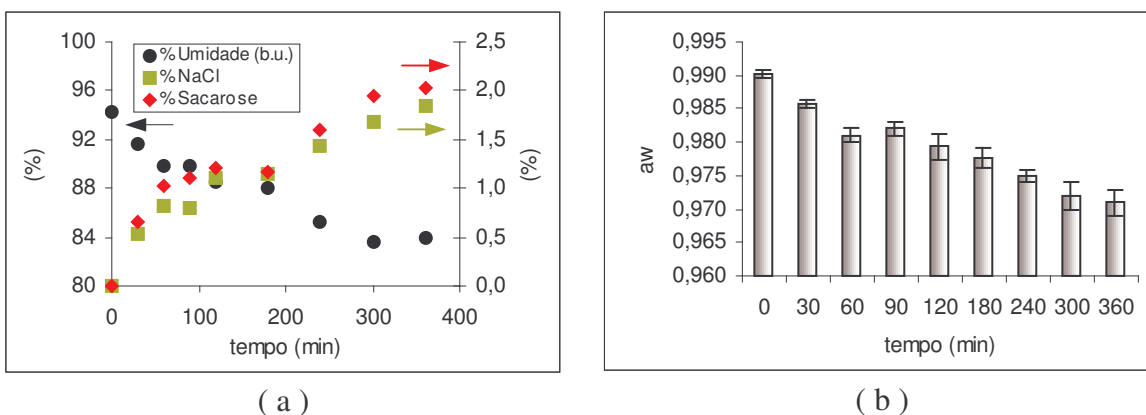


Figura 17. Cinéticas de umidade, teor de NaCl e sacarose (a) e atividade de água (b), na desidratação osmótica de metades de tomate, nas condições do ensaio 17.