

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**ESTUDO DA ATIVIDADE DE ÁGUA E DA CONDUTIVIDADE
ELÉTRICA EM SUCOS CONCENTRADOS DE FRUTAS
TROPICAIS**

SILVIA CRISTINA SOBOTTKA ROLIM DE MOURA
Engenheira de Alimentos

Profa. Dra. Miriam Dupas Hubinger
ORIENTADORA

Dr. Alfredo de Almeida Vitali
CO-ORIENTADOR

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

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Silvia Cristina Sobottka Rolim de Moura aprovada pela Comissão Julgadora em 15 de junho de 1998.

**Campinas, SP.
1998**

Campinas, 15 de junho de 1998.



Profa. Dra. MIRIAM DUPAS HUBINGER
Presidente da Banca



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	TURISMO
V.:	35150
PREÇO	395/98
DATA	18/09/98
N.º OPD	

CM-00116005-0

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

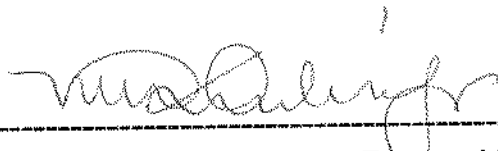
M865e

Moura, Silvia Cristina Sobottka Rolim de
Estudo da atividade de água e da condutividade elétrica
em sucos concentrados de frutas tropicais / Silvia Cristina
Sobottka Rolim de Moura. – Campinas: SP [s.n.], 1998.

Orientador: Miriam Dupas Hubinger
Co-orientador: Alfredo de Almeida Vitali
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Alimentos – atividade de água. 2.Condutividade
elétrica. 3.Suco de frutas. 4.Ponto de congelamento.
5.Higrometro. I.Hubinger, Miriam Dupas. II.Vitali, Alfredo
de Almeida. III.Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV.Título.

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Miriam Dupas Hubinger
(Orientadora)



Profa. Dra. Hillary Castle de Menezes



Prof. Dr. Fernando Antônio Cabral

Prof. Dr. Vivaldo Silveira Junior



ALFREDO A. VITALI

Campinas, 15 de junho de 1998.

Aos meus pais Antônio e Irene,
que acompanharam passo a passo
todas as etapas de minha vida,
sendo um espelho de caráter,
compreensão e amor.

Ao Sergio,
companheiro sempre presente.

Tudo indica que existam duas Musas: a Musa da Inspiração, que nos oferece visões e desejos inexprimíveis, e a Musa da Realização, que surge vezes sem conta para nos dizer: "É muito mais difícil do que você pensa". É a Musa da forma. (...) Então, talvez essa forma nos sirva melhor quando atua como uma obstrução que nos desvia do curso que pretendíamos seguir. Talvez, quando não mais soubermos o que fazer, possamos atingir nossa verdadeira obra; quando não mais soubermos para onde ir, começaremos nossa verdadeira viagem.

Wendell Berry, poeta

O cientista não se distingue por aquilo em que acredita, mas pela maneira e pelo motivo de sua crença. Suas crenças não são baseadas na autoridade ou na intuição, mas sim nas evidências.

Karl Kautsky

1854-1938

Teórico marxista checo

AGRADECIMENTOS

- Ao ITAL (Instituto de Tecnologia de Alimentos) em especial ao FRUTHOTEC (Centro de Tecnologia de Hortifrutícolas) pelas facilidades concedidas e apoio na realização deste trabalho.
- À Profa. Dra. Miriam Dupas Hubinger pela dedicação, estímulo, apoio e conselhos prestados.
- Ao Dr. Alfredo de Almeida Vitali pelas sugestões, apoio e confiança.
- À CITROSUCO PAULISTA S.A. pela gentileza em ceder as amostras de sucos concentrados.
- Ao Centro de Química/ITAL, em especial à pesquisadora Neura Bragagnolo, pela colaboração na realização das análises químicas.
- Ao Giovani Batista e Liria Akemi Oliveira, técnicos de laboratório do FRUTHOTEC/ITAL, pela ajuda na coleta de dados.
- À Encarnação Borghin Juliani, auxiliar de laboratório do FRUTHOTEC/ITAL, pela ajuda na realização dos ensaios.
- Ao estagiário Augusto César Arcuri Antoniazzi, pelo auxílio na coleta e análise dos resultados.
- Às minhas irmãs Solange, Sônia e Sarah, cunhados Neumar e Lincoln e sobrinhos João Pedro e Fernando agradeço todo o amor, interesse, compreensão e estímulo.
- À todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho,

meu muito obrigada.

ÍNDICE

ITEM	PAG.
ÍNDICE DE TABELAS	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
RESUMO	vii
SUMMARY	ix
NOTAÇÃO E NOMENCLATURA	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1-Predição de atividade de água	4
2.2-Determinação da atividade de água por métodos experimentais	11
2.3-Determinação da condutividade elétrica	13
2.4-Matérias primas (sucos concentrados)	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1-Matéria prima	20
3.2-Metodologia experimental	
3.2.1-Atividade de água (a_w) teórica, experimental e curvas de calibração do higrômetro.	21
3.2.2-Conductividade elétrica	21
3.2.3-Viscosidade	22
3.2.4-Ponto de depressão de congelamento	22
3.2.5-Sólidos solúveis	23
3.2.6-pH	23
3.2.7-Outras análises	23
3.3-Processamento dos dados	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1-Sucos concentrados - Caracterização	24
4.2-Estudo da atividade de água	
4.2.1-Resultados experimentais e a influência da temperatura	24
4.2.2-Correlação entre os dados experimentais e os modelos teóricos	
a) Correlação de FERRO FONTÁN et al. (1981)	29
b) Correlação de CHEN (1987b)	31

c) Cálculo da porcentagem de erro das correlações de FERRO FONTÁN et al. (1981) e CHEN (1987b)	34
4.2.3-Correlação entre atividade de água e a depressão do ponto de congelamento	35
4.3-Estudo da condutividade elétrica	
4.3.1-Efeito da concentração	40
4.3.2-Efeito da temperatura - Relação de ARRHENIUS	41
4.3.3-Efeito da combinado da concentração e da temperatura	46
4.3.4-Efeito da viscosidade na condutividade elétrica	50
4.4-Estudo da relação entre atividade de água e condutividade elétrica	66
5. CONCLUSÕES	71
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
APÊNDICE A - MÉTODOS DE ANÁLISE	
A1-pH	83
A2-Acidez Total	84
A3-Brix	86
A4-Açúcares Redutores, não redutores e totais	87
A5-Glicose	91
A6-Cinzas	92
A7-Pectina	93
A8-Teor de Polpa	96
A9-Óleo Essencial	97
APÊNDICE B - CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO AQUA-LAB	100
APÊNDICE C - EXEMPLO DE CÁLCULO DE A_w TEÓRICA PARA SOLUÇÕES MULTICOMPONENTES DE NÃO ELETRÓLITOS	
C1-Correlação de FERRO FONTÁN et al. (1981)	101
C2-Correlação de CHEN (1987b)	104

INDICE DE TABELAS

	Página
TABELA 4.1 - Caracterização dos sucos concentrados de tangerina, abacaxi e limão.	24
TABELA 4.2 - Valores experimentais de atividade de água das soluções do suco de tangerina, obtidos a diferentes temperaturas.	25
TABELA 4.3 - Valores experimentais de atividade de água das soluções do suco de abacaxi, obtidos a diferentes temperaturas.	26
TABELA 4.4 - Valores experimentais de atividade de água das soluções do suco de limão, obtidos a diferentes temperaturas.	27
TABELA 4.5 - Coeficiente de variação de ajuste do Modelo de FERRO FONTÁN et al. (1981) aos dados experimentais (25°C), para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.	29
TABELA 4.6 - Coeficiente de variação de ajuste do Modelo de CHEN (1987b) aos dados experimentais (25°C), para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.	32
TABELA 4.7 - Porcentagem de erro do Modelo de FERRO FONTÁN et al. (1981) aos dados experimentais, para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.	34
TABELA 4.8 - Porcentagem de erro do Modelo de CHEN (1987b) aos dados experimentais, para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.	35
TABELA 4.9 - Valores experimentais da depressão do ponto de congelamento para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.	36
TABELA 4.10 - Valores de correlação entre atividade de água e depressão do ponto de congelamento para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.	39
TABELA 4.11 - Parâmetros do Modelo de ARRHENIUS para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.	43
TABELA 4.12 - Parâmetros de correlação entre energia de ativação e concentração dos sucos de tangerina, abacaxi e limão.	45

TABELA 4.13 - Ajuste dos dados de condutividade elétrica, °Brix e temperatura dos sucos de tangerina, abacaxi e limão.	50
TABELA 4.14 - Valores de k e n a diversas concentrações para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.	51
TABELA 4.15 - Valores de viscosidade aparente a diversas concentrações para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.	58
TABELA 4.16 - Ajuste dos dados de viscosidade em função do °Brix para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.	60
TABELA 4.17 - Ajuste dos dados de condutividade em função da viscosidade para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.	61
TABELA 4.18 - Ajuste dos dados de atividade de água, condutividade elétrica, °Brix e temperatura dos sucos de tangerina, abacaxi e limão	66
TABELA 4.19 - Ajuste dos dados de atividade de água, condutividade elétrica e °Brix dos sucos de tangerina, abacaxi e limão	67
TABELA A1 - Velocidade de centrifugação (rpm) para determinação de teor de polpa para vários tamanhos de centrífuga (diâmetros de operação).	96
TABELA B1 - Dados de leitura do AQUA-LAB a diversas temperaturas para soluções saturadas de sais padrões de referência.	100
TABELA C1 - Valores de peso molecular e constante de correlação para vários componentes puros.	101
TABELA C2 - Composição percentual em peso do suco de tangerina.	102
TABELA C3 - Composição em fração molar e valores de atividade de água preditos por FERRO FONTÁN et al. (1981), a diversas concentrações, para o suco de tangerina.	104
TABELA C4 - Composição em fração mássica e de depressão do ponto de congelamento, a diversas concentrações, para o suco de tangerina.	105

TABELA C5 - Composição em fração mássica e valores de atividade de água preditos por CHEN (1987b), a diversas concentrações, para o suco de tangerina.

106

INDICE DE FIGURAS

Página

FIGURA 4.1 - Variação da atividade de água com a concentração e a temperatura do suco de tangerina.	25
FIGURA 4.2 - Variação da atividade de água com a concentração e a temperatura do suco de abacaxi.	26
FIGURA 4.3 - Variação da atividade de água com a concentração e a temperatura do suco de limão.	27
FIGURA 4.4 - Variação da atividade de água predita por FERRO FONTÁN et al. (1981) e a experimental em função da concentração, para o suco de tangerina.	30
FIGURA 4.5 - Variação da atividade de água predita por FERRO FONTÁN et al. (1981) e a experimental em função da concentração, para o suco de abacaxi.	30
FIGURA 4.6 - Variação da atividade de água predita por FERRO FONTÁN et al. (1981) e a experimental em função da concentração, para o suco de limão.	31
FIGURA 4.7 - Variação da atividade de água predita por CHEN (1987b) e a experimental em função da concentração, para o suco de tangerina.	32
FIGURA 4.8 - Variação da atividade de água predita por CHEN (1987b) e a experimental em função da concentração, para o suco de abacaxi.	33
FIGURA 4.9 - Variação da atividade de água predita por CHEN (1987b) e a experimental em função da concentração, para o suco de limão.	33
FIGURA 4.10 - Relação entre a depressão do ponto de congelamento e a fração mássica- suco de tangerina.	36
FIGURA 4.11 - Relação entre a depressão do ponto de congelamento e a fração mássica- suco de abacaxi.	37
FIGURA 4.12 - Relação entre a depressão do ponto de congelamento e a fração mássica- suco de limão.	37
FIGURA 4.13 - Relação entre atividade de água e a depressão do ponto de congelamento - suco de tangerina.	38

FIGURA 4.14 - Relação entre atividade de água e a depressão do ponto de congelamento - suco de abacaxi.	38
FIGURA 4.15 - Relação entre atividade de água e a depressão do ponto de congelamento - suco de limão.	39
FIGURA 4.16 - Relação entre condutividade elétrica e concentração a várias temperaturas - suco de tangerina.	40
FIGURA 4.17 - Relação entre condutividade elétrica e concentração a várias temperaturas - suco de abacaxi.	41
FIGURA 4.18 - Relação entre condutividade elétrica e concentração a várias temperaturas - suco de limão.	41
FIGURA 4.19 - Relação de ARRHENIUS a diferentes concentrações - suco de tangerina.	42
FIGURA 4.20 - Relação de ARRHENIUS a diferentes concentrações - suco de abacaxi.	42
FIGURA 4.21 - Relação de ARRHENIUS a diferentes concentrações - suco de limão.	43
FIGURA 4.22 - Relação entre energia de ativação e concentração - suco de tangerina.	45
FIGURA 4.23 - Relação entre energia de ativação e concentração - suco de abacaxi	45
FIGURA 4.24 - Relação entre energia de ativação e concentração - suco de limão.	46
FIGURA 4.25 - Ajuste dos dados de condutividade elétrica, Brix e temperatura - suco de tangerina.	47
FIGURA 4.26 - Ajuste dos dados de condutividade elétrica, Brix e temperatura - suco de abacaxi.	48
FIGURA 4.27 - Ajuste dos dados de condutividade elétrica, Brix e temperatura - suco de limão.	49
FIGURA 4.28 - Reogramas do suco de tangerina concentrado, 55, 50, 45 e 40 Brix.	52
FIGURA 4.29 - Reogramas do suco de tangerina nas concentrações de 35, 30, 25, 20, 15 e 10 Brix.	53

FIGURA 4.30 - Reogramas do suco de abacaxi concentrado, 55, 50, 45 e 40 Brix.	54
FIGURA 4.31 - Reogramas do suco de abacaxi nas concentrações de 35, 30, 25, 20, 15 e 10 Brix.	55
FIGURA 4.32 - Reogramas do suco de limão nas concentrações de 55, 50, 45 e 40 Brix.	56
FIGURA 4.33 - Reogramas do suco de limão nas concentrações de 35, 30, 25, 20, 15 e 10 Brix.	57
FIGURA 4.34 - Relação entre viscosidade aparente e concentração (°Brix) - suco de tangerina.	58
FIGURA 4.35 - Relação entre viscosidade aparente e concentração (°Brix) - suco de abacaxi.	59
FIGURA 4.36 - Relação entre viscosidade aparente e concentração (°Brix) - suco de limão.	59
FIGURA 4.37 - Relação entre condutividade elétrica e viscosidade, com a concentração - suco de tangerina.	62
FIGURA 4.38 - Relação entre condutividade elétrica e viscosidade - suco de tangerina.	63
FIGURA 4.39 - Relação entre condutividade elétrica e viscosidade - suco de abacaxi.	64
FIGURA 4.40 - Relação entre condutividade elétrica e viscosidade - suco de limão.	65
FIGURA 4.41 - Ajuste dos dados de a_w , Brix e condutividade elétrica - suco de tangerina.	68
FIGURA 4.42 - Ajuste dos dados de a_w , Brix e condutividade elétrica - suco de abacaxi.	69
FIGURA 4.43 - Ajuste dos dados de a_w , Brix e condutividade elétrica - suco de limão.	70

RESUMO

Um estudo da atividade de água (a_w) e da condutividade elétrica dos sucos de tangerina, abacaxi e limão a várias concentrações (10-55°Brix) e temperaturas foi desenvolvido neste trabalho.

A atividade de água foi determinada na faixa de temperatura de 15 a 30°C pelo método elétrico (higrômetro eletrônico de marca DECAGON CX-2). Com os resultados obtidos, verificou-se o ajuste destes às equações para predição de atividade de água de FERRO FONTÁN et al. (1981) e CHEN (1987b) para misturas de não eletrólitos, através do cálculo do coeficiente da variação do ajuste (CV). Sendo CV menor que 10% para os dois modelos propostos, concluiu-se que os dados experimentais se ajustam bem às equações de predição. Foi avaliada também a relação entre a atividade de água e os dados experimentais da depressão do ponto de congelamento dos sucos. O modelo apresentou coeficientes de correlação maiores que 0,96.

A condutividade elétrica dos sucos, medida no condutivímetro Radelkis OK-114, foi avaliada quanto à influência da temperatura (15 a 85°C) e do conteúdo de sólidos. Os resultados indicaram que o efeito da temperatura pode ser descrito pela equação do tipo ARRHENIUS, sendo a energia de ativação obtida, da ordem de 3,0 a 6,0 kcal/gmol, dependendo da concentração. A condutividade elétrica dos sucos aumenta com a concentração até aproximadamente 30°Brix então, decresce com o aumento da concentração. Uma equação para a dependência da condutividade elétrica com a temperatura e a concentração foi obtida através do programa STATISTICA para Windows versão 5.0. O valor do r obtido foi maior que 98%. Finalmente, a partir da correlação entre viscosidade e Brix foi obtida, através do programa STATISTICA para Windows versão 5.0, uma equação para a correlação entre condutividade elétrica e viscosidade, justificando a queda da condutividade a partir de aproximadamente 30°Brix (viscosidades maiores). Os resultados

experimentais poderão posteriormente ser aplicados no estudo do tratamento térmico destes sucos por aquecimento ôhmico já que esta propriedade é o parâmetro de controle do mesmo.

Foi proposta uma equação que correlaciona a atividade de água e a condutividade elétrica, em função da concentração. Através do programa STATISTICA o valor do r obtido foi maior que 96%, mostrando um bom ajuste da correlação para três variáveis.

SUMMARY

A study of the water activity (a_w) and electrical conductivity of tangerine, pineapple and lemon juices at various concentrations (10-55°Brix) and temperatures, was developed.

The water activity was measured using a DECAGON CX-2 hygrometer in the temperature range from 15 to 30°C. With the results, the adjustment of these to the FERRO FONTÁN et al. (1981) and CHEN (1987b) water activity prediction equations for non-electrolyte mixtures, was verified using the calculation of the coefficient of variation (CV). Since CV is smaller than 10% for the two proposed models, it was concluded that the experimental data had adjusted well to both prediction models. The relation between the data for water activity and experimental freezing point depression of the juices, was also verified. The model showed correlation coefficients higher than 0.96.

The electrical conductivity of the juices was measured in a range of temperatures (15 to 85°C) using a RADELKIS conductivity meter, as a function of the amount of solids. The results indicated that the effect of temperature could be described by an ARRHENIUS-type equation. The activation energy for electrical conductivity was in the range from 3.0 to 6.0 kcal/gmol, depending on the concentration. The electrical conductivity of the juices increased with concentration up to 30°Brix, then decreased with increasing concentration. An equation for the dependence of electrical conductivity on temperature and concentration was developed using STATISTICA version 5.0 software. The model showed a good correlation coefficient ($r^2 > 0.97$). Finally, using viscosity and Brix correlation, an equation for the dependence of electrical conductivity on viscosity was developed using STATISTICA version 5.0 software. The equation explains the electrical conductivity decrease after 30°Brix (higher viscosity). The experimental results could be useful in the design of the ohmic heating process, since electrical conductivity is a controlling parameter of this process.

An equation is proposed which correlates water activity and electrical conductivity as a function of concentration. Using STATISTICA software, the model showed good agreement ($r^2 > 0.96$), since the equation is a three-variable correlation.

NOTAÇÃO E NOMENCLATURA

a_w = atividade de água;

X_1 = fração molar do solvente = C_1/C , onde $C_1 = \rho_1/M_1$ (gmol de 1/cm³ solução) e $C_2 = \rho_2/M_2$ (gmol de 2/cm³ solução), sendo ρ_1 = concentração mássica de 1 (g de 1/cm³ solução), M_1 = peso molecular de 1 (g/gmol), ρ_2 = concentração mássica de 2 (g de 2/cm³ solução), M_2 = peso molecular de 2 (g/gmol) e $C = C_1+C_2$ (gmol/cm³);

X_2 = fração molar do soluto;

K = constante de correlação;

m_i = molalidade do soluto individual (gmol de i /1000 g do solvente);

$m = m_1+m_2+\dots+m_i$;

$y_i = m_i/m$;

A_i = coeficiente da equação polinomial;

b = termo de desvio;

C_s = fração mássica do soluto no total de sólidos (g soluto/g sólidos);

M_M = peso molecular médio (g/gmol);

M_s = peso molecular do soluto (g/gmol);

M_w = peso molecular da água (g/gmol);

K_M = constante de correlação médio;

K_s = constante de correlação do soluto (g/gmol);

$E = M_w/M_s$;

X_s = conteúdo de sólidos na solução (kg sólidos/kg solução);

T_0 = temperatura inicial de congelamento da água (K);

T_1 = temperatura inicial de congelamento do produto (K);

$\Delta T_i = T_{i+1} - T_i$ (K);

L_0 = calor latente de fusão da água a 273K;

R = constante dos gases (kcal/kgmol.K);

M = umidade da mistura (kg/100kg);

W = peso seco total da mistura (kg);

w_i = peso seco de cada ingrediente (kg);

a_i, b_i e c_i = constantes;
 X = condutividade específica (S/cm);
 U = força eletromotriz (V);
 I = corrente (A);
 Γ = resistência (Ω);
 L = comprimento (cm);
 A = área da secção reta (cm^2);
 ρ = resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$);
 C = constante da célula (cm^{-1});
 Q = taxa de aquecimento local (W/cm^3);
 k = condutividade elétrica (S/cm);
 E = intensidade de campo elétrico local (V/cm);
 V = voltagem (V);
 k_0 = condutividade elétrica inicial (S/cm);
 E_a = energia de ativação (kcal/gmol);
 η_a = viscosidade aparente (Pa.s);
 τ = tensão de cisalhamento (Pa);
 $\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s^{-1});
 κ = índice de consistência ($\text{dina} \cdot \text{s}^n / \text{cm}^2$);
 n = índice de comportamento;
 $\Delta\theta$ = depressão do ponto de congelamento ($^{\circ}\text{C}$).

1. INTRODUÇÃO

A água é o maior componente de frutas frescas e vegetais compreendendo a faixa de 75-95 % de seu peso. A atividade de água (a_w) destes produtos é determinada pela natureza e concentração das espécies químicas naturalmente dissolvidas no alimento como açúcares, ácidos orgânicos, sais e outras substâncias solúveis. Componentes insolúveis aparentemente não contribuem na atividade de água nesta faixa de concentrações.

A determinação da atividade de água é de grande importância no controle do processo industrial e previsão das alterações organolépticas e microbiológicas que possam ocorrer no alimento. A leitura de a_w em faixas muito altas é problemática e a indústria brasileira tem mostrado interesse por novos métodos que possam fazer uso de equipamentos comuns, não tão caros quanto os higrômetros eletrônicos (SADAHIRA, 1992).

Medidas de atividade de água utilizando o higrômetro eletrônico de marca Decagon CX-2 e o método da depressão do ponto de congelamento serão obtidas para os sucos de tangerina, abacaxi e limão, a várias concentrações e verificar-se-á se os dados experimentais se ajustam as equações de FERRO-FONTÁN et al. (1981) e CHEN (1987b) para misturas de não eletrólitos.

Os sucos de tangerina, abacaxi e limão foram escolhidos devido a sua grande aceitação e disponibilidade no mercado brasileiro. Segundo fonte: IBGE/Cepagro de fevereiro de 1998 (HORTINEWS, 1998), o suco de abacaxi necessita de melhor desenvolvimento de sua produção e comercialização já que sua importação cresceu de 450,4 toneladas (período de jan/dez-1996) para 546,1 toneladas (período de jan/dez de 1997), enquanto a exportação do suco de abacaxi concentrado (60°Brix) congelado caiu de 1.578,2 toneladas (período de jan/dez-1996) para 762,4 toneladas (período de jan/dez de 1997). Já a exportação de sucos de outros cítricos, onde se encaixam os sucos de tangerina e limão, cresceu de

5.879,1 toneladas de suco concentrado congelado (período de jan/dez-1996) para 6148,4 toneladas ou U\$ 8.375.200 para o período de janeiro a dezembro de 1997, o que mostra o aumento da aceitação destes sucos no mercado internacional.

A condutividade elétrica medida pelo condutivímetro Radelkis OK-114 tem leituras rápidas e precisas nas faixas de alta umidade e umidade intermediária onde os alimentos "in natura" ou conservados por métodos combinados se encontram. Esta propriedade, além de poder ser usada como boa ferramenta na caracterização de produtos, nos últimos anos, vem se tornando uma grande fonte de estudo no delineamento de um novo processo de tratamento térmico: o aquecimento ôhmico.

O aquecimento ôhmico é um processo no qual o calor é internamente gerado pela passagem de uma corrente elétrica pelo produto (efeito Joule). A geração de calor é usada na pasteurização ou esterilização de alimentos. Trabalha com altas temperaturas por um tempo bastante curto (UHT), não afetando assim as características físicas e organolépticas do produto. Neste processo, ao contrário dos processos convencionais onde a condutividade térmica do alimento é o parâmetro de controle, a condutividade elétrica é usada para o controle do processo. Este processo pode ser utilizado para pasteurização de sucos de frutas. Um estudo sobre o aquecimento ôhmico de soros de sucos de laranja e tomate foi desenvolvido por PALANIAPPAN & SASTRY (1991), mostrando a grande necessidade do conhecimento da condutividade elétrica no estabelecimento do processo. Já em 1996, REZNICK, apresentou ao IFT (INSTITUTE OF FOOD TECHNOLOGISTS) um trabalho sobre a utilização do aquecimento ôhmico em alimentos fluidos, reafirmando a necessidade do conhecimento da condutividade elétrica e sua relação com a temperatura no controle do processo ôhmico.

O objetivo do presente trabalho é determinar a propriedade de equilíbrio (a_w) e a propriedade elétrica (condutividade elétrica) para sucos concentrados de tangerina, abacaxi e limão a várias concentrações e temperaturas. Após o estudo das propriedades em separado estabeleceu-se uma correlação entre as mesmas.

O trabalho serve ainda de base ao estudo do aquecimento ôhmico em sucos de frutas já que estuda a propriedade (condutividade elétrica) que rege o estabelecimento do mesmo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1-Predição de atividade de água

O interesse no controle da atividade de água em alimentos de umidade intermediária ($0,65 < a_w < 0,90$) e alta umidade ($a_w > 0,90$) tem estimulado vários autores a estudar a predição da propriedade em soluções de eletrólitos simples ou mistura de eletrólitos e não eletrólitos. (ROSS, 1975; SLOAN & LABUZA, 1976; CHUANG & TOLEDO, 1976; CHIRIFE et al., 1980; LANG E STEINBERG, 1981; FERRO FONTÁN & CHIRIFE, 1981b; CHEN, 1990).

Para o presente estudo é necessária a predição de atividade de água em soluções de multicomponentes não eletrólitos, já que os maiores componentes em soluções de sucos de frutas consistem essencialmente de 10 a 20% de açúcares, aproximadamente 1% de ácidos, menos de 1% de inorgânicos e uma quantidade muito pequena de compostos voláteis. Do ponto de vista das propriedades coligativas, os sucos de frutas são usualmente considerados como uma mistura dos monossacarídeos frutose e glicose e do dissacarídeo sacarose e podem ser transformados em alimentos de umidade intermediária por concentração (secagem ou evaporação) destes componentes solúveis (açúcares) (FERRO FONTÁN et al., 1981).

Baseado em análises termodinâmicas de soluções simples, NORRISH (1966) propôs uma equação de correlação para sistemas binários:

$$a_w = X_1 \exp(-K X_2^2); \quad (2.1)$$

onde X_1 e X_2 são as frações molares da água e do soluto respectivamente e K é a constante de correlação.

A partir desta equação vários trabalhos foram feitos para determinar se

a equação de Norrish se adequava bem a soluções simples de açúcares como glicose, frutose e sacarose além de misturas de eletrólitos e não eletrólitos como sacarose-sorbitol e sacarose-glicerol. (CHIRIFE et al., 1980; CHIRIFE et al., 1982). Os dados experimentais mostraram uma boa correlação com a equação proposta (4,5% de desvio).

Um bom ajuste à equação de NORRISH (desvio padrão de 0,29%) também foi obtido no estudo de soluções binárias como: manitol-KCl, sacarose-NaCl, uréia-NaCl, quando o método ZSR (Zdanovskii-Stockes-Robinson) reverso foi aplicado (SEOW & TENG, 1981). A relação ZSR de predição de a_w para soluções de multicomponentes é geralmente expressa por:

$$a_w = 1 + \sum_i^k A_i m_i \quad (2.2)$$

onde m_i é a molalidade do soluto individual que compõe a mistura em equilíbrio isopiéstico com uma solução binária de molalidade m_{0i} , A_i o coeficiente da polinomial e k o grau da polinomial.

Para soluções ternárias:

$$m_1/m_{01} + m_2/m_{02} = 1 - b m_1 m_2 / (m_1 + m_2) = 1 - b y_1 y_2 m; \quad (2.3)$$

onde b é termo de desvio; $m = m_1 + m_2$ e $y_i = m_i/m$.

Porém o método apresenta uma desvantagem que é a exigência de que a solução binária esteja a uma concentração e uma atividade de água onde a solubilidade limite dos solutos individuais não tenha sido atingida. Muito poucos dados existem na literatura, até o momento, contendo estes valores de atividade de água limites.

Para soluções de multicomponentes não eletrólitos, uma pequena modificação na equação de ROSS (1975), dada por: $a_w = \prod_i (a_w^0)_i$, onde a_w^0

é a atividade de água de cada componente, foi feita por FERRO FONTÁN et al., (1981) com a finalidade de torná-la mais precisa. Esta modificação foi baseada na equação de NORRISH (1966) e usada na predição de atividade de água em vários sucos de frutas concentrados (a_w entre 0,65 e 0,90) com base no conteúdo de açúcares presentes. Entre estes sucos estão: limão, laranja, abacaxi, maçã, uva e ameixa. A equação de FERRO FONTÁN et al. (1981) é dada por:

$$(a_w)_{mistura} = X_1 \exp[-K_M \cdot X_2^2] \quad (2.4)$$

Sendo: X_1 = fração molar do solvente;
 X_2 = fração molar do soluto.

$$K_M = \sum_s K_s C_s (M_M/M_s) \quad (2.5)$$

Onde: M_M = peso molecular médio

$$M_M = (\sum_s C_s / M_s)^{-1}; \quad (2.6)$$

M_s = peso molecular do soluto;

K_s = constante de correlação do soluto (Dados em CHIRIFE et al., 1980 e CHIRIFE et al., 1982);

C_s = fração mássica do soluto no total de sólidos.

Os dados preditos para suco de maçã foram comparados com dados experimentais obtidos pelo método da depressão do ponto de congelamento (FERRO-FONTÁN & CHIRIFE, 1981a). Os resultados concluem que existe uma ótima correlação entre os dados experimentais e os preditos, não diferindo mais que 0,01 unidades de a_w .

Soluções reais se aproximam de soluções ideais apenas para diluições muito altas, ou seja, concentrações menores que 40% em peso. Para mensurar este

desvio da idealidade, uma prática comum é introduzir um coeficiente de atividade. Com esta finalidade, um estudo de predição de atividade de água para várias soluções de açúcares e sucos de frutas como os de laranja, maracujá, limão, abacaxi, uva e damasco, a várias concentrações, foi feito por CHEN (1987b) utilizando a lei de Raoult e uma modificação da equação de SCHWARTZBERG (1976). Esta equação é dada por:

$$a_w = \frac{1 - X_s - bX_s}{1 - X_s - bX_s + EX_s} \quad (2.7)$$

Onde: X_s = (kg sólidos/kg de solução);
 $E = M_w/M_s$;
 M_w = Peso molecular da água;
 M_s = Peso molecular do soluto.

$$M_s = \frac{K X_{s0}}{(1 - X_{s0} - bX_{s0}) \cdot \Delta t_0} \quad (2.8)$$

$$\text{Onde: } K = RT_0^2/L_0 \quad (2.9)$$

R = Constante dos gases (1,98kcal/kg mol K);

T_0 = temperatura de congelamento da água (273K);

L_0 = calor latente de fusão da água a 273K;

X_{s0} = (kg inicial de sólidos/kg de solução);

$-\Delta T_0 = T_1 - T_0$ (T_1 é a temperatura inicial de congelamento em Kelvin).

$$b = \frac{X_{s1}\Delta t_1 - X_{s2}\Delta t_2}{X_{s1}X_{s2}(\Delta t_1 - \Delta t_2)} - 1 \quad (2.10)$$

Esta equação necessita do cálculo do peso molecular médio dos açúcares contidos, estimado pelo método da depressão do ponto de congelamento (CHEN,1986) ou obtido experimentalmente através de um crioscópio. Os resultados mostram um desvio de até 0,01 unidades de a_w para concentrações maiores que 40% quando comparados valores preditos e experimentais, utilizando o higrômetro elétrico.

Os modelos de FERRO-FONTÁN et al. (1981) e CHEN (1987b) levam em conta a contribuição de cada componente com relação ao peso molecular e a composição na atividade de água da mistura e não apenas a contribuição individual da atividade de água de cada componente, como o modelo de ROSS (1975).

Os principais fatores que contribuem para não idealidade de soluções aquosas são o tamanho das moléculas de soluto e solvente, interações intermoleculares entre solutos e relações intermoleculares entre soluto e solvente (LILLEY,1994). Devido a estes fatores, um dos problemas na predição de atividade em alimentos de umidade intermediária é a presença de materiais não solúveis (proteínas, celulose, amido) em combinação com substâncias dissolvidas. Estes materiais absorvem água, diminuindo assim a atividade de água. Para verificar esta influência LANG & STEINBERG (1981), propuseram uma equação simples:

$$\log(1-a_w) = [M.W - \sum(a_i \cdot w_i)] / \sum(b_i \cdot w_i), \quad (2.11)$$

onde M é o conteúdo de umidade da mistura, W é o peso seco total da mistura, a_i e b_i são parâmetros da isoterma de SMITH (1947) e w_i o peso seco de cada ingrediente).

O modelo foi aplicado em soluções de amido-caseína, amido-sacarose, farinha de soja-sacarose e amido-sacarose-sal obtendo um erro de no máximo +/- 0,4% entre os dados experimentais (método isopiéstico) e os dados preditos. A presença destes não solúveis, aparentemente, não influencia muito a predição da

atividade de água porém, existe necessidade de mais estudo sobre o assunto (CHIRIFE et al., 1985).

CHEN (1990) estudou a aplicabilidade da equação de ROSS (1975) na predição de a_w em soluções ternárias puras de eletrólitos e não eletrólitos, encontrando desvios de $\pm 0,006$ unidades de a_w para eletrólitos e $\pm 0,01$ unidades de a_w para não eletrólitos, quando comparados com leituras de higrômetros elétricos. A equação de ROSS (1975) serve apenas como uma primeira aproximação para sistemas mais complexos e para investigação de efeitos de interação inter-soluto em alimentos, pois leva em conta somente a contribuição individual da atividade de água dos componentes na mistura.

Um programa computacional foi desenvolvido por VEGA-MERCADO et al. (1994) para predição de atividade de água em alimentos contendo proteínas, fibras e gorduras, baseado nos modelos matemáticos de NORRISH (1966), ROSS (1975), FERRO-CHIRIFE-BOQUET (1981), CHIRIFE-FERRO-BENMERGUI (1980), conforme sua composição de eletrólitos ou não eletrólitos. Foram observados fatores de desvio de no máximo 1,12% entre os dados preditos e os experimentais.

Sempre que se trabalha com uma propriedade termodinâmica como a atividade de água é necessário que o sistema esteja em equilíbrio. Qualquer desvio afeta a propriedade. Uma revisão sobre os efeitos de situações de não equilíbrio e transição vítrea em alimentos, nos valores de atividade de água na faixa de crescimento microbiano encontra-se em CHIRIFE & BUERA (1995). Entre estas situações de não equilíbrio está a cristalização de açúcares, que embora afetem a predição de atividade de água, não acontece dentro da faixa de crescimento microbiano. Sistemas reais (alimentos) geralmente encontram-se a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea, portanto sua contribuição é pequena na alteração da predição da atividade de água.

Uma revisão de vários modelos teóricos de predição de atividade de água em alimentos foi desenvolvida por VEGA-MERCADO & BARBOSA-CÁNOVAS (1994) onde são encontrados para misturas multicomponentes (caso do trabalho proposto) os modelos de ROSS (1975), FERRO-CHIRIFE-BOQUET (1981), LANG-STEINBERG (1981) e os sistemas modelo UNIQUAC E UNIFAC.

Os modelos UNIQUAC e UNIFAC usam a energia livre de GIBBS em excesso para estimar a atividade de água de não eletrólitos e mistura de eletrólitos. Consideram interações de energia específicas entre as espécies da mistura. O UNIQUAC baseia-se na composição local e o UNIFAC na contribuição de grupo.

Um modelo de predição do equilíbrio sólido-líquido baseado no método UNIFAC foi desenvolvido e testado na determinação do coeficiente de atividade para os sistemas água-sacarose-glicose e água-sacarose-frutose (ABED et al., 1992). Os resultados do trabalho mostram que para este caso à medida que o sistema se desvia da idealidade, o modelo UNIFAC passa a apresentar resultados ruins.

Uma modificação no método UNIFAC foi feita para correlação e predição do efeito de sais no equilíbrio vapor líquido de sistemas de misturas de solventes (ACHARD et al., 1994). O modelo foi aplicado em sistemas de álcool-água-sais, apresentando desvios menores que 6% para o coeficiente de atividade e maior aplicabilidade que o método UNIQUAC .

Um modelo de predição de atividade de água, utilizando o método de contribuição de grupo ASOG (Analytical Solutions of Groups), encontra-se em CORREA et al. (1994). O estudo mostra desvios médios de apenas 0,4% entre os dados experimentais, utilizando um higrômetro elétrico, e os dados preditos pelo método para sistemas de água-uréia-açúcar e água-uréia-poliol. Para o sistema água-sacarose-glicose foram encontrados desvios de apenas 0,5% quando comparados o modelo ASOG e os dados preditos por STOKES & ROBINSON (1966).

Um estudo feito para verificar a viabilidade de vários modelos semi-empíricos usados na predição da atividade de água de soluções de açúcar é encontrado em CINDIO E CORRERA (1995). O trabalho é realizado com soluções de glicose e sacarose e os modelos estudados são Margules com 2 e 3 sufixos, Van Laar com 2 sufixos, Wohl que é baseada em Margules e Van Laar e Chen. Os dados preditos foram comparados a dados experimentais de atividade de água relacionados ao ponto de depressão obtidos através do "software" Mettler do calorímetro diferencial de varredura (DSC 30) da Mettler. Todos os modelos apresentaram a mesma resposta, não havendo discrepância real entre eles, embora os autores salientem que a influência da faixa de temperatura estudada é grande na validade dos modelos, principalmente quando se trabalha com alimentos a baixas temperaturas.

2.2-Determinação da atividade de água por métodos experimentais

Vários autores tem trabalhado no estudo de comparação entre métodos experimentais de determinação de atividade de água para alimentos de umidade intermediária e alta (VOS & LABUZA,1974; LABUZA et al., 1976; BOUSQUET-RICHARD et al., 1980; TROLLER, 1983; STAMP et al., 1984, PALMIA, 1988; ESTEBAN & MARCOS, 1989; GUARDA & ALVAREZ, 1991 e DIAZ, 1992).

Segundo DIAZ (1992), a classificação mais acertada na diferenciação entre os métodos experimentais é:

a) aqueles que requerem o uso de instrumentos comuns de laboratório (método de equilíbrio bitérmico, método das isotermas de sorção de umidade, método isopiéstico, método do papel de filtro impregnado com sais, método da depressão do ponto de congelamento (crioscópico), método baseado na cor induzida pela alta umidade, método de interpolação gráfica e método gravimétrico (PEC)).

b) aqueles que necessitam de aparelhos especiais (higrômetro do fio de cabelo,

higrômetros eletrônicos, higrômetro de ponto de orvalho, medida manométrica da pressão de vapor e psicrômetros).

Os métodos comentados no item a) embora precisos (exatidão de até 0,005 unidades de a_w) necessitam de elevado tempo de equilíbrio, sofrem flutuações devido à temperatura e podem sofrer de problemas de histerese (Labuza et al., 1976). Já os que constam do item b) são mais simples e rápidos, porém necessitam de frequente calibração, são mais caros e em alguns casos podem sofrer contaminação por voláteis.

Estudos específicos foram feitos com os higrômetros eletrônicos de marca comercial NOVASINA (KITIC et al., 1986a; POLLIO et al., 1986 e STEKELENBURG & LABOTS, 1991) e o de marca comercial DECAGON (ROA & DAZA, 1991). Os resultados mostram uma precisão de 0,005 unidades de a_w com relação a padrões de sais porém, com algumas flutuações a altas atividades de água ($>0,90$) e dependência do controle rigoroso da temperatura. Não foi verificado problema de histerese.

CHEN (1987b) e CHIRIFE & FERRO-FONTÁN (1982) estudaram especificamente o método da depressão do ponto de congelamento para vários produtos, inclusive sucos, encontrando uma variação de 0,01 unidades de a_w com relação a leitura de higrômetros elétricos.

Em 1994, ALZAMORA et al. estudaram o método da depressão do ponto de congelamento em substituição ao higrômetro elétrico para produtos altamente voláteis como o propileno glicol. Os dados experimentais tiveram uma ótima correlação com os preditos por NORRISH (1966).

Uma comparação entre os métodos gravimétrico, psicrométrico e crioscópico foi realizada por ESTEBAN et al. (1990). Foram usados vários sucos e produtos lácteos com $a_w > 0,90$. Os desvios encontrados entre o método crioscópico

e o psicrométrico são de 0,005 unidades de a_w e entre o gravimétrico e o psicrométrico são de 0,002 unidades de a_w . Conclui-se que os três métodos são válidos para determinação de atividades de água maiores que 0,90, porém deve-se levar em conta a dificuldade de preparo e de controle de temperatura de cada método, além do tempo de resposta.

Trabalhos sobre a influência da temperatura na medição de atividade de água com higrômetros elétricos para alimentos e soluções de sais mostram que um aumento na temperatura resulta em um decréscimo na atividade de água (SCOTT & BERNARD, 1983). Este estudo confirma portanto a necessidade de um controle rigoroso da temperatura durante a medição.

Entre os métodos experimentais de medição de atividade de água, a utilização da depressão do ponto de congelamento e a elevação do ponto de ebulição, apesar de trazerem bons resultados (erro < 0,01 unidades de a_w), no caso de atividades de água muito altas onde higrômetros elétricos trazem problemas de variação, envolvem temperaturas muito diferentes daquelas normais ao crescimento microbiano (25-30°C) causando dúvidas quanto a sua aplicabilidade (FERRO FONTÁN & CHIRIFE, 1981).

Um estudo recente de obtenção do valor do ponto de depressão através de um calorímetro diferencial de varredura (DSC) foi desenvolvido por CINDIO & CORRERA (1995). Os resultados experimentais se assemelham aos obtidos pela determinação direta do ponto de depressão e mostram que os modelos de predição muitas vezes não são adequados a dados experimentais obtidos a baixas temperaturas. Os autores salientam a necessidade de maiores estudos com alimentos a baixas temperaturas.

2.3-Determinação da condutividade elétrica

A condutividade elétrica específica (X) é definida como:

$$X = I/U \cdot L/A = 1/R \cdot L/A = 1/\rho; \quad (2.12)$$

onde: U = força eletromotriz (V), I = corrente (A), R = resistência (Ω), L = comprimento (cm), A = secção reta (cm^2) e ρ = resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$).

Portanto a condutividade é o inverso da resistividade e sua unidade é ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ou (S/cm).

A condutividade é determinada praticamente pela mobilidade e quantidade de íons dissolvidos na substância (RADELKIS - MANUAL). Porém a condutividade de soluções altamente concentradas é, às vezes, difícil de ser correlacionada à concentração de íons presentes, devido a interações entre os íons e a solução (COLE PARMER - CATÁLOGO).

O condutivímetro Radelkis mede a condutividade específica (X) onde $L/A = C$ = constante da célula (cm^{-1}). Esta constante da célula é determinada usando soluções de condutividade específica.

A condutividade elétrica foi usada como parâmetro de correlação na determinação rápida do conteúdo de umidade em milho estocado (WATSON et al., 1979) assim como na diferenciação entre carne fresca e descongelada (SALÉ, 1974).

Ultimamente têm-se estudado a condutividade elétrica e sua influência no aquecimento ôhmico. O efeito da condutividade elétrica é explicado pela Lei de Ohm:

$$Q = k E^2 \quad \text{ou} \quad Q = k(\text{grad}V^2) \quad (2.13)$$

Onde: Q=taxa de aquecimento local (W/cm^3);

k=condutividade elétrica (S/cm);

E=intensidade do campo elétrico local (V/cm);

e V=voltagem (V).

A distribuição global das condutividades elétricas governa o campo elétrico e portanto a taxa de aquecimento local. Isto acontece porque o campo elétrico obedece à equação de Laplace:

$$\nabla \cdot (k \nabla V) = 0 = \text{div} (k \text{grad} V); \quad (2.14)$$

onde k é função da temperatura e da posição; portanto é afetada pela forma e pela orientação das partículas influenciando na taxa de aquecimento ôhmico (DE ALWIS, 1992; FRYER & LI, 1993).

Dentro do aquecimento ôhmico, um estudo das alterações na condutividade elétrica durante o processo foi desenvolvido por HALDEN et al. (1990). O estudo mostra que a condutividade elétrica é função da temperatura e do tempo e que irá refletir diretamente na taxa de aquecimento. A destruição do arranjo celular assim como a destruição da pectina em frutos podem aumentar a condutividade elétrica pelo aumento da mobilidade dos íons. A gelatinização do amido da batata durante o aquecimento também altera a sua condutividade elétrica, provocando a diminuição da condutividade elétrica seguida do aumento da mesma. Estudos sobre a diferença entre o aquecimento por condução e o aquecimento ôhmico foram realizados para a beterraba, mostrando que para o aquecimento ôhmico a mudança na condutividade elétrica é maior. Isto se deve à presença de um campo elétrico que pode aumentar a mobilidade do líquido (e conseqüentemente dos íons) no interior do alimento. Por fim o estudo mostra que é possível aumentar a condutividade elétrica de alguns produtos através de um pré-aquecimento a fim de que o processo de aquecimento ôhmico seja possível; este estudo foi realizado para o cogumelo e encontra-se também em HALDEN et al. (1980).

Em 1991, PALANIAPPAN & SASTRY estudaram a influência da temperatura, conteúdo de sólidos e o tamanho das partículas na condutividade elétrica dos soros de suco de laranja e tomate e em soros com acréscimo de sólidos dos mesmos sucos. O estudo mostra que durante o aquecimento ôhmico a condutividade elétrica dos sucos aumenta com a temperatura e decresce com o acréscimo de sólidos e que a diminuição do tamanho das partículas aumenta a condutividade elétrica.

Testes preliminares de leitura da condutividade elétrica no condutímetro Radelkis, de sucos de laranja de 10 a 30°Brix, de goiaba de 2 a 12°Brix, sem açúcar, e de tangerina, caju e acerola de 10 a 30 °Brix, com açúcar, foram realizados no ITAL (INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS). Os testes mostram que a condutividade elétrica aumenta com o Brix e com a temperatura, revelando um resultado contrário ao de PALANIAPPAN & SASTRY (1991).

Para soluções salinas um estudo sobre a variação da condutividade elétrica e a atividade de água com a concentração de sais e a temperatura foi desenvolvido no ITAL e descrito em SADAHIRA (1992). A condutividade elétrica aumenta com a concentração de sais e com a temperatura. Com os resultados obtidos foram correlacionados dados para sais de atividade de água e condutividade elétrica obtendo assim uma equação para o cálculo da atividade de água pela medida da condutividade elétrica. A equação apresentou melhores índices de correlação para soluções até 10% de sais.

Para produtos particulados, segundo De ALWIS & FRYER (1992), existe uma região limite de operação do aquecimento ôhmico entre uma condutividade elétrica baixa (sólido) que implica em alta voltagem requerida e uma condutividade elétrica alta (líquido) que implica em alta corrente elétrica. É preciso uma condutividade elétrica intermediária para estabelecer o processo adequado, não causando super ou sub aquecimento das partículas. A presença de impurezas como ferro também altera o campo elétrico gerado.

Também para produtos particulados, FRYER et al. (1993) estudaram a influência da viscosidade e a porcentagem de sólidos no campo elétrico formado ao redor do material de alta ou baixa condutividade elétrica. Distorções no campo elétrico podem alterar a temperatura local do líquido ao redor das partículas afetando assim a taxa de aquecimento do produto particulado. Para os estudos da influência da viscosidade foram utilizadas soluções de CMC e soluções de sal e para os estudos da influência da porcentagem de sólidos foram usadas soluções contendo 40% de cubos de cenoura. Os resultados mostram que o aumento da viscosidade e a presença de sólidos diminuem a convecção, aumentando as diferenças de temperatura na solução. Estas variações de temperatura podem afetar a taxa de aquecimento das partículas sólidas.

A difusão de sal no tecido vegetal como pré-tratamento para o aquecimento ôhmico foi estudada por WANG & SASTRY (1993). Equações de correlação entre condutividade elétrica e temperatura foram obtidas para várias concentrações de sal com coeficientes de correlação entre 0,978 e 0,996. O estudo foi realizado para batata que devido a sua baixa porosidade, teve aumento na concentração de sal apenas na parte externa, sugerindo que a técnica tem aplicação limitada. Batatas envoltas por salmoura de alta concentração tiveram sua condutividade elétrica e suas taxas de aquecimento aumentadas de forma não linear.

Uma técnica de medição de condutividade elétrica em frutos de abacate inteiros foi desenvolvido por MONTROYA et al. (1994 a, b, c). Esta técnica consiste em inserir dois eletrodos de platina separados por uma distância L , conhecida, no mesocarpo do abacate. A resistência entre os eletrodos é medida e a partir dela se obtém a condutividade. Com esta técnica foram feitos estudos da relação entre as mudanças na condutividade elétrica do fruto e a produção de etileno, maturação e estocagem a frio. O estudo mostra que as mudanças na condutividade elétrica podem servir como índice de controle na qualidade do fruto de abacate durante o amadurecimento e que assim como a produção de etileno, a condutividade elétrica possui um ponto ótimo que pode ser usado na prática para estimar o ponto de

maturação ideal do fruto a ser colocado no mercado.

Um estudo detalhado sobre o aquecimento ôhmico em alimentos incluindo modelagem, considerações de segurança, validação de processo e uma avaliação econômica foi desenvolvida por vários autores (SASTRY & KIM, 1996) e apresentado no simpósio do IFT Divisão de Engenharia de Alimentos. Dentre estes estudos está o aquecimento ôhmico de alimentos líquidos desenvolvido por REZNICK (1996). O trabalho apresenta fatores a serem considerados no uso do aquecimento ôhmico e reafirma a importância do conhecimento da condutividade elétrica do produto e sua alteração com a temperatura no estabelecimento do processo.

Um estudo recente de KHALAF & SASTRY (1996) sobre a influência da viscosidade do fluido no aquecimento ôhmico utilizando aquecedores em batelada (estáticos e vibratórios) e aquecedores contínuos mostra que para produtos mais viscosos somente a agitação eficiente do fluido contribui para o aumento da taxa de aquecimento.

Concluindo, vários trabalhos tem mostrado as vantagens e desvantagens do aquecimento ôhmico frente o tratamento térmico convencional, na indústria de alimentos. Entre eles está o escrito por PAIN et al. (1995) onde é ressaltada a importância do conhecimento das características elétricas (condutividade elétrica), reológicas, microbiológicas, organolépticas e nutricionais dos produtos a serem tratados.

2.4-Matérias primas (sucos concentrados)

A composição aproximada de sucos, entre eles tangerina e limão, em termos de açúcares redutores, pectina, ácidos, fibras, proteínas, gordura e óleo essencial é encontrada em TRESSLER & JOSLYN (1971).

Para a caracterização dos materiais, dos vários métodos disponíveis, os mais indicados são os convencionais, reportados na AOAC (1990). A composição exata de açúcares (frutose, glicose e sacarose) pode ser obtida por cromatografia líquida (HPLC).

Após a revisão bibliográfica pode-se concluir que para o presente trabalho de predição de atividade de água em sucos concentrados de frutas tropicais, as equações mais indicadas são as de FERRO FONTÁN et al. (1981) e CHEN (1987b).

A primeira equação já foi estudada na correlação da atividade de água do suco concentrado de maçã com o método experimental da depressão do ponto de congelamento e na predição de atividade de água de outros sucos concentrados como limão, laranja, abacaxi, uva e ameixa com a_w entre 0,65 e 0,90. A segunda equação foi usada na predição de atividade de água dos sucos concentrados de laranja, maracujá, limão, abacaxi, uva e damasco a várias concentrações e foi correlacionada com dados experimentais obtidos por higrômetros elétricos.

A condutividade elétrica tem sido recentemente estudada em trabalhos relacionados ao aquecimento ôhmico e na caracterização da qualidade de produtos. Existe grande interesse na determinação da propriedade elétrica quanto à influência da temperatura e concentração de sólidos.

A correlação entre a atividade de água e a condutividade elétrica é de grande valia, pois a obtenção da atividade de água pela leitura direta da condutividade elétrica, através de um condutivímetro, pode incorrer em menor investimento em equipamentos, o que é de interesse da indústria.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matéria prima

Amostras de suco concentrado de tangerina, abacaxi e limão foram cedidas pela CITROSUCO PAULISTA S.A. localizada em Limeira/SP. Os sucos de tangerina e abacaxi congelado encontravam-se em tambores de 10kg enquanto o suco de limão encontrava-se em frascos plásticos de 1kg totalizando 10 frascos.

As amostras foram mantidas em câmara frigorífica a -20°C , até o dia anterior ao seu uso. Durante essa noite, amostras de 1kg foram colocadas em um refrigerador a $+5^{\circ}\text{C}$ e, finalmente, após retirada deste, esperou-se que atingissem a temperatura ambiente para a realização das diluições necessárias. O excesso de suco concentrado foi retornado à câmara frigorífica.

A concentração inicial dos sucos era de aproximadamente 64°Brix para o suco de tangerina, 60°Brix para o suco de abacaxi e 47°Brix para o suco de limão. A fim de obter soluções de concentrações 10 a 55°Brix para os três sucos, foram feitas diluições da amostra inicial com água deionizada para que esta não afetasse a leitura da condutividade elétrica. Para o caso do suco de limão foi feita uma concentração prévia da amostra inicial para 60°Brix em evaporador rotativo a vácuo e 70°C , para depois se obter as soluções a diferentes concentrações.

Com o objetivo de caracterizar os sucos, as seguintes determinações foram realizadas segundo os métodos AOAC (1990), INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985), WILLIAMS (1984), DIEMAIR (1963), PEARSON (1976), PRASCHAN, s.d. e FMC Corporation, encontrados no Apêndice A: açúcares totais, açúcares redutores, glicose, cinzas, pectina, acidez, Brix, pH, a_w , teor de polpa e óleo essencial.

3.2 Metodologia experimental

3.2.1 Atividade de água (a_w) teórica, experimental e curvas de calibração do higrômetro.

Para o cálculo das a_w teóricas dos sucos utilizaram-se os Modelos de FERRO FONTÁN et al. (1981) e de CHEN (1987b). Exemplos destes cálculos podem ser vistos no Apêndice C.

A medida experimental da a_w das amostras foi feita em um instrumento AQUA-LAB, digital, modelo CX-2, fabricado pela Decagon Devices Inc., EUA. Foram preparadas 3 amostras de cada diluição dos sucos. Após a leitura os dados foram corrigidos por uma equação de calibração do aparelho (Apêndice B) e o resultado foi a média aritmética das 3 leituras corrigidas. A temperatura para leitura da a_w foi controlada a $25,0 \pm 0,3^\circ\text{C}$ com a ajuda de banhos termostáticos (MK70 e UH8 ambos da VEB MLW PRUFGERATE-WERK MEDINGEN SITZ FREITAL, Dresden, Alemanha.). A fim de correlacionar a a_w com a condutividade elétrica foram realizadas também medidas às temperaturas de 15, 20 e 30°C .

O Aqua-Lab foi periodicamente limpo, sendo a sua precisão aferida várias vezes durante os experimentos. Construíram-se as curvas de calibração às mesmas temperaturas utilizadas nas leituras das amostras, com soluções salinas saturadas, padrões de referência (KITIC et al., 1986). Essas leituras foram feitas em quadruplicatas de seis soluções salinas saturadas diferentes (NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCL, BaCl_2 , KNO_3 e K_2SO_4) na faixa de 0,75-1,00, utilizada neste trabalho. Foi feita uma análise de regressão linear e traçadas as respectivas curvas, que podem ser vistas juntamente com os valores levantados no Apêndice B

3.2.2 Condutividade elétrica

A medida experimental da condutividade elétrica foi obtida em um condutivímetro digital de marca RADELKIS tipo OK-114, fabricado pela Radelkis Electromechanical Instruments, Hungria. O aparelho foi calibrado, sempre antes de cada uso, com soluções de KCL 0,1 e 0,01M. As leituras das soluções de sucos foram realizadas a temperaturas de 15 a 85°C com ajuda de um banho termostático MLW ME da VEB MLW, Alemanha.

3.2.3 Viscosidade

A medida experimental da viscosidade foi obtida através de um viscosímetro rotacional de marca RHEOTEST 2.1, fabricado pela VEB MLW, Alemanha. Foram realizadas leituras na temperatura de 25°C, controlada por um banho termostático MLW ME da VEB MLW, Alemanha. As leituras realizadas com velocidade de rotação crescente foram praticamente iguais às obtidas com velocidade decrescente. Assim sendo utilizaram-se as leituras apenas no sentido ascendente de rotações.

3.2.4 Depressão do ponto de congelamento

Para obtenção da depressão do ponto das amostras foram utilizados, para concentração de 10°Brix, um crioscópio calibrado e para concentrações maiores, tubos de ensaio com as amostras em agitação sendo submetidas a baixas temperaturas, com o auxílio de um banho ultracriostático (MK70 da VEB MLW, Alemanha) e de termopares calibrados.

O crioscópio utilizado foi o digital, microprocessado, modelo M90 da LAKTRON Industria e Comércio de Aparelhos Eletrônicos. A calibração deste aparelho é feita, sempre antes de cada uso, com soluções padrão de NaCL a três concentrações de pontos de congelamento conhecidos. Sendo este aparelho específico para leite, este atinge ponto de congelamento mínimo de apenas -3°C.

3.2.5 Sólidos Solúveis (°Brix)

Os graus Brix foram calculados através de regra de três da diluição da amostra inicial. Após o preparo das soluções os valores do Brix foram conferidos com ajuda do refratômetro de modelo ABBE-3L, fabricado pela THE BAUSCH & LOMB, EUA e se preciso corrigidos os valores com água deionizada. A leitura dos graus Brix foi utilizada como medida do teor de sólidos solúveis. Os valores foram obtidos à temperatura de 20°C, não sendo necessária a correção dos mesmos. Sendo a acidez superior a 1%, as leituras obtidas foram corrigidas em função do teor de ácido cítrico, com auxílio de correção de °Brix em função do teor de ácido cítrico anidro (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

3.2.6 pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico descrito no Apêndice A. Utilizou-se um pHmetro digital, modelo 1400, INCIBRÁS, calibrado periodicamente com as soluções padrões adequadas.

3.2.7 Outras análises

As análises de açúcares totais, açúcares redutores, glicose, cinzas, pectina, acidez, teor de polpa e óleo essencial encontram-se no Apêndice A.

3.3 Processamento dos dados

Para os dados reológicos utilizou-se uma Macro no programa Excel v. 5.0 da Microsoft Corporation (1993), USA, para o cálculo do modelo da lei da potência. Para as análises estatísticas dos valores de a_w , condutividade elétrica e viscosidade foi utilizado o programa STATISTICA para Windows v. 5.0 da Statsoft, Inc (1995), USA para correlações não lineares e o EXCEL v. 5.0 da Microsoft Corporation (1993), USA, para correlações lineares.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Sucos concentrados - Caracterização

A caracterização físico-química das amostras utilizadas nos experimentos está apresentada na tabela 4.1

TABELA 4.1 - Caracterização dos sucos concentrados de tangerina, abacaxi e limão.

DETERMINAÇÕES	SUCOS		
	TANGERINA	ABACAXI	LIMÃO
Sólidos totais	65,27	60,80	47,26
Açúcares totais (%)	54,82	52,43	14,27
Açúcares redutores (%)	21,63	19,29	8,41
Glicose (%)	8,09	12,20	2,50
Cinzas (%)	1,96	0,47	1,62
Pectina (g/100g de pectato de cálcio)	0,66	0,35	0,20
Acidez (% ácido cítrico)	5,18	3,33	26,21
Brix (20°C)	64,1	59,5	46,8
pH	3,45	3,65	1,95
a_w	0,837	0,870	0,906
Teor de polpa (%)	13,33	15,00	1,33
Óleo essencial(ml/100g concentrado)	0,035	-	0,006

4.2 Estudo da atividade de água

4.2.1 Resultados experimentais e a influência da temperatura

Os resultados experimentais de a_w , já corrigidos, obtidos através de leitura em higrômetro de marca Decagon, das amostras de sucos a diferentes concentrações e temperaturas, são encontrados nas tabelas 4.2, 4.3 e 4.4, para os sucos de tangerina, abacaxi e limão, respectivamente. As figuras 4.1, 4.2 e 4.3 ilustram os resultados obtidos para os sucos.

TABELA 4.2 - Valores experimentais de atividade de água das soluções do suco de tangerina, obtidos a diferentes temperaturas.

°Brix	Atividade de água			
	T=15°C	T=20°C	T=25°C	T=30°C
10	0,991	0,995	0,996	0,998
15	0,988	0,991	0,992	0,994
20	0,979	0,983	0,983	0,986
25	0,973	0,977	0,978	0,979
30	0,965	0,968	0,969	0,971
35	0,953	0,956	0,958	0,958
40	0,942	0,945	0,945	0,947
45	0,930	0,934	0,934	0,935
50	0,910	0,914	0,915	0,916
55	0,892	0,894	0,895	0,897
64,1	0,836	0,837	0,837	0,837

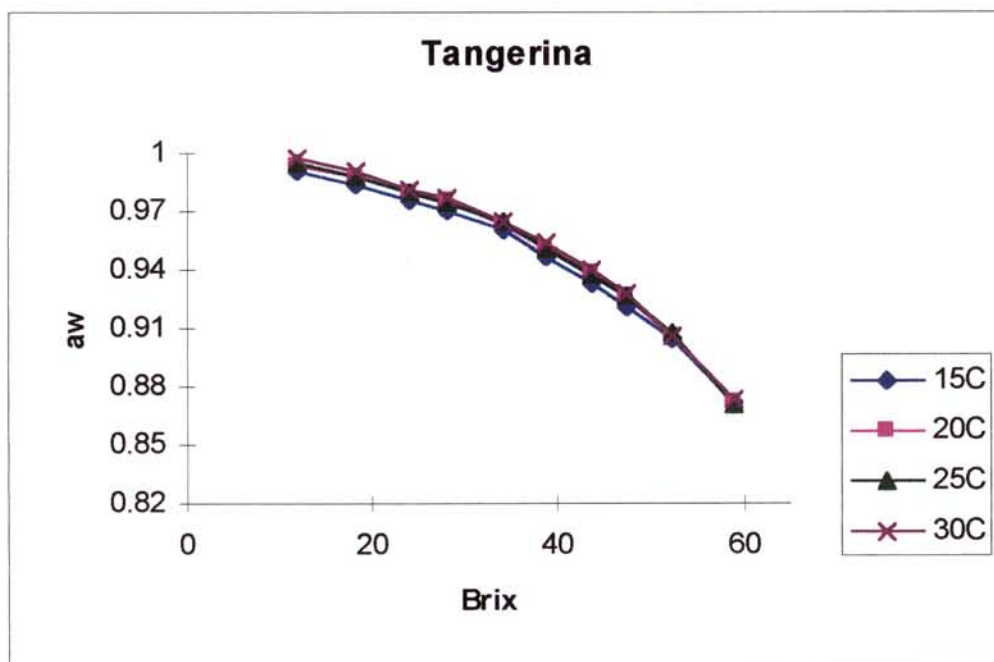


FIGURA 4.1 - Variação da atividade de água com a concentração e a temperatura do suco de tangerina.

TABELA 4.3 - Valores experimentais de atividade de água das soluções do suco de abacaxi, obtidos a diferentes temperaturas.

°Brix	Atividade de água			
	T=15°C	T=20°C	T=25°C	T=30°C
10	0,993	0,995	0,994	0,999
15	0,987	0,990	0,991	0,994
20	0,983	0,985	0,985	0,988
25	0,971	0,975	0,977	0,978
30	0,964	0,968	0,970	0,971
35	0,955	0,957	0,961	0,963
40	0,950	0,952	0,956	0,957
45	0,937	0,938	0,940	0,943
50	0,914	0,915	0,920	0,921
55	0,890	0,892	0,894	0,895
59,5	0,868	0,869	0,870	0,871

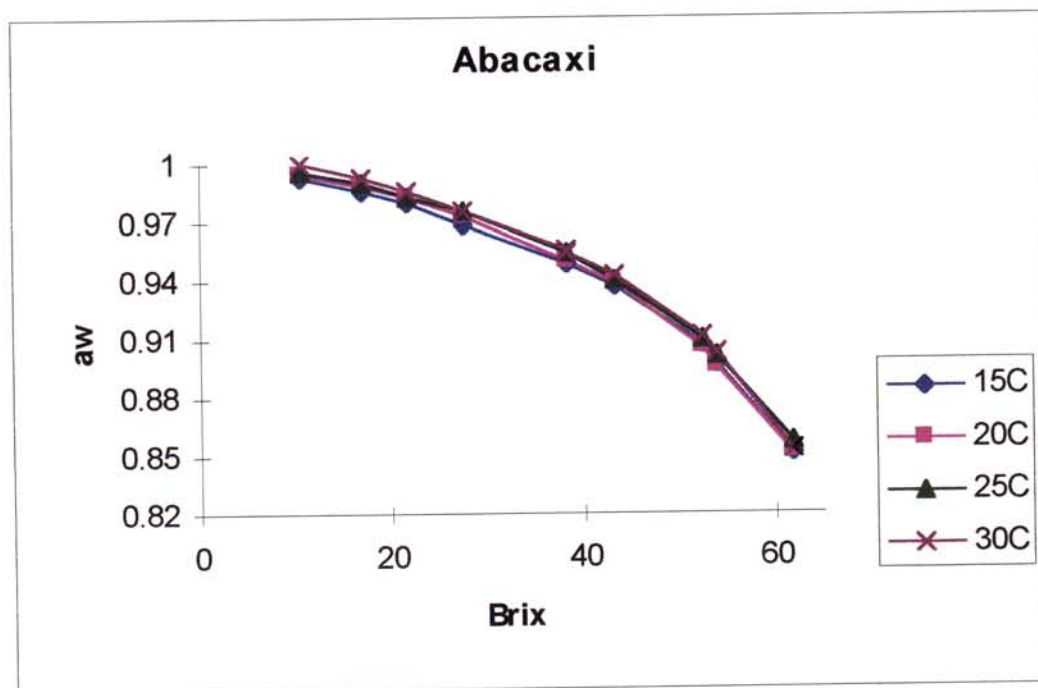


FIGURA 4.2 - Variação da atividade de água com a concentração e a temperatura do suco de abacaxi.

TABELA 4.4 - Valores experimentais de atividade de água das soluções do suco de limão, obtidos a diferentes temperaturas.

°Brix	Atividade de água			
	T=15°C	T=20°C	T=25°C	T=30°C
10	0,987	0,992	0,994	0,997
15	0,982	0,989	0,989	0,994
20	0,969	0,975	0,975	0,978
25	0,963	0,968	0,969	0,971
30	0,954	0,958	0,960	0,962
35	0,942	0,945	0,947	0,950
40	0,927	0,932	0,934	0,934
46,8	0,900	0,904	0,906	0,906
50	0,977	0,978	0,878	0,979
55	0,850	0,852	0,852	0,853

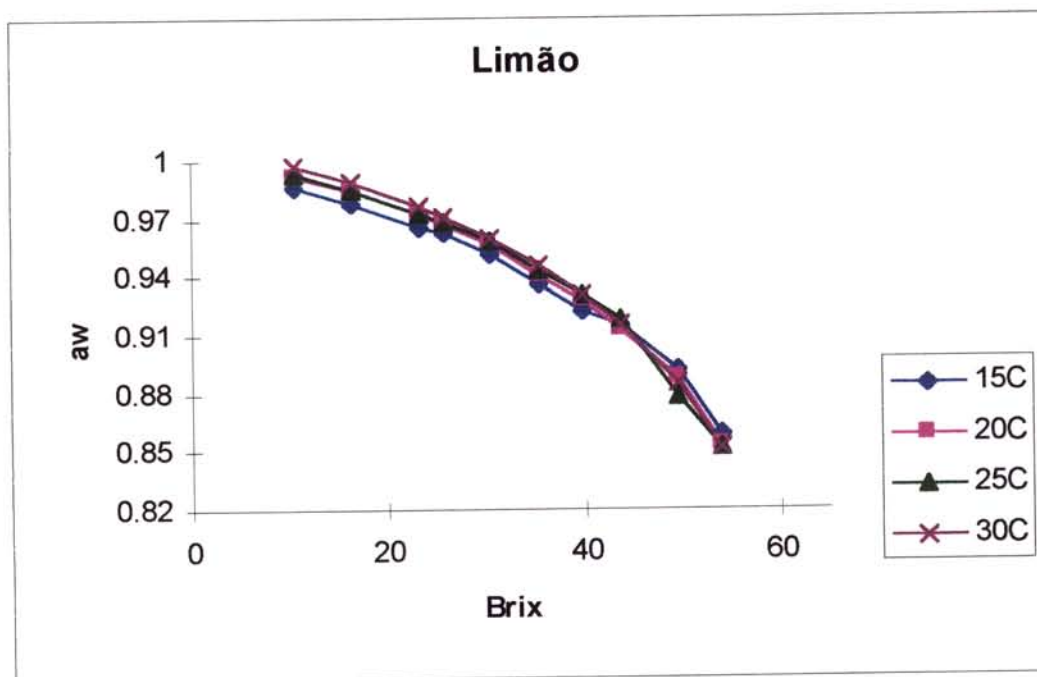


FIGURA 4.3 - Variação da atividade de água com a concentração e a temperatura do suco de limão.

Pela análise dos dados experimentais e das figuras 4.1, 4.2 e 4.3, observou-se que existe maior influência da temperatura em concentrações mais baixas dos sucos. Com a elevação da concentração (acima de 40°Brix), a temperatura praticamente não afeta mais a leitura da atividade de água. Observou-se também que o suco de tangerina é o suco que apresenta melhor correlação entre atividade de água e concentração, provavelmente por ser bastante homogêneo. Também foi observado que o suco de limão diminui mais rapidamente a atividade de água com o aumento da concentração.

4.2.2 Correlação entre os dados experimentais e os modelos teóricos

Para se estimar os desvios de cada experimento, obteve-se o coeficiente de variação do desajuste a partir da média dos quadrados dos resíduos (MQR) calculado a partir da seguinte equação:

$$\text{MQR} = 1/N \sum (Y_e - Y_p)^2 \quad (4.1)$$

Onde $(Y_e - Y_p)$ é o resíduo, a diferença entre o valor experimental Y_e e o predito Y_p e N é o número de observações ou resíduos.

O coeficiente de variação do ajuste foi obtido, então, pela expressão:

$$\text{CV} = ((\text{MQR})^{1/2}) / Y_{\text{médio}} \quad (4.2)$$

onde $Y_{\text{médio}} = 1/N \sum Y_e$, ou seja, o valor médio dos dados experimentais observados.

Se o CV for menor que 10% pode-se dizer que o ajuste dos dados experimentais ao modelo teórico foi bom (NAIMAN et al., 1977).

a) Correlação de FERRO FONTÁN et al. (1981)

Com a utilização do modelo (eq. 2.4), cuja metodologia de cálculo encontra-se no Apêndice C, foram obtidas as seguintes equações de predição para os sucos:

Para suco de tangerina $a_w(\text{suco}) = X_1 \cdot \exp(-4,24 \cdot X_2^2)$ e $M(\text{suco}) = 241,42$ **(4.3)**

Para suco de abacaxi $a_w(\text{suco}) = X_1 \cdot \exp(-4,27 \cdot X_2^2)$ e $M(\text{suco}) = 247,02$ **(4.4)**

Para suco de limão $a_w(\text{suco}) = X_1 \cdot \exp(-5,27 \cdot X_2^2)$ e $M(\text{suco}) = 201,28$ **(4.5)**

A tabela 4.5 mostra os coeficientes de variação de ajuste do modelo aos dados experimentais de atividade de água obtidos pelo Decagon, para os sucos de tangerina, abacaxi e limão, respectivamente. As figuras 4.4, 4.5 e 4.6 mostram as atividades de água preditas pelo modelo e experimentais, para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.

TABELA 4.5 - Coeficiente de variação de ajuste do Modelo de FERRO FONTÁN et al. (1981) aos dados experimentais (25°C), para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.

Brix	Tangerina			Abacaxi			Limão		
	a_{wp}	a_{we}	CV(%)	a_{wp}	a_{we}	CV(%)	a_{wp}	a_{we}	CV(%)
55	0,885	0,895	0,61	0,887	0,894	0,81	0,854	0,852	0,30
50	0,908	0,915		0,910	0,920		0,884	0,880	
45	0,927	0,934		0,928	0,940		0,903	0,906	
40	0,942	0,945		0,943	0,956		0,927	0,932	
35	0,954	0,958		0,955	0,961		0,943	0,947	
30	0,964	0,969		0,964	0,970		0,956	0,957	
25	0,973	0,978		0,973	0,977		0,966	0,967	
20	0,980	0,983		0,980	0,985		0,975	0,978	
15	0,986	0,992		0,986	0,991		0,983	0,984	
10	0,991	0,996		0,991	0,994		0,990	0,991	

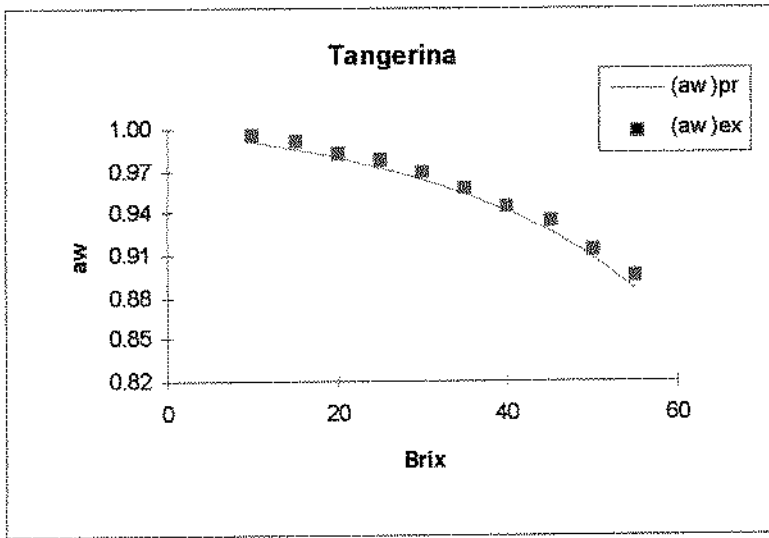


FIGURA 4.4 - Variação da atividade de água predita por FERRO FONTÁN et al. (1981) e a experimental em função da concentração, para o suco de tangerina.

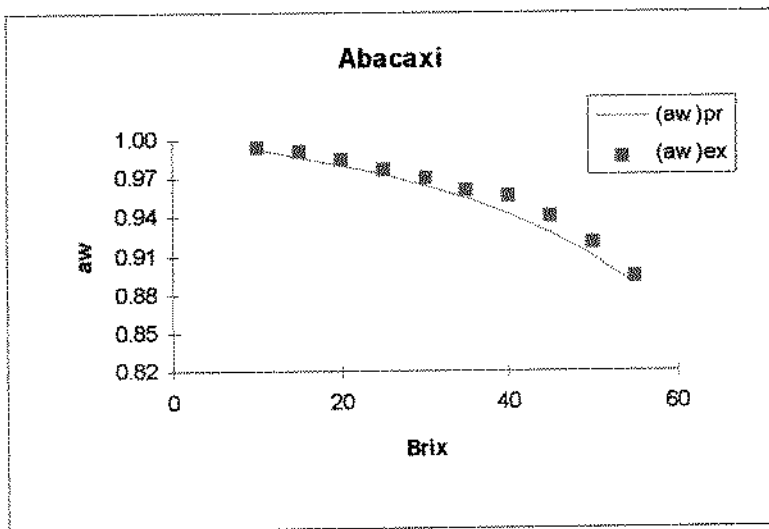


FIGURA 4.5 - Variação da atividade de água predita por FERRO FONTÁN et al. (1981) e a experimental em função da concentração, para o suco de abacaxi.

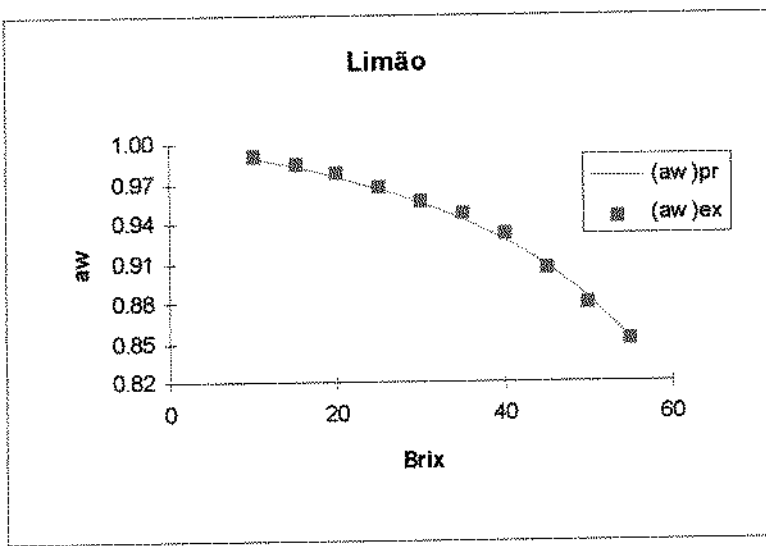


FIGURA 4.6- Variação da atividade de água predita por FERRO FONTÁN et al. (1981) e a experimental em função da concentração, para o suco de limão.

Pela análise dos dados experimentais e das figuras pode-se dizer que existe um bom ajuste entre os dados experimentais e preditos pelo modelo de FERRO FONTÁN et al. (1981). O valor do CV encontrado foi menor que 1%.

b) Correlação de CHEN (1987b)

Com a utilização do modelo (eq. 2.7), cuja metodologia de cálculo encontra-se no Apêndice C, foram obtidas as seguintes equações de predição para os sucos:

Para suco de tangerina $a_w(\text{suco}) = \frac{1 - X_s - 0,2282 \cdot X_s}{1 - X_s - 0,2282 \cdot X_s + 0,0763}$ e $M(\text{suco})=235,99$ **(4.6)**

Para suco de abacaxi $a_w(\text{suco}) = \frac{1 - X_s - 0,3402 \cdot X_s}{1 - X_s - 0,3402 \cdot X_s + 0,0727}$ e $M(\text{suco}) = 247,60$ **(4.7)**

Para suco de limão $a_w(\text{suco}) = \frac{1 - X_s - 0,2428 \cdot X_s}{1 - X_s - 0,2428 \cdot X_s + 0,1003}$ e $M(\text{suco})=179,43$ **(4.8)**

A tabela 4.6 mostra os coeficientes de variação de ajuste do modelo aos dados experimentais de atividade de água obtidos pelo Decagon para os sucos de tangerina, abacaxi e limão, respectivamente. As figuras 4.7, 4.8 e 4.9 mostram as atividades de água preditas pelo modelo e experimentais, para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.

TABELA 4.6- Coeficiente de variação de ajuste do Modelo de CHEN (1987b) aos dados experimentais (25°C), para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.

Brix	Tangerina			Abacaxi			Limão		
	a_{wp}	a_{we}	CV(%)	a_{wp}	a_{we}	CV(%)	a_{wp}	a_{we}	CV(%)
55	0,880	0,895	1,40	0,859	0,894	2,60	0,849	0,852	0,37
50	0,906	0,915		0,895	0,920		0,881	0,880	
45	0,926	0,934		0,920	0,940		0,906	0,906	
40	0,942	0,945		0,939	0,956		0,925	0,932	
35	0,954	0,958		0,953	0,961		0,941	0,947	
30	0,964	0,969		0,963	0,970		0,954	0,957	
25	0,973	0,978		0,971	0,977		0,965	0,967	
20	0,980	0,983		0,980	0,985		0,974	0,978	
15	0,986	0,992		0,986	0,991		0,982	0,984	
10	0,991	0,996		0,991	0,994		0,989	0,991	

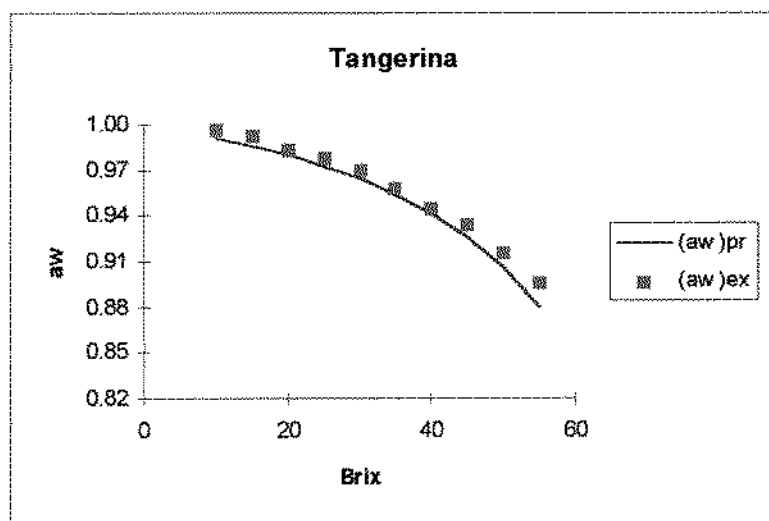


FIGURA 4.7- Variação da atividade de água predita por CHEN (1987b) e a experimental em função da concentração, para o suco de tangerina.

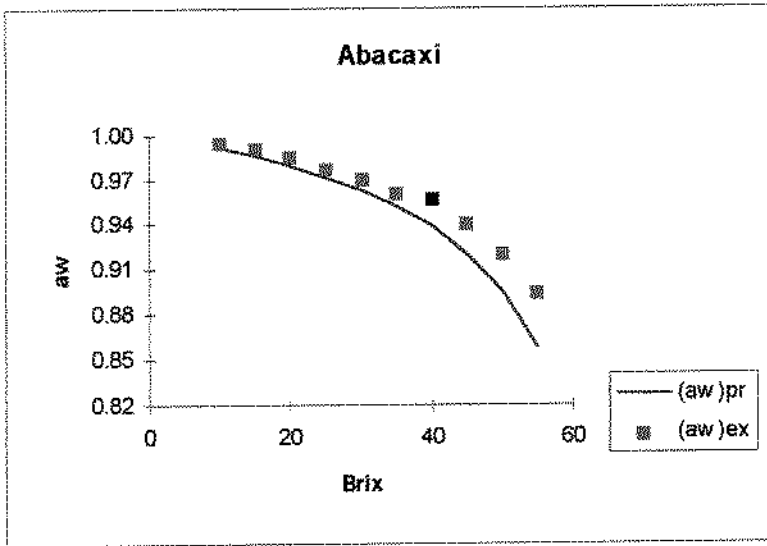


FIGURA 4.8- Variação da atividade de água predita por CHEN (1987b) e a experimental em função da concentração, para o suco de abacaxi.

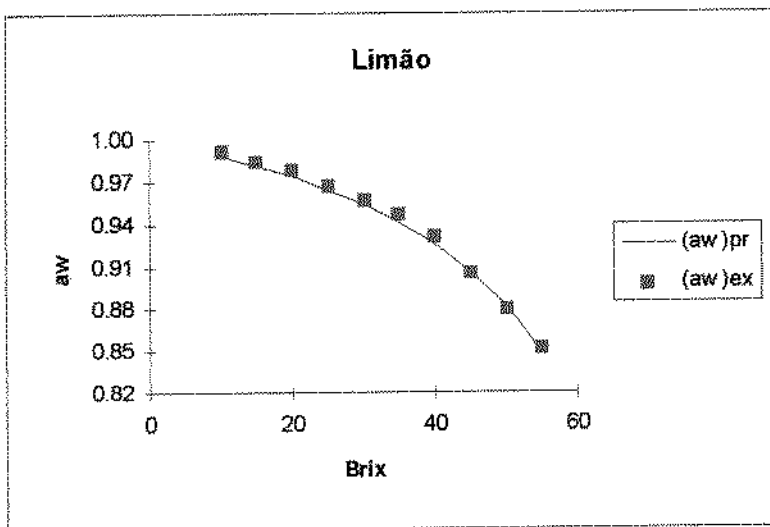


FIGURA 4.9 - Variação da atividade de água predita por CHEN (1987b) e a experimental em função da concentração, para o suco de limão.

Pela análise dos dados experimentais e das figuras observou-se que existe um bom ajuste entre os dados experimentais e preditos pelo modelo de CHEN (1987b) para os sucos de tangerina e limão ($CV < 2\%$). O valor do CV encontrado para o suco de abacaxi foi quase 3% mostrando um ajuste não tão bom entre dados

preditos e experimentais.

O modelo de FERRO FONTÁN et al. (1981) apresentou melhor ajuste aos dados experimentais que o Modelo de CHEN (1987b), para os sucos analisados. Para os dois modelos, o suco de limão apresentou menores coeficientes de variação e o suco de abacaxi apresentou maiores coeficientes de variação. A razão está ligada a total homogeneidade do suco de limão e a ausência de fibras enquanto o suco de abacaxi apresentava-se menos homogêneo e com presença de fibras, o que dificultou as análises experimentais.

c) Cálculo da porcentagem de erro das correlações de FERRO FONTÁN et al. (1981) e CHEN (1987b).

Segundo SEOW & TENG (1981) o erro de uma equação de predição pode ser dado por:

$$\%erro = (a_{wp} - a_{we}) / (1 - a_{we}) \cdot 100 \quad (4.9)$$

As porcentagem de erro calculadas para os modelos de FERRO FONTAN et al. (1981) e CHEN (1987b) encontram-se, respectivamente, nas tabelas 4.7 e 4.8.

TABELA 4.7 - Porcentagem de erro do Modelo de FERRO FONTAN et al. (1981) aos dados experimentais, para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.

Brix	Tangerina			Abacaxi			Limão		
	a_{wp}	a_{we}	erro(%)	a_{wp}	a_{we}	erro(%)	a_{wp}	a_{we}	erro(%)
55	0,885	0,895	-9,52	0,887	0,894	-6,60	0,854	0,852	1,35
50	0,908	0,915	-8,24	0,910	0,920	-12,50	0,884	0,880	3,33
45	0,927	0,934	-10,61	0,928	0,940	-20,00	0,908	0,906	2,13
40	0,942	0,945	-5,45	0,943	0,956	-29,55	0,927	0,932	-7,35
35	0,954	0,958	-9,52	0,955	0,961	-15,38	0,943	0,947	-7,55
30	0,964	0,969	-16,13	0,964	0,970	-20,00	0,956	0,957	-2,33
25	0,973	0,978	-22,73	0,973	0,977	-17,39	0,966	0,967	-3,03
20	0,980	0,983	-17,65	0,980	0,985	-33,33	0,975	0,978	-13,64
15	0,986	0,992	-75,00	0,986	0,991	-55,56	0,983	0,984	-6,25
10	0,991	0,996	-125,00	0,991	0,994	-50,00	0,990	0,991	-11,11

TABELA 4.8- Porcentagem de erro do Modelo de CHEN (1987b) aos dados experimentais, para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.

Brix	Tangerina			Abacaxi			Limão		
	a_{wp}	a_{we}	erro(%)	a_{wp}	a_{we}	erro(%)	a_{wp}	a_{we}	erro(%)
55	0,880	0,895	-14,29	0,859	0,894	-33,02	0,849	0,852	-2,03
50	0,906	0,915	-10,59	0,895	0,920	-31,25	0,881	0,880	1,14
45	0,926	0,934	-12,12	0,920	0,940	-33,33	0,906	0,906	-0,00
40	0,942	0,945	-5,45	0,939	0,956	-38,64	0,925	0,932	-10,29
35	0,954	0,958	-9,52	0,953	0,961	-20,51	0,941	0,947	-11,32
30	0,964	0,969	-16,13	0,963	0,970	-23,33	0,954	0,957	-6,98
25	0,973	0,978	-22,73	0,971	0,977	-26,09	0,965	0,967	-6,06
20	0,980	0,983	-17,65	0,980	0,985	-33,33	0,974	0,978	-18,18
15	0,986	0,992	-75,00	0,986	0,991	-55,56	0,982	0,984	-12,50
10	0,991	0,996	-125,00	0,991	0,994	-50,00	0,989	0,991	-22,22

Também pelo critério de análise da porcentagem de erro, o Modelo de FERRO FONTÁN et al. (1981) ajustou melhor os dados que o Modelo de CHEN (1987b), resultando em desvios menores.

4.2.3 Correlação entre atividade de água e depressão do ponto de congelamento

Com o objetivo de correlacionar a atividade de água ao ponto de congelamento dos sucos, foi medida a depressão do ponto de congelamento ($\Delta\theta$).

Os resultados da medida, para os sucos de tangerina, abacaxi e limão encontram-se na tabela 4.9.

TABELA 4.9 - Valores experimentais da depressão do ponto de congelamento para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.

BRIX	$\Delta\theta$ - depressão do ponto de congelamento (°C)		
	Tangerina	Abacaxi	Limão
10	0,8	1,6	1,0
15	4,6	3,4	2,4
20	6,7	5,8	4,4
25	9,1	9,1	7,0
30	12,9	14,6	8,5
35	15,5	17,2	12,0
40	18,8	18,6	15,5
45	22,5	21,8	19,8
50	26,0	23,5	21,9
55	28,0	25,5	24,7

Plotando-se os valores da depressão do ponto de congelamento em função da fração mássica (X_s) dos sucos, obtém-se um polinômio de grau três, como descrito na literatura em CHEN (1986), com coeficientes de correlação (r^2) maiores que 0,99. (Figuras 4.10, 4.11 e 4.12).

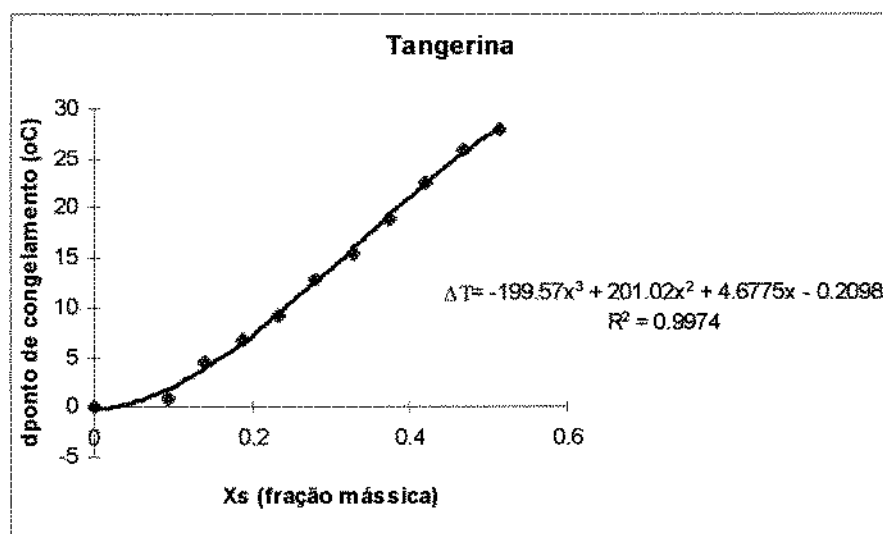


FIGURA 4.10 - Relação entre a depressão do ponto de congelamento e a fração mássica - suco de tangerina.

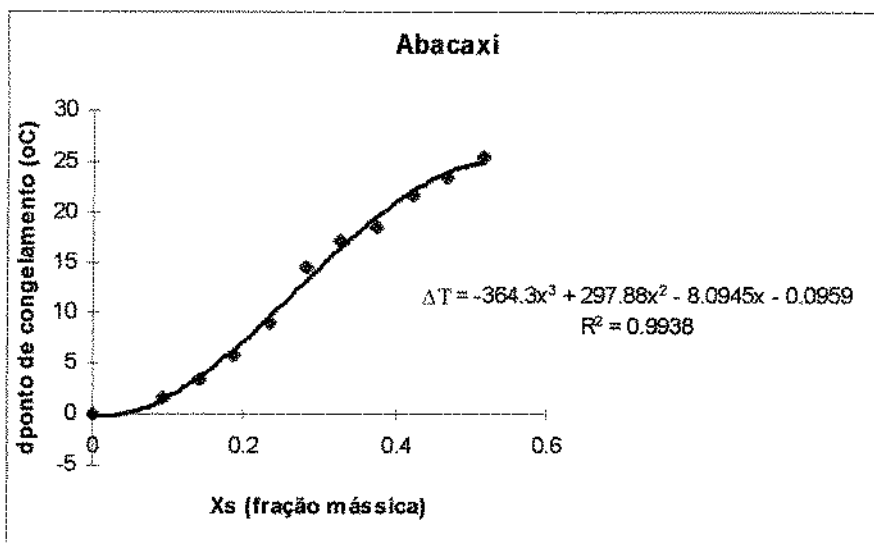


FIGURA 4.11 - Relação entre a depressão do ponto de congelamento e a fração mássica- suco de abacaxi.

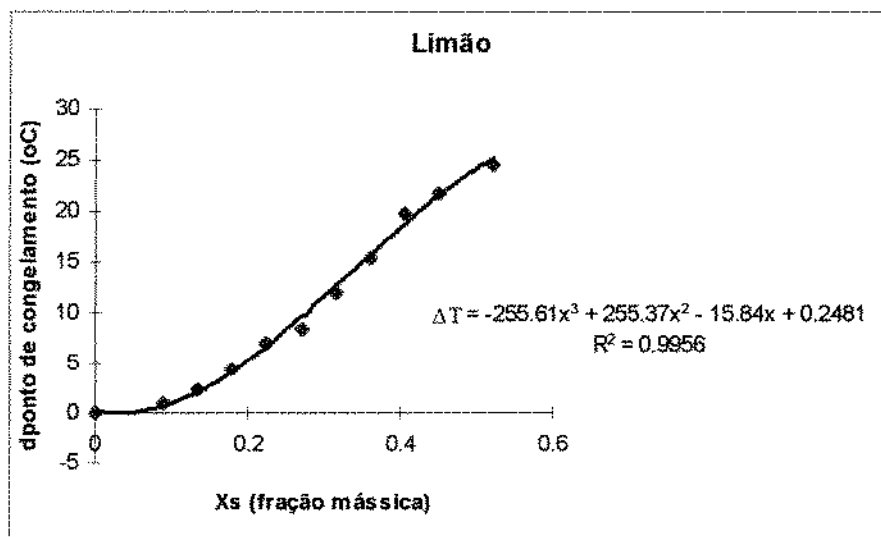


FIGURA 4.12 - Relação entre a depressão do ponto de congelamento e a fração mássica- suco de limão.

A fim de correlacionar a atividade de água em função da depressão do ponto de congelamento das amostras foram plotados os valores experimentais do $\ln a_w$ em função do ponto de congelamento correspondente. Foram obtidos assim polinômios de terceiro grau com valores de correlação maiores que 0,99 e não de segundo

grau, como é encontrado na literatura (FERRO FONTÁN & CHIRIFE, 1981a). O ajuste dos dados encontra-se nas figuras 4.13, 4.14, 4.15.

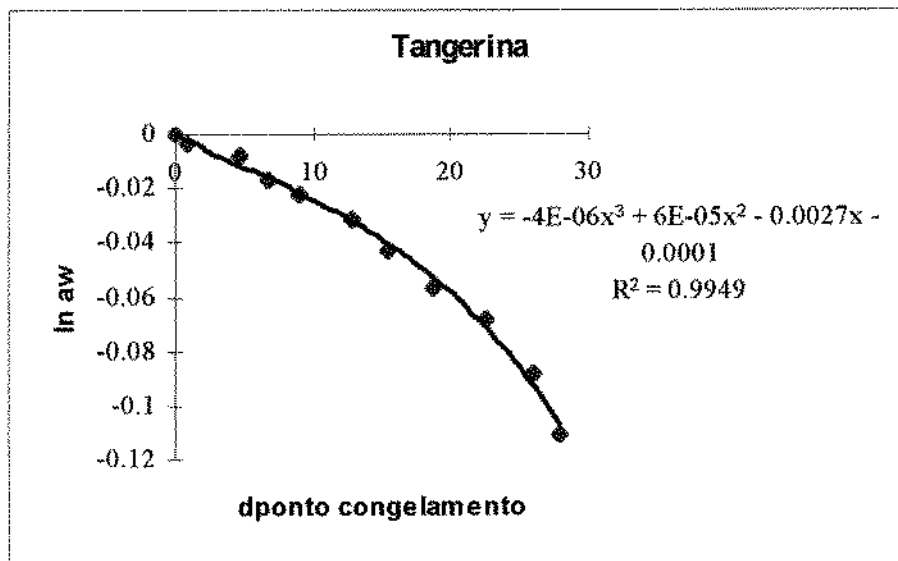


FIGURA 4.13 - Relação entre atividade de água e a depressão do ponto de congelamento - suco de tangerina.

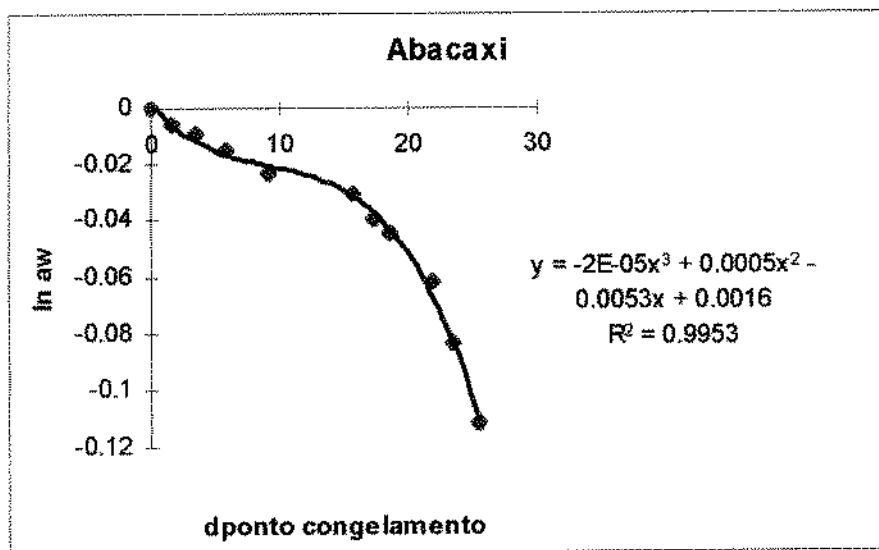


FIGURA 4.14 - Relação entre atividade de água e a depressão do ponto de congelamento - suco de abacaxi.

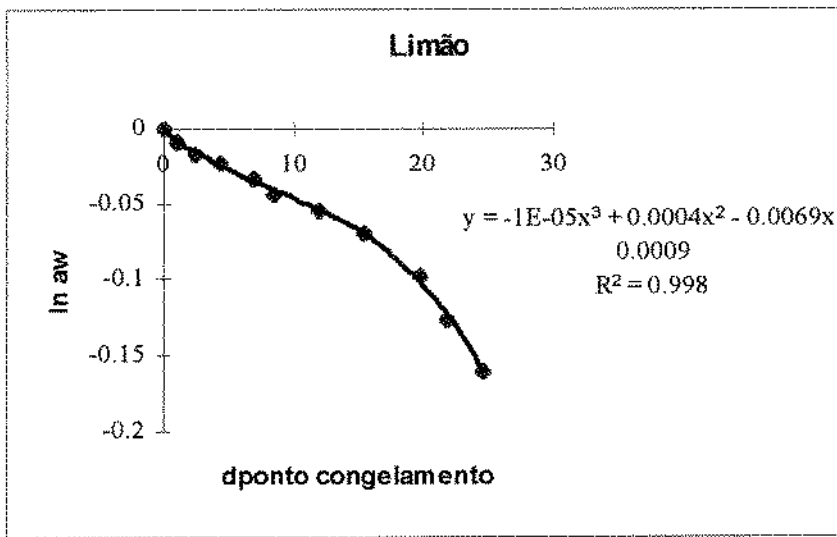


FIGURA 4.15 - Relação entre atividade de água e a depressão do ponto de congelamento - suco de limão.

Apenas para melhor visualização dos resultados construiu-se a tabela 4.10 onde pode-se observar que os coeficientes de correlação, para atividade de água e ponto de depressão foram, para os sucos estudados, bem próximos. O ajuste dos dados foi bom.

TABELA 4.10 - Valores da correlação entre atividade de água e depressão do ponto de congelamento para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.

Modelo: $\ln a_w = c_1\Delta\theta^3 + c_2\Delta\theta^2 + c_3\Delta\theta + c_4$ **(4.10)**

SUCO	c_1	c_2	c_3	c_4	r^2
Tangerina	-4.10^{-06}	6.10^{-05}	-0,0027	-0,0001	0,9949
Abacaxi	-2.10^{-05}	5.10^{-04}	-0,0053	+0,0016	0,9953
Limão	-1.10^{-05}	4.10^{-04}	-0,0069	+0,0009	0,9980

4.3 Estudo da condutividade elétrica

4.3.1 Efeito da concentração

As figuras 4.16, 4.17 e 4.18 ilustram a relação entre condutividade elétrica e °Brix a várias temperaturas (20-80°C) dos sucos de tangerina, abacaxi e limão, respectivamente. Para melhor visualização, nestas figuras foram apresentadas apenas algumas temperaturas. Pela análise das figuras pode-se observar que, para os três sucos, a condutividade elétrica aumenta com a concentração (°Brix) até aproximadamente 30°Brix e após este valor a condutividade elétrica diminui com o aumento da concentração. Os dados experimentais foram ajustados a polinômios de terceiro grau com um bom coeficiente de correlação ($r^2 > 0,98$). A razão da queda da condutividade elétrica pode estar ligada ao aumento da viscosidade do suco, dificultando assim a mobilidade dos íons que regem a condutividade elétrica (ATKINS, 1995). Por isso, decidiu-se estudar a viscosidade do suco em função do aumento da concentração. Pode-se observar ainda que a condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura. A relação entre condutividade e temperatura será discutida no próximo item.

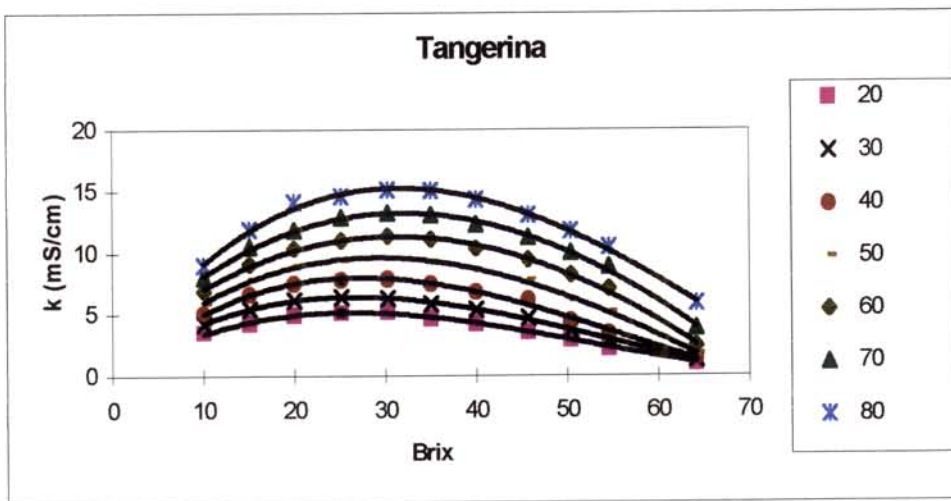


FIGURA 4.16 - Relação entre condutividade elétrica e concentração a várias temperaturas - suco de tangerina.

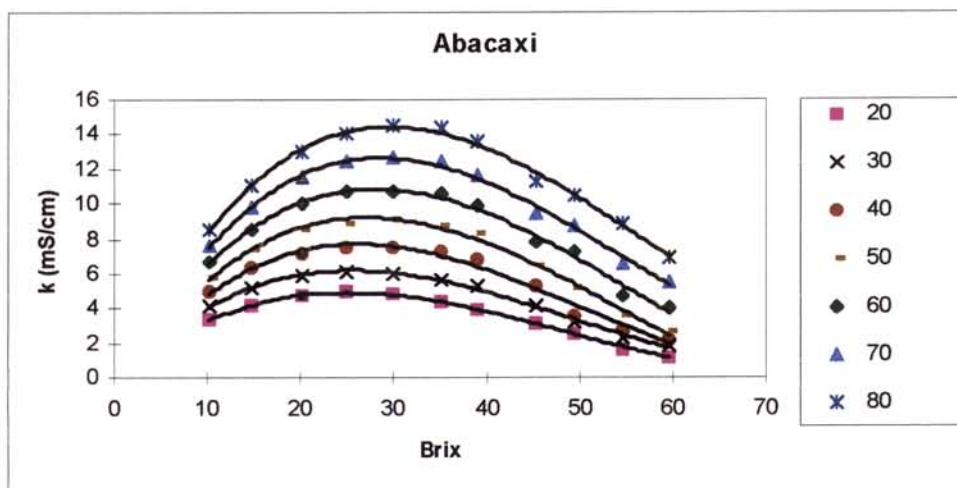


FIGURA 4.17 - Relação entre condutividade elétrica e concentração a várias temperaturas - suco de abacaxi.

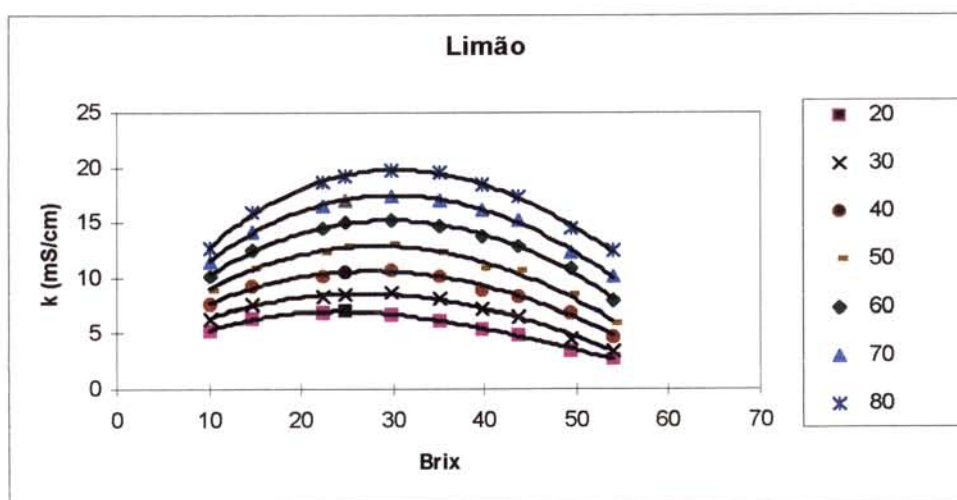


FIGURA 4.18. Relação entre condutividade elétrica e concentração a várias temperaturas - suco de limão.

4.3.2 Efeito da temperatura - Relação de ARRHENIUS

Para o estudo da condutividade elétrica em função da temperatura aplicou-se a equação de ARRHENIUS aos dados experimentais. Esta é dada por:

$$\ln k = \ln k_0 - E_a / R \cdot T \quad (4.11)$$

onde: $R = 1,987 \text{ cal/gmol} \cdot \text{K}$, E_a (kcal/gmol) e k_0 (mS/cm)

As figuras 4.19, 4.20 e 4.21 mostram que os dados dos três sucos se ajustam bem ao modelo, com exceção dos valores de 50 a 60°Brix. A tabela 4.11 mostra os valores de energia de ativação (E_a), condutividade elétrica inicial (k_0) e o coeficiente de correlação (r^2) obtido na aplicação do modelo aos sucos estudados.

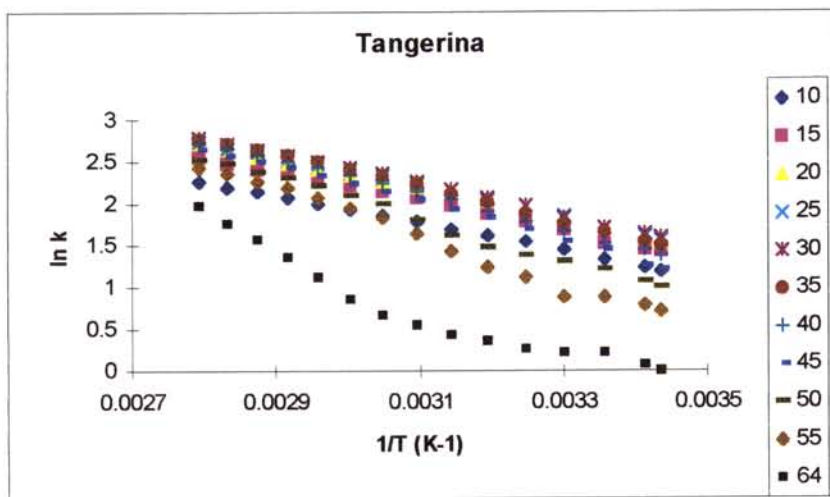


FIGURA 4.19 - Relação de Arrhenius a diferentes concentrações - suco de tangerina.

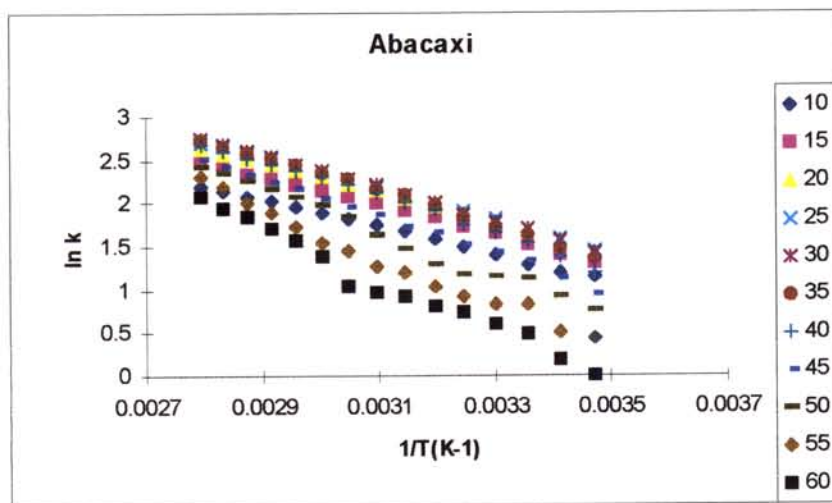


FIGURA 4.20 - Relação de Arrhenius a diferentes concentrações - suco de abacaxi.

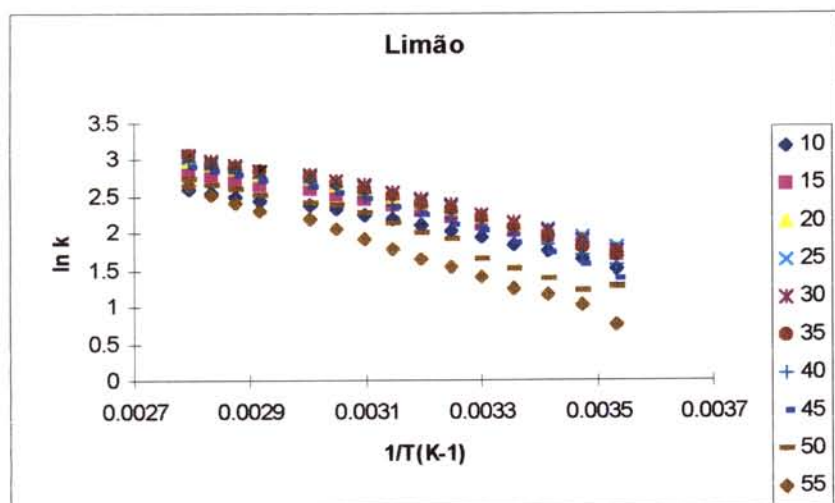


FIGURA 4.21 - Relação de Arrhenius a diferentes concentrações - suco de limão.

TABELA 4.11 - Parâmetros do Modelo de ARRHENIUS para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.

Brix	Tangerina			Abacaxi			Limão		
	k_0	Ea	r^2	k_0	Ea	r^2	k_0	Ea	r^2
10	1000,29	3,295	0,9989	786,52	3,163	0,9977	1039,32	3,069	0,9945
15	1770,43	3,494	0,9963	1337,62	3,350	0,9967	1592,09	3,216	0,9974
20	2276,48	3,569	0,9975	1903,13	3,482	0,9969	2684,08	3,471	0,9972
25	2664,21	3,638	0,9968	2632,93	3,655	0,9986	3248,08	3,572	0,9973
30	3127,24	3,727	0,9980	3340,40	3,805	0,9980	4269,70	3,742	0,9947
35	4817,44	4,031	0,9974	4670,95	4,041	0,9969	5749,16	3,961	0,9960
40	6269,00	4,252	0,9975	5939,46	4,244	0,9943	7213,33	4,167	0,9971
45	7639,46	4,444	0,9961	6026,07	4,398	0,9959	9712,17	4,406	0,9919
50	13859,7	4,952	0,9913	14082,0	5,052	0,9838	13567,3	4,77	0,9823
55	39182,8	5,750	0,9857	18084,3	5,407	0,9835	25362,4	5,34	0,9980
média		4,265			4,224			3,972	

Onde: $R = 1,987 \text{ cal/gmol.K}$;

Ea (kcal/gmol);

k_0 (mS/cm).

Pela análise da tabela 4.11 pode-se concluir que a relação entre condutividade elétrica e temperatura segue o Modelo de ARRHENIUS com energia de ativação variando de 3,0 a 6,0 kcal/gmol, conforme a concentração do suco. A energia de ativação pode ser identificada como a mínima energia cinética necessária para a reação (ATKINS, 1995). A energia de ativação aumenta com a concentração de sólidos solúveis e a energia de ativação média é praticamente a mesma para os três sucos (4 kcal/gmol). O efeito da temperatura no aumento da condutividade elétrica dos sucos estudados é mais pronunciado a maiores concentrações.

Os valores de energia de ativação para a condutividade elétrica são bastante baixos quando se comparam com valores de energia de ativação para reações químicas (10-30 kcal/gmol) ou enzimáticas (12-100kcal/gmol) (LUND, 1979), porém, é pouco menor que a energia de ativação de fluxo encontrada para a influência da temperatura na viscosidade de sucos clarificados (4,0-10,0kcal/gmol) (IBARZ et al., 1992).

Após estudo de diversos modelos matemáticos no programa STATISTICA 5.0, obteve-se uma expressão, mostrada abaixo entre a energia de ativação e a concentração, que segue a forma exponencial. Decidiu-se desprezar os valores de energia de ativação de 50 e 55°Brix, já que estes apresentavam-se com baixo valor de coeficiente de correlação.

$$E_a = E_{a_0} \cdot \exp(b_1 \cdot \text{°Brix}) \quad \text{onde } b_1 = \text{constante} \quad (4.12)$$

Os parâmetros desta equação obtidos para os 3 sucos encontram-se na tabela 4.12, sendo muito semelhantes e mostrando bons coeficientes de correlação ($r^2 > 0,96$). Os valores de energia de ativação inicial correspondem a energias para Brix = 0°, ou seja, energia de ativação da água. Estes valores se aproximam muito do apresentado por VAN WAZER et al. (1963), que corresponde a 3,30 kcal/gmol para água a 60°C. As figuras 4.22, 4.23 e 4.24 mostram os dados experimentais e o modelo matemático de ajuste (eq. 4.12) para os sucos de tangerina, abacaxi e limão, respectivamente.



TABELA 4.12 - Parâmetros de correlação entre energia de ativação e concentração dos sucos de tangerina, abacaxi e limão.

SUCO	E_{a_0} (kcal/gmol)	b_1	r^2
Tangerina	2,938	0,0082	0,9635
Abacaxi	2,783	0,0095	0,9950
Limão	2,632	0,0102	0,9997

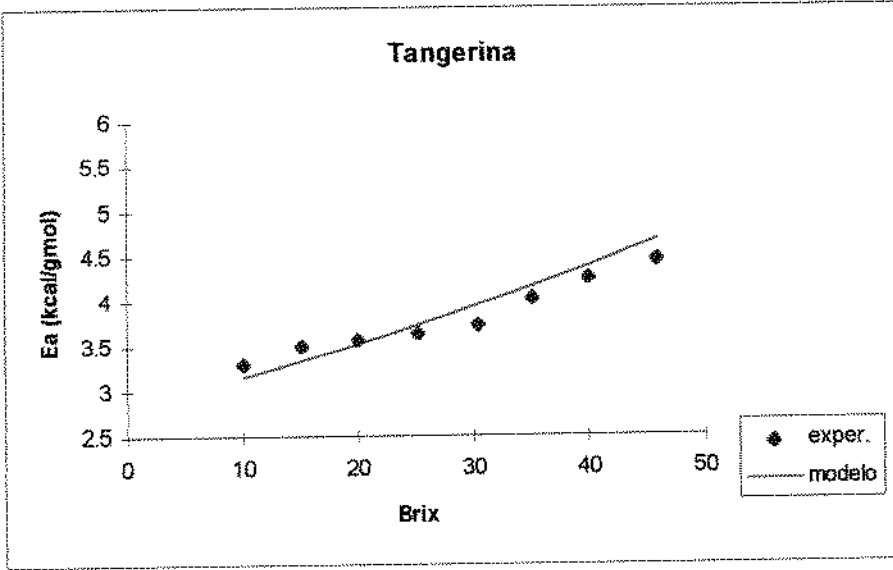


FIGURA 4.22 - Relação entre energia de ativação e concentração - suco de tangerina.

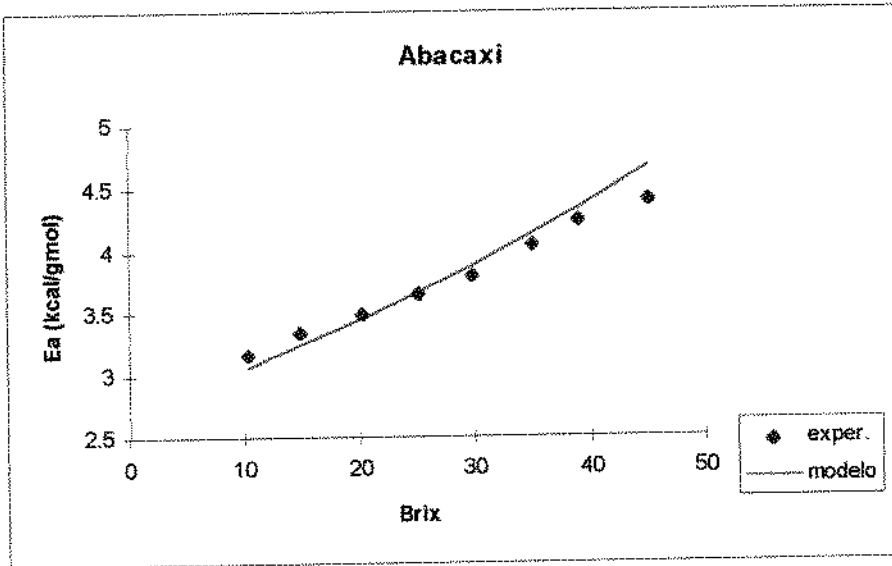


FIGURA 4.23 - Relação entre energia de ativação e concentração - suco de abacaxi.

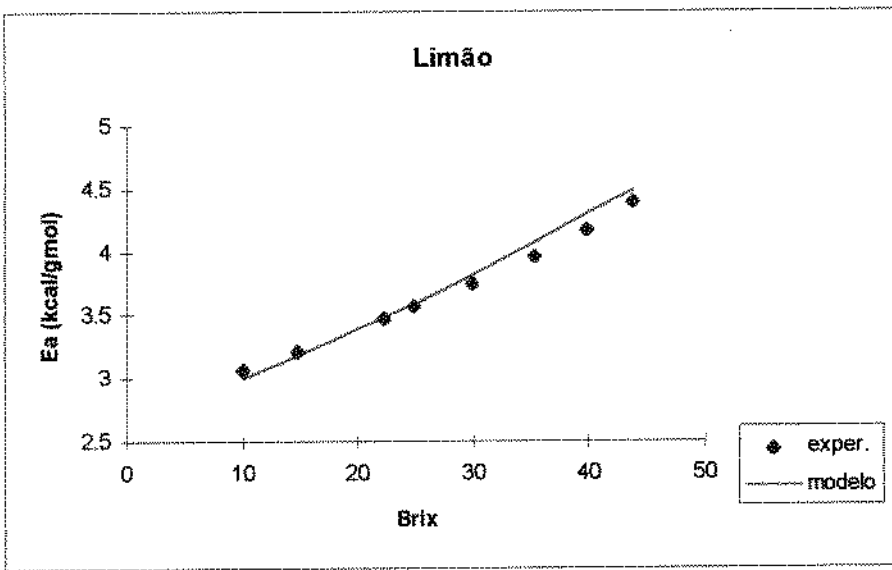


FIGURA 4.24 - Relação entre energia de ativação e concentração - suco de limão.

4.3.3 Efeito combinado da concentração e da temperatura

Através do programa STATISTICA 5.0 e após estudo de diversos modelos matemáticos, correlacionou-se a condutividade em função do Brix e da temperatura. A equação de melhor coeficiente de correlação tem a seguinte forma:

$$k = b_2 \cdot \text{Brix}^{b_3} \cdot \exp(-Ea/RT), \quad \text{onde } b_2 \text{ e } b_3 = \text{constantes} \quad (4.13)$$

Substituindo a equação (4.12) na equação (4.13) temos:

$$k = b_2 \cdot \text{Brix}^{b_3} \cdot \exp(-Ea_0 \cdot \exp(b_1 \cdot \text{Brix}))/RT) \quad (4.14)$$

Os resultados deste modelo, obtidos para os sucos estudados, estão na tabela 4.13 e figuras 4.25, 4.26 e 4.27, respectivamente para os sucos de tangerina, abacaxi e limão. Observou-se que os valores do coeficiente de correlação apresentaram-se maiores que 0,97, mostrando um bom ajuste quando se fala em equação de 3 parâmetros.

Suco de Tangerina

$$k = (44.23032) \cdot \text{Brix}^{\wedge}(1.314059) \cdot \exp(-1520.95004 \cdot \exp(0.008165669 \cdot \text{Brix}) / T)$$

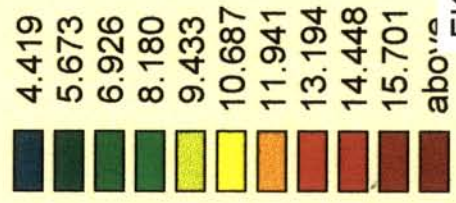
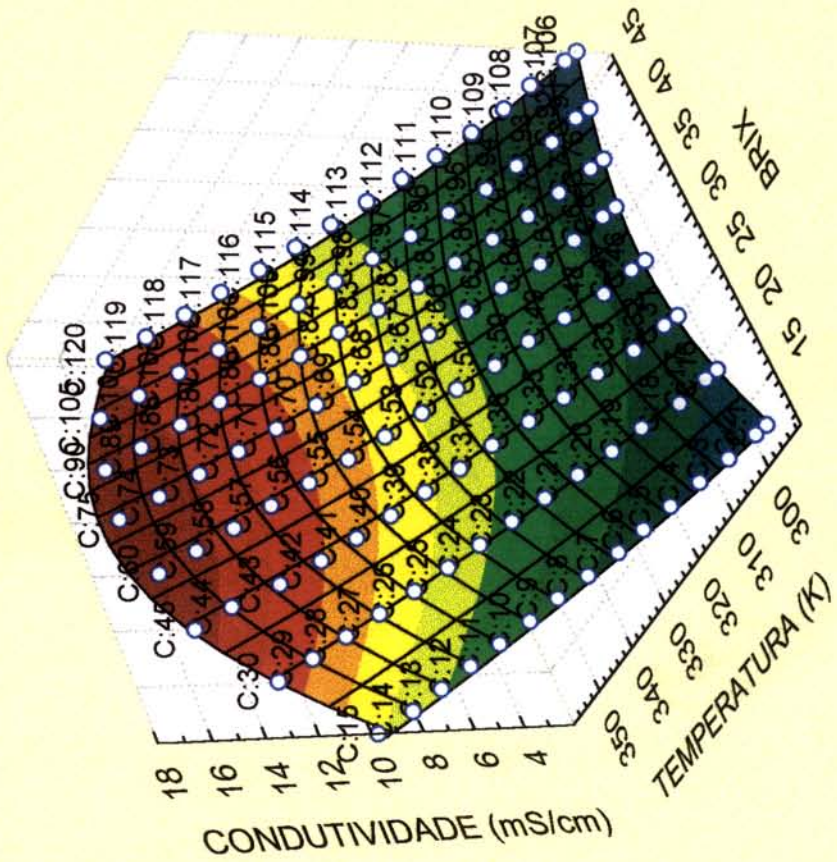


FIGURA 4.25 - Ajuste dos dados de condutividade elétrica, Brix e temperatura-suco de tangerina

Suco de Abacaxi

$$k = (25.677625) \cdot \text{Brix}^{(1.4493324)} \cdot \exp(-1450.56384 \cdot \exp(0.00955833 \cdot \text{Brix}) / T)$$

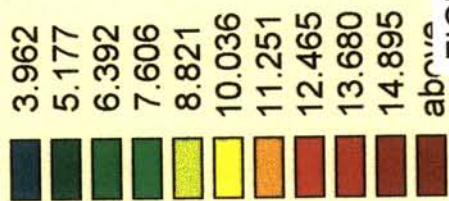
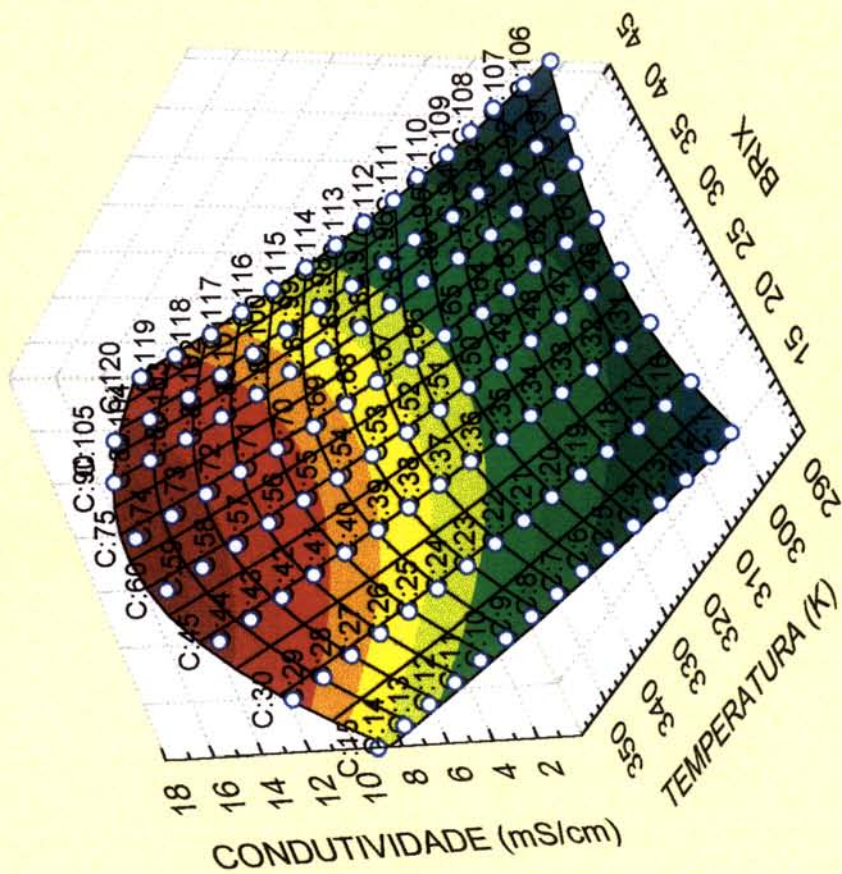


FIGURA 4.26 - Ajuste dos dados de condutividade elétrica, Brix e temperatura-suco de abacaxi

Suco de Limão

$$k = (29.566685) \cdot \text{Brix}^{(1.476278)} \cdot \exp(-1392.30963 \cdot \exp(0.01022982 \cdot \text{Brix}) / T)$$

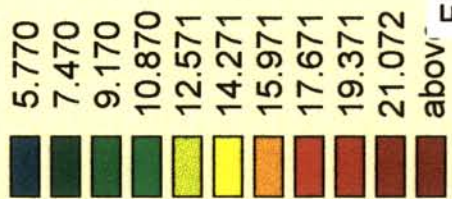
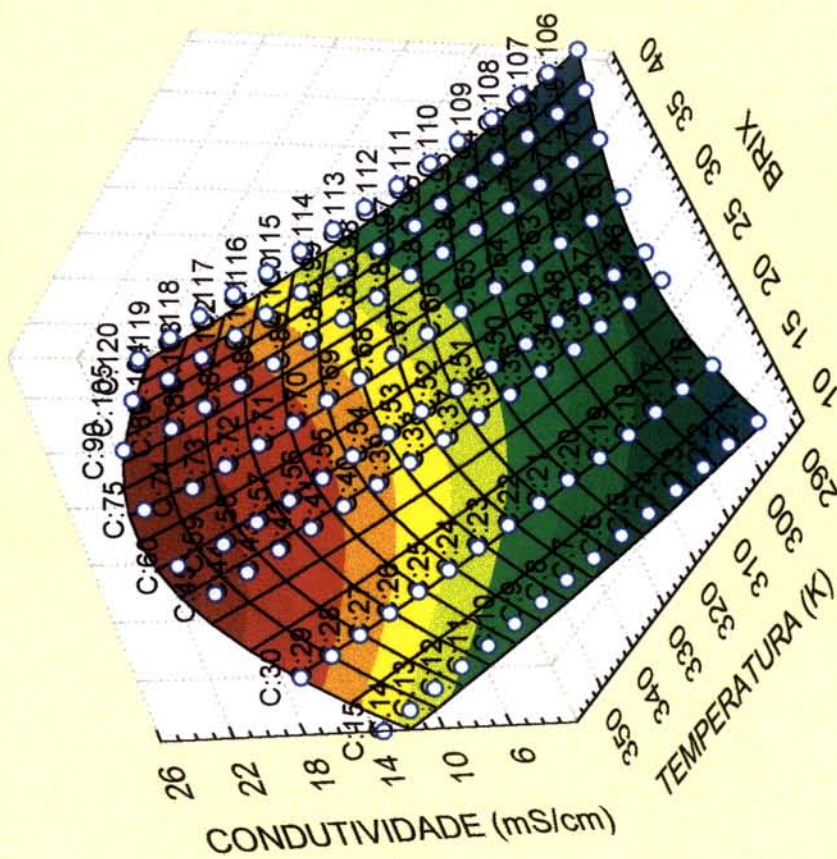


FIGURA 4.27 - Ajuste dos dados de condutividade elétrica, Brix e temperatura-suco de limão

TABELA 4.13 - Ajuste dos dados de condutividade elétrica, Brix e temperatura dos sucos de tangerina, abacaxi e limão.

Modelo: $k = b_2 \cdot \text{Brix}^{b_3} \cdot \exp(-Ea_0 \cdot \exp(b_1 \cdot \text{Brix})) / RT$

SUCO	b_2	b_3	r^2
Tangerina	44,23032	1,314059	0,99192
Abacaxi	25,67763	1,449332	0,99031
Limão	29,56669	1,476278	0,96638

Os resultados mostraram que o suco de abacaxi apresenta os menores valores de condutividade elétrica entre os sucos e que o suco de limão apresenta os maiores valores de condutividade elétrica. No caso do aquecimento ôhmico destes sucos seria muito mais fácil aquecer o suco de limão que o suco de abacaxi já que a taxa de transferência de calor neste caso é proporcional à condutividade elétrica do produto.

4.3.4 Efeito da viscosidade na condutividade elétrica

Com o viscosímetro rotacional RHEOTEST obtiveram-se as tensões de cisalhamento (τ) a várias taxas de deformação ($\dot{\gamma}$) para os sucos de tangerina, abacaxi e limão a 25°C. Ajustando através de uma macro do Excel 6.0, os dados experimentais ao Modelo lei da potência ($\tau = \kappa \cdot \dot{\gamma}^n$), onde κ = índice de consistência e n o índice de comportamento, pode-se obter a viscosidade aparente (η_a) através da equação $\eta_a = \tau / \dot{\gamma} = \kappa \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$

As figuras 4.28 e 4.29 mostram os reogramas do suco de tangerina para os sucos de 55 a 40 °Brix e para os sucos de 35 a 10 °Brix, respectivamente. As figuras 4.30 e 4.31 mostram os reogramas do suco de abacaxi para os sucos de 55 a 40 °Brix e para os sucos 35 a 10 °Brix, respectivamente. Finalmente, as figuras 4.32 e

4.33 mostram os reogramas do suco de limão para os sucos de 55 a 40 °Brix e para os sucos 35 a 10 °Brix, respectivamente.

A tabela 4.14 mostra os resultados de κ e n para os sucos estudados nas diferentes concentrações.

TABELA 4.14 - Valores de κ e n , a diversas concentrações, para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.

BRIX	Tangerina			Abacaxi			Limão		
	κ	n	r^2	κ	n	r^2	κ	n	r^2
10	0,0073	0,9074	0,9978	0,0476	0,6604	0,9987	0,0078	0,8765	0,9998
15	0,015	0,8242	0,9970	0,0441	0,6979	0,9920	0,0079	0,9099	1,0000
20	0,0159	0,854	0,9998	0,0627	0,6759	0,9934	0,0104	0,901	0,9999
25	0,0255	0,8188	0,9995	0,1309	0,6308	0,9828	0,0213	0,8397	0,9999
30	0,0411	0,7996	0,9973	0,2033	0,6216	0,9978	0,0358	0,8095	0,9996
35	0,0780	0,7477	0,9978	0,3578	0,6064	0,9979	0,0365	0,8584	0,9992
40	0,1475	0,7164	0,9996	0,8673	0,5400	0,9979	0,0821	0,7961	0,9995
45	0,2643	0,6849	0,9987	1,802	0,4835	0,9985	0,1248	0,7829	0,9992
50	0,4725	0,6646	0,9989	3,2386	0,4676	0,9993	0,2575	0,7696	0,9991
55	0,9097	0,6503	0,9997	6,0476	0,4201	0,9932	0,5098	0,7454	0,9992

Os resultados da viscosidade aparente, obtidos para os três sucos, a um dado gradiente de velocidade ($145,8 \text{ s}^{-1}$), fixado para todas as concentrações, encontram-se na tabela 4.15.

Tangerina concentrado, 55, 50, 45 e 40 Brix

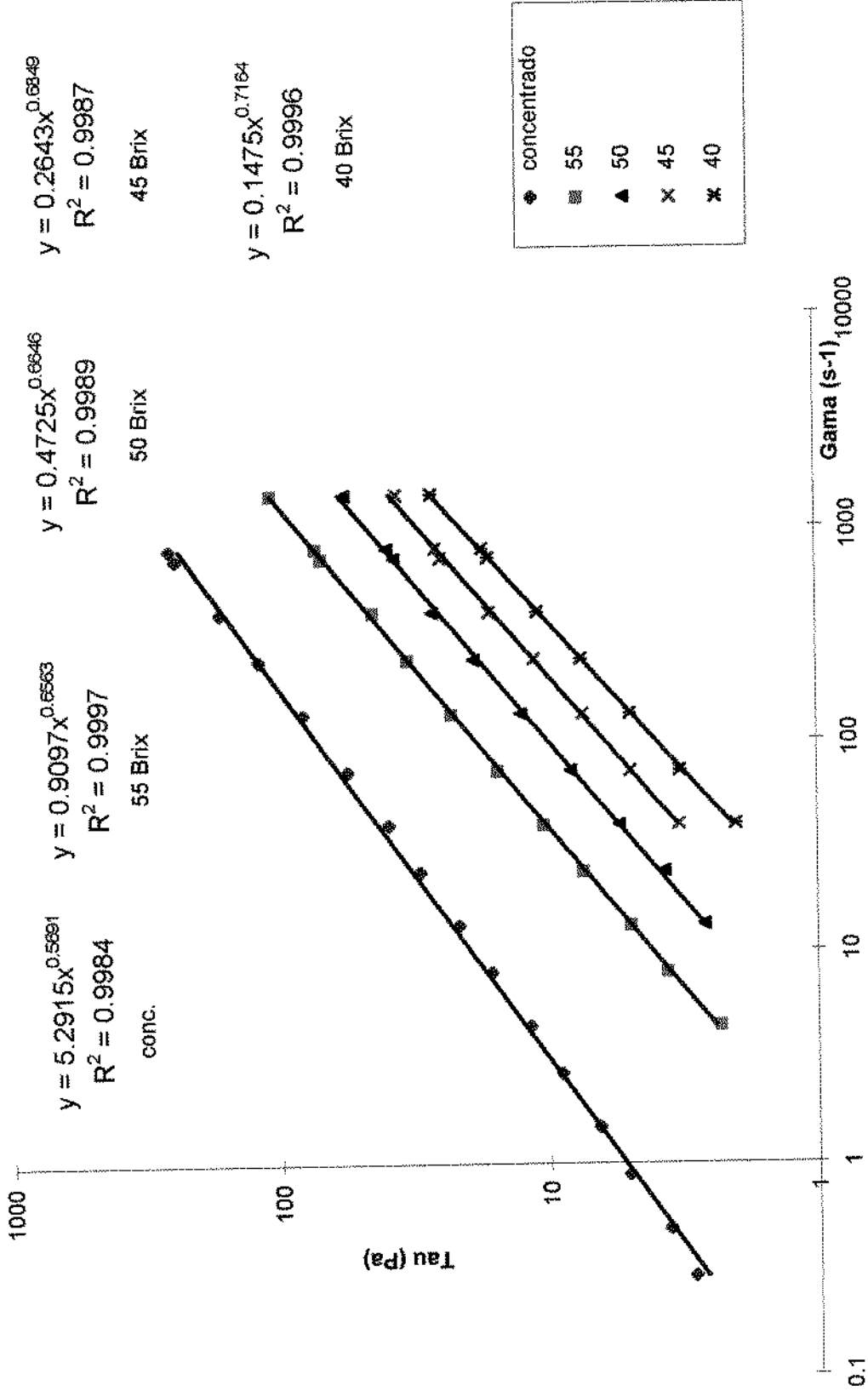


Figura 4.28 - Reogramas do suco de tangerina concentrado, 55, 50, 45 e 40 Brix.

Tangerina 35, 30, 25, 20, 15 e 10 Brix

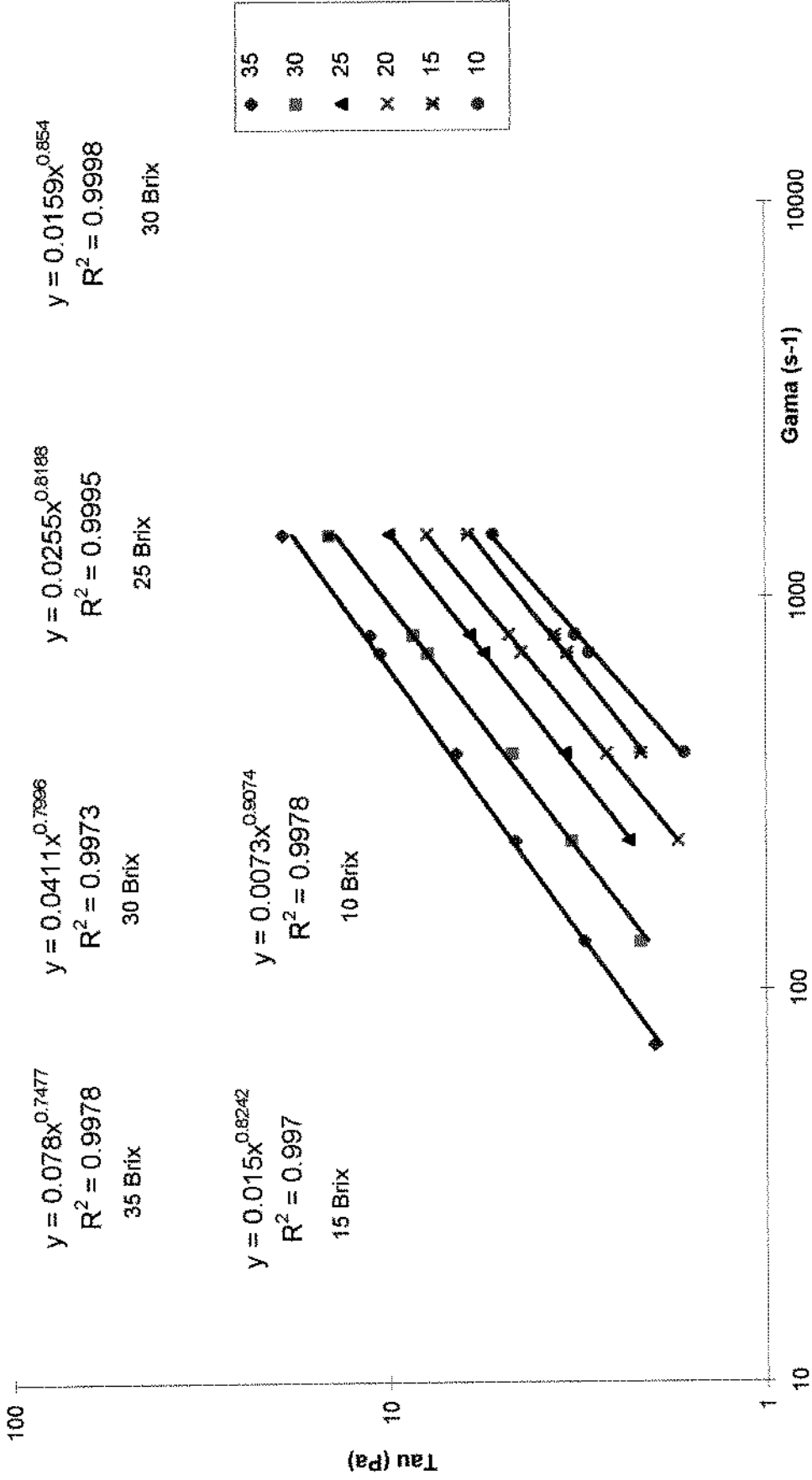


Figura 4.29 - Reogramas do suco de tangerina nas concentrações de 35, 30, 25, 20, 15 e 10 Brix.

Abacaxi concentrado, 55, 50, 45 e 40 Brix

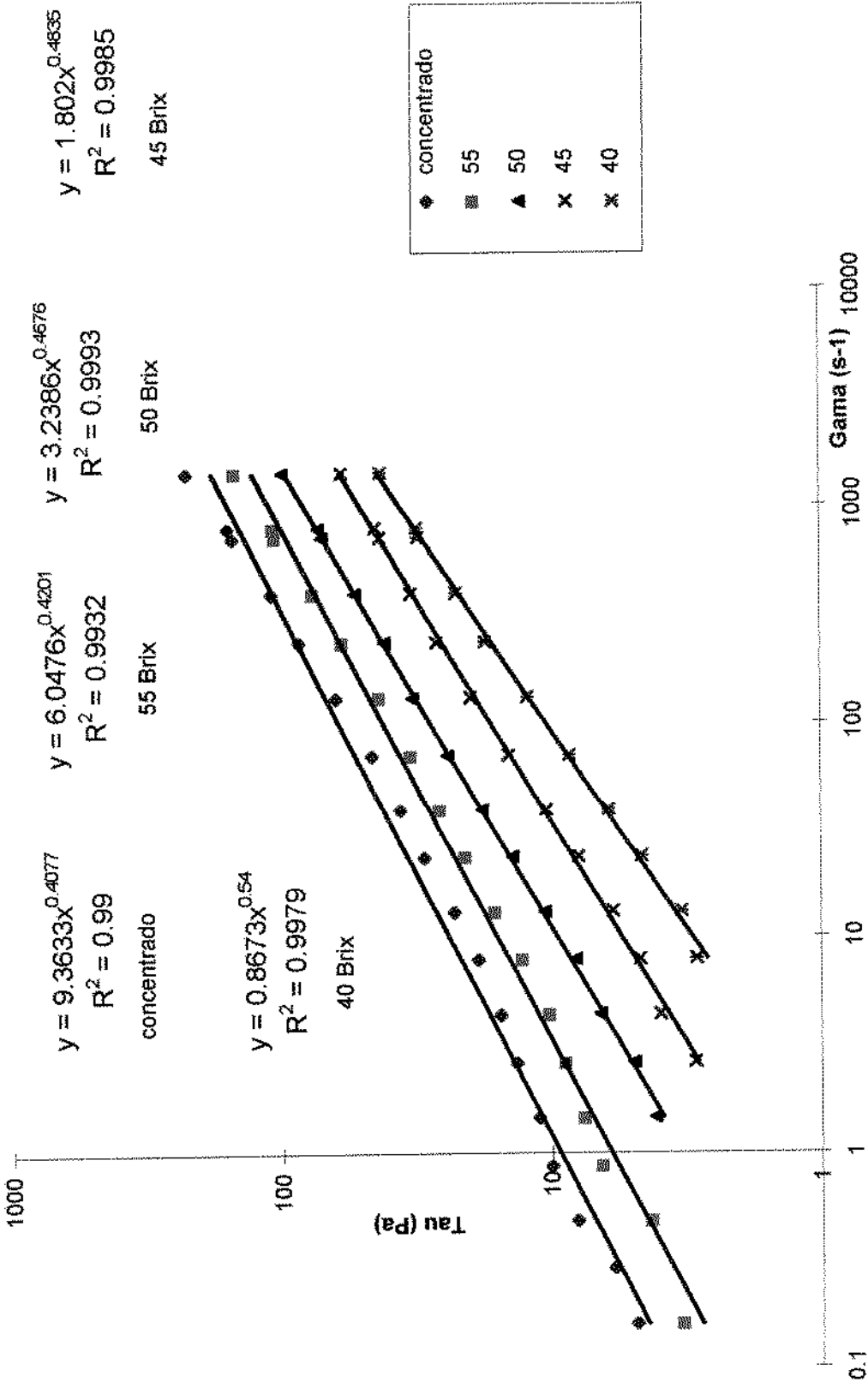


Figura 4.30 - Reogramas do suco de abacaxi concentrado, 55, 50, 45 e 40 Brix.

Abacaxi 35, 30, 25, 20, 15 e 10 Brix

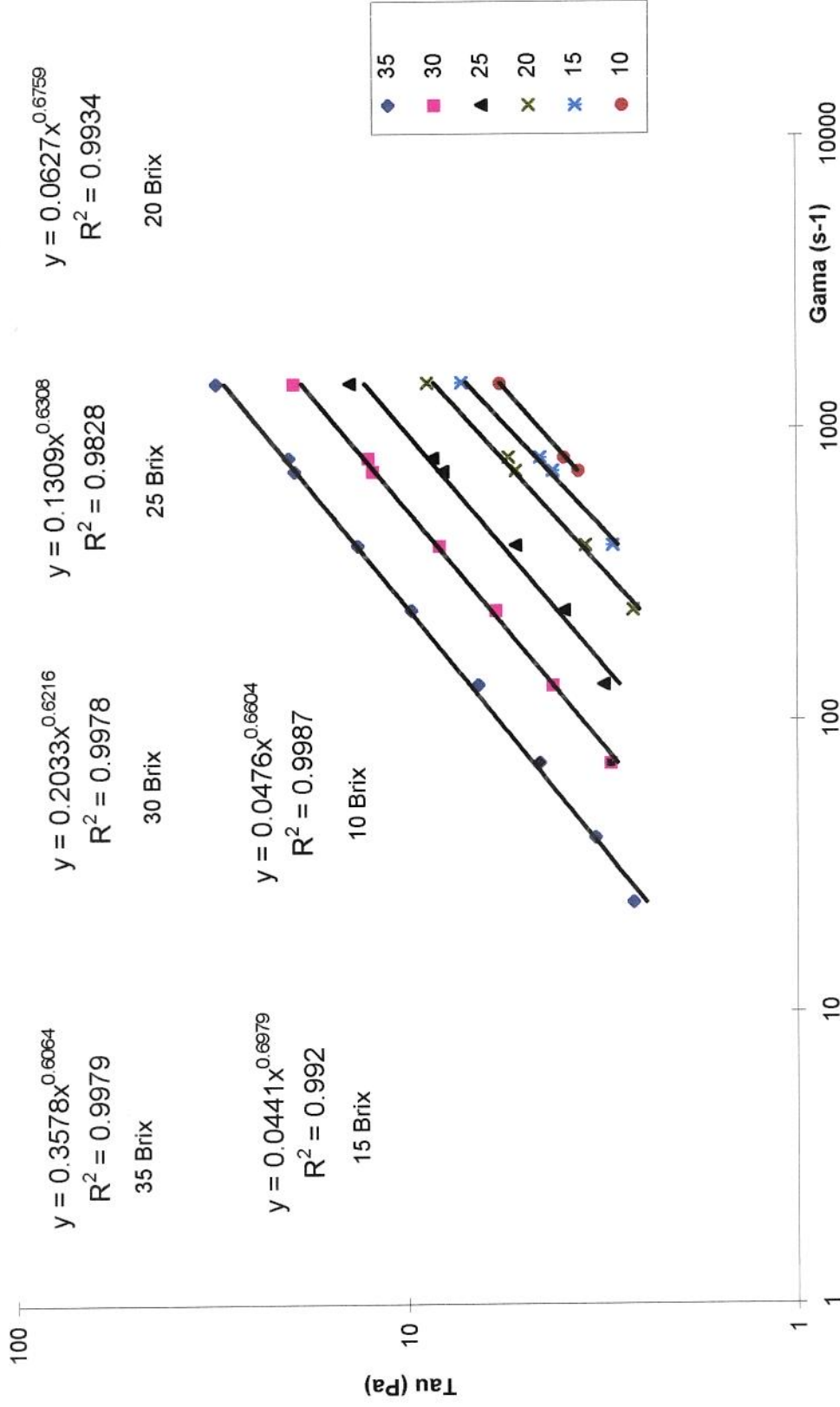


Figura 4.31 - Reogramas do suco de abacaxi nas concentrações de 35, 30, 25, 20, 15 e 10 Brix.

Limão 55, 50, 45 e 40 Brix

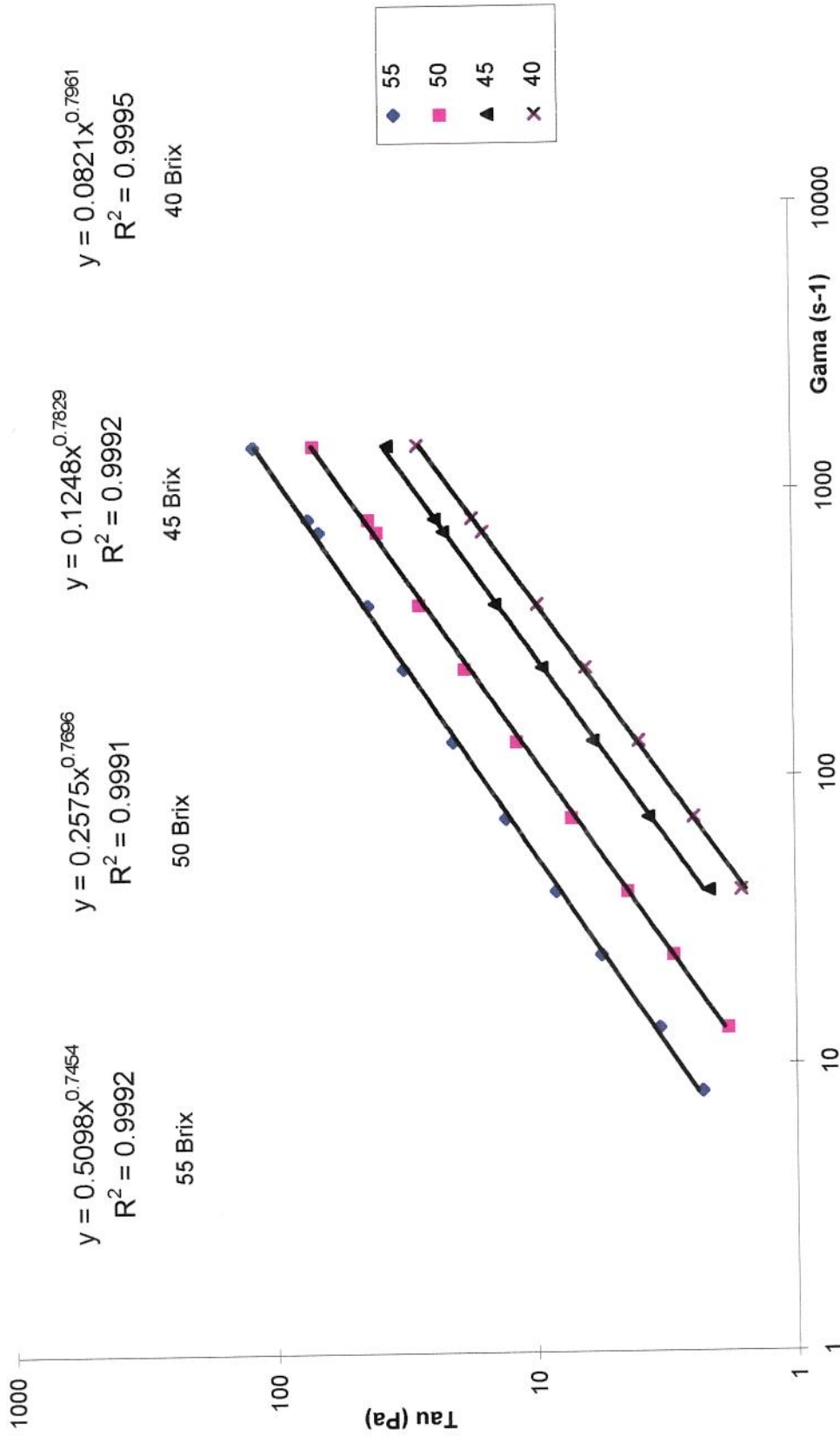


Figura 4.32 - Reogramas do suco de limão nas concentrações de 55, 50, 45 e 40 Brix.

Limão 35, 30, 25, 20, 15 e 10 Brix

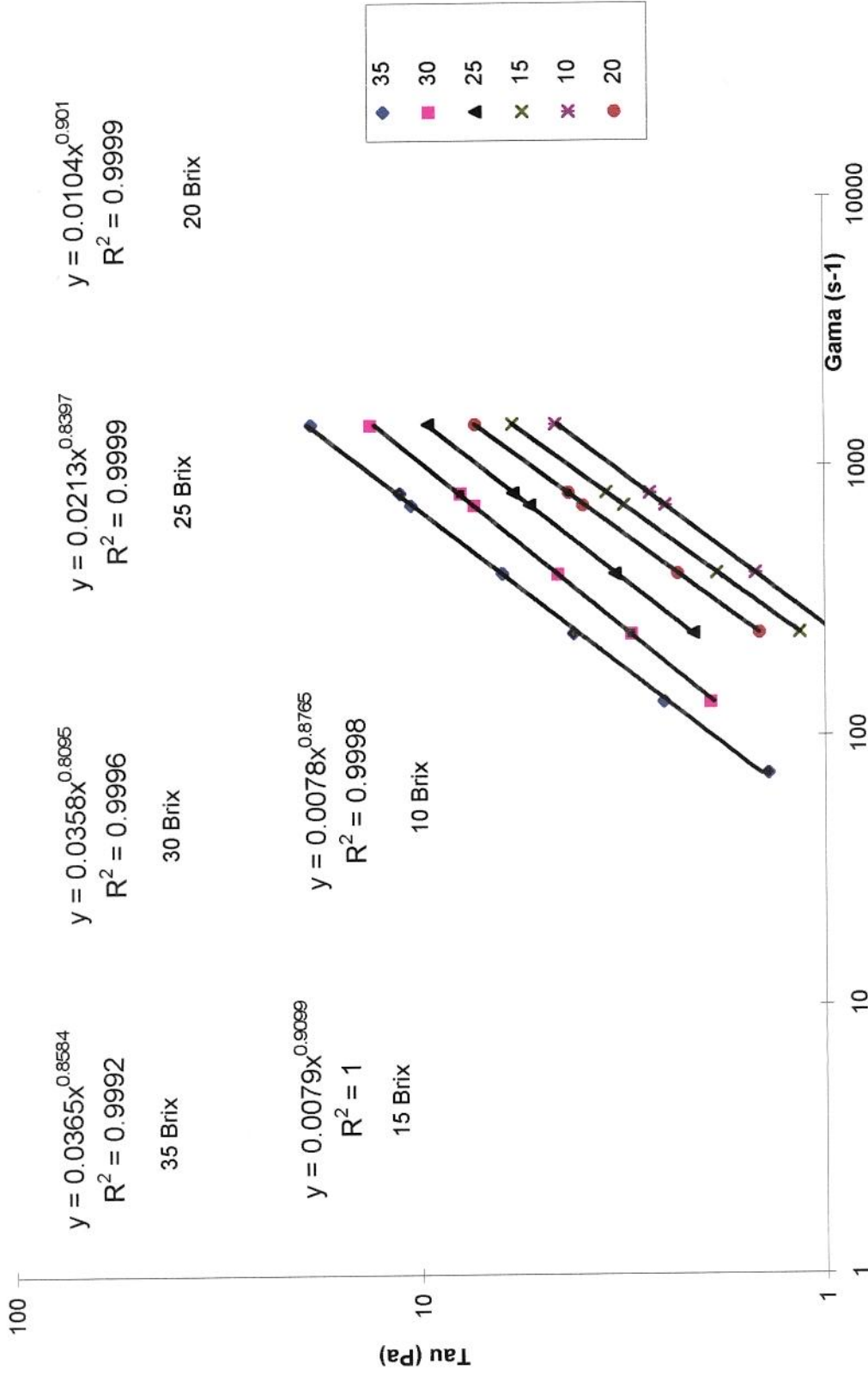


Figura 4.33 - Reogramas do suco de limão nas concentrações de 35, 30, 25, 20, 15 e 10 Brix.

TABELA 4.15 - Valores de viscosidade aparente a $\dot{\gamma} = 145,8 \text{ s}^{-1}$ a diversas concentrações para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.

BRIX	Viscosidade aparente (10^{-3} Pa.s)		
	Tangerina	Abacaxi	Limão
10	4,0	5,101	3,456
15	4,715	5,044	4,364
20	6,08	7,438	5,419
25	7,774	11,551	7,414
30	10,989	16,892	10,216
35	14,827	26,911	14,368
40	22,827	42,245	21,452
45	33,261	60,704	29,896
50	52,047	98,366	56,524
55	94,905	134,899	95,453

As figuras 4.34, 4.35 e 4.36 mostram os resultados experimentais de viscosidade aparente em função do °Brix para os sucos de tangerina, abacaxi e limão, respectivamente.

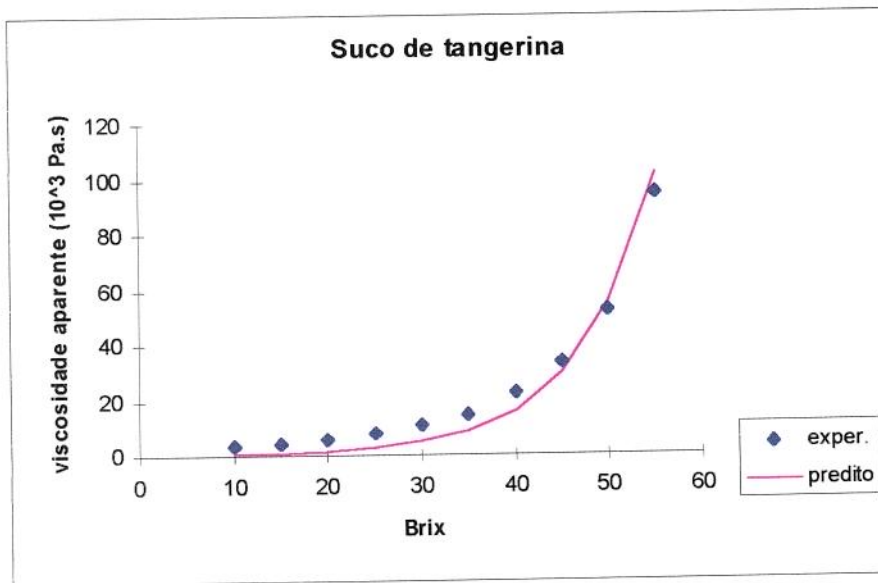


FIGURA 4.34 - Relação entre viscosidade aparente e concentração (°Brix) - suco de tangerina.

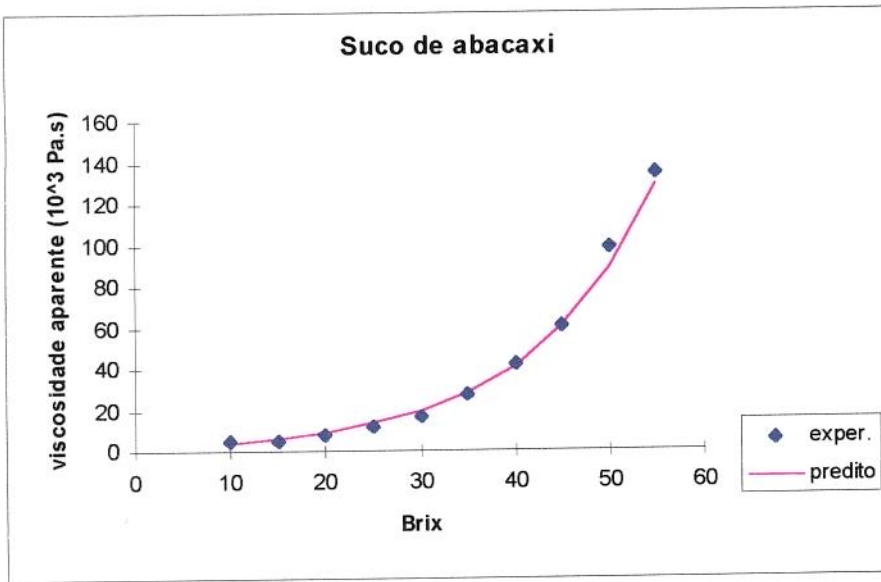


FIGURA 4.35 - Relação entre viscosidade aparente e concentração (°Brix) - suco de abacaxi.

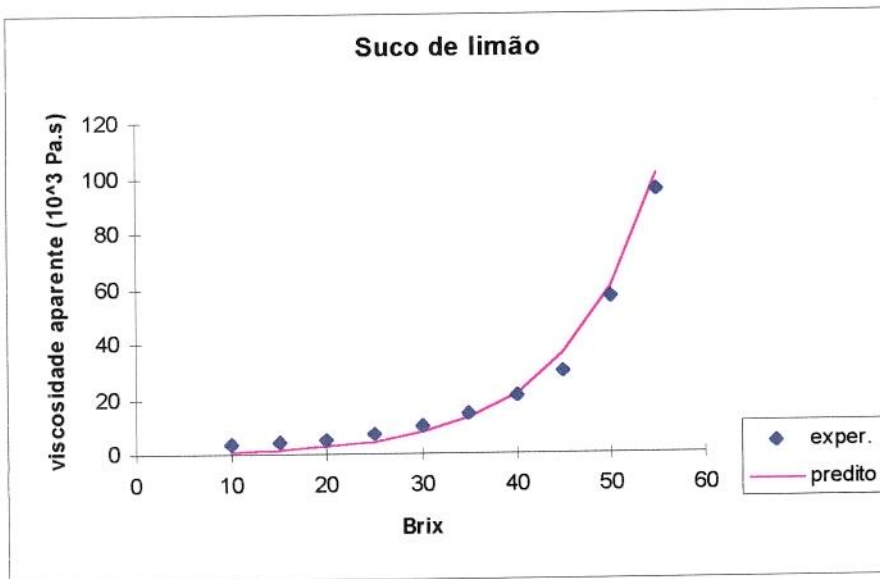


FIGURA 4.36 - Relação entre viscosidade aparente e concentração (°Brix) - suco de limão.

Através do programa STATISTICA 5.0 correlacionou-se a viscosidade em função do Brix dos sucos. Os dados experimentais mostraram que a viscosidade aumenta exponencialmente com o Brix, seguindo a seguinte equação:

$$\eta_a = b_4 \cdot \exp(b_5 \cdot \text{Brix}), \quad \text{onde } b_4 \text{ e } b_5 = \text{constantes} \quad (4.15)$$

Observou-se também que a viscosidade do suco de abacaxi aumenta mais rapidamente com a concentração que as viscosidades dos sucos de tangerina e limão; isto se deve a grande quantidade de fibras presentes no suco de abacaxi. Os dados concordam com o trabalho desenvolvido por IBARZ et al. (1992). Os valores das constantes e o coeficiente de correlação das equações da viscosidade, para os sucos estudados, encontram-se na tabela 4.16

TABELA 4.16 - Ajuste dos dados de viscosidade em função do Brix para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.

Modelo $\eta_a = b_4 \cdot \exp(b_5 \cdot \text{Brix})$

SUCO	b₄	b₅	r²
Tangerina	0,000126	0,121661	0,9972
Abacaxi	0,002035	0,07657	0,9968
Limão	0,000365	0,10278	0,9944

Também através do programa STATISTICA 5.0, e reescrevendo a equação 4.15 da seguinte forma:

$$\text{Brix} = (\ln \eta_a - \ln b_4) / b_5 \quad \text{onde } b_4 \text{ e } b_5 = \text{constantes}$$

foi possível correlacionar os valores de condutividade elétrica e de viscosidade, substituindo esta equação na equação 4.16 (modelo matemático de melhor ajuste).

O modelo tem a seguinte forma:

$$k = b_6 \cdot ((\ln \eta_a - \ln b_4) / b_5)^{b_7} \cdot \eta_a^{b_8}, \quad \text{onde } b_6 \text{ a } b_8 = \text{constantes} \quad (4.16)$$

Os valores das constantes e o coeficiente de correlação das equações da condutividade em função da viscosidade, para os sucos estudados, encontram-se na tabela 4.17. A figura 4.37 mostra para o suco de tangerina a grande influência da viscosidade na diminuição da condutividade elétrica, a partir da concentração de aproximadamente 30°Brix. As figuras 4.38, 4.39 e 4.40 mostram os dados experimentais e o modelo matemático de ajuste (eq. 4.16) para os sucos de tangerina, abacaxi e limão, respectivamente.

TABELA 4.17 - Ajuste dos dados de condutividade em função do viscosidade para os sucos de tangerina, abacaxi e limão.

Modelo $k = b_6 \cdot ((\ln \eta_a - \ln b_4)^{b_7} / b_5) \cdot \eta_a^{b_8}$

SUCO	b_6	b_7	b_8	r^2
Tangerina	0,001079	1,448114	-0,929082	0,99386
Abacaxi	0,000095	1,859039	-1,007352	0,95131
Limão	0,009467	1,000473	-0,782737	0,99611

Pela análise da tabela 4.17 e das figuras 4.38 a 4.40, observou-se que a correlação entre condutividade elétrica e viscosidade aparente dos sucos apresenta bons valores, sendo estes maiores que 0,95 (r^2).

Analisando melhor o modelo sugerido para esta correlação, pôde-se observar que a condutividade é proporcional a praticamente o inverso da viscosidade aparente. Estes resultados concordam com ATKINS (1995) e explicam a queda da condutividade, conforme se aumenta a concentração da amostra. A viscosidade aumenta exponencialmente com o Brix e portanto esta propriedade influencia muito mais na condutividade elétrica que a própria concentração. Assim que se chega a uma concentração que neste caso foi de 30-35°Brix, a condutividade diminui pelo aumento da viscosidade dificultando a mobilidade dos íons que regem a condutividade elétrica.

Suco de Tangerina

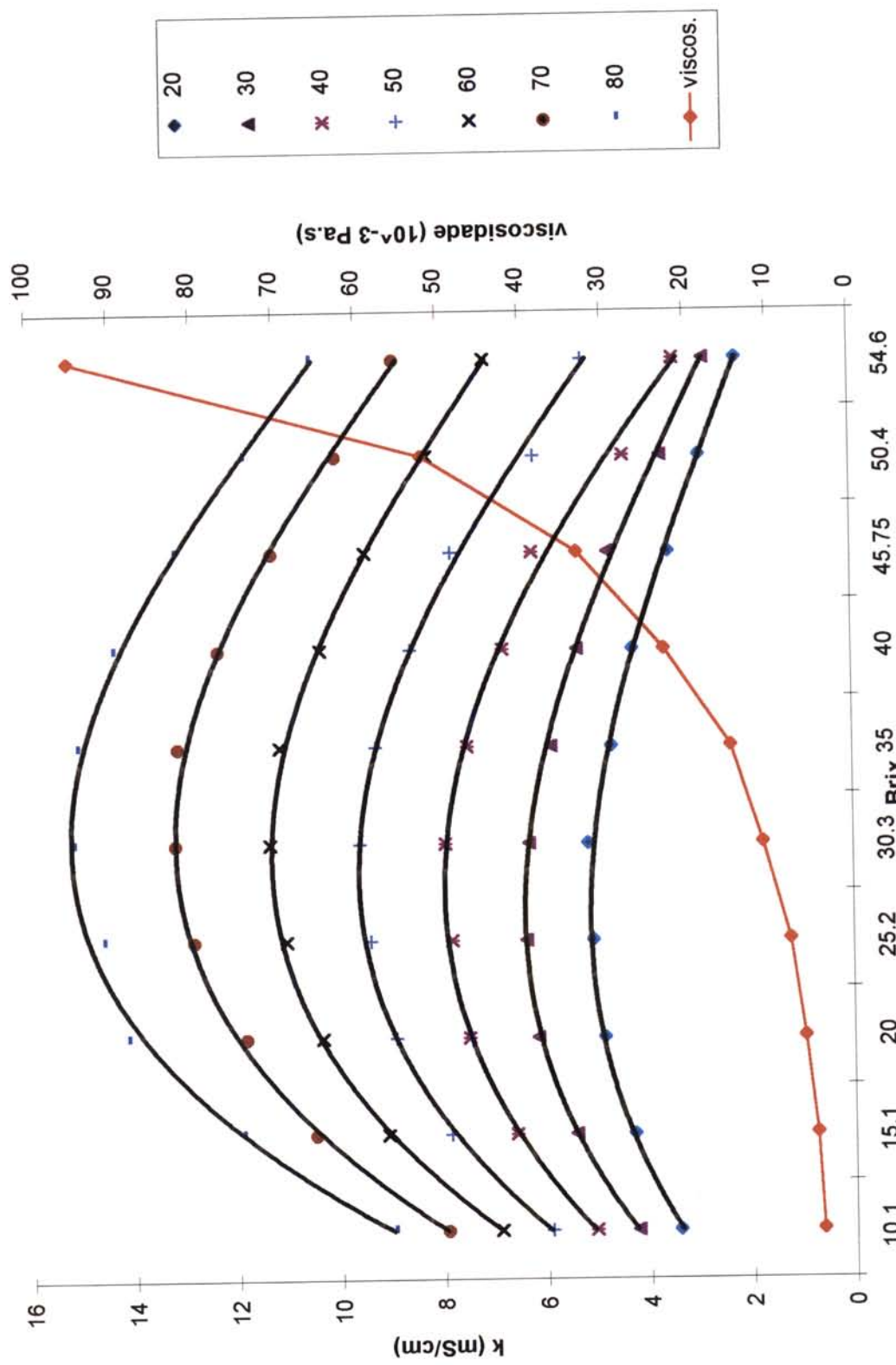


FIGURA 4.37 - Relação entre condutividade elétrica e viscosidade, com a concentração - suco de tangerina

Suco de Tangerina

$$k=(0.0010789)*(\log_2(\text{visc})+8.9792)/0.121661)^{(1.448114)*\text{visc}^{(-0.929082)}}$$

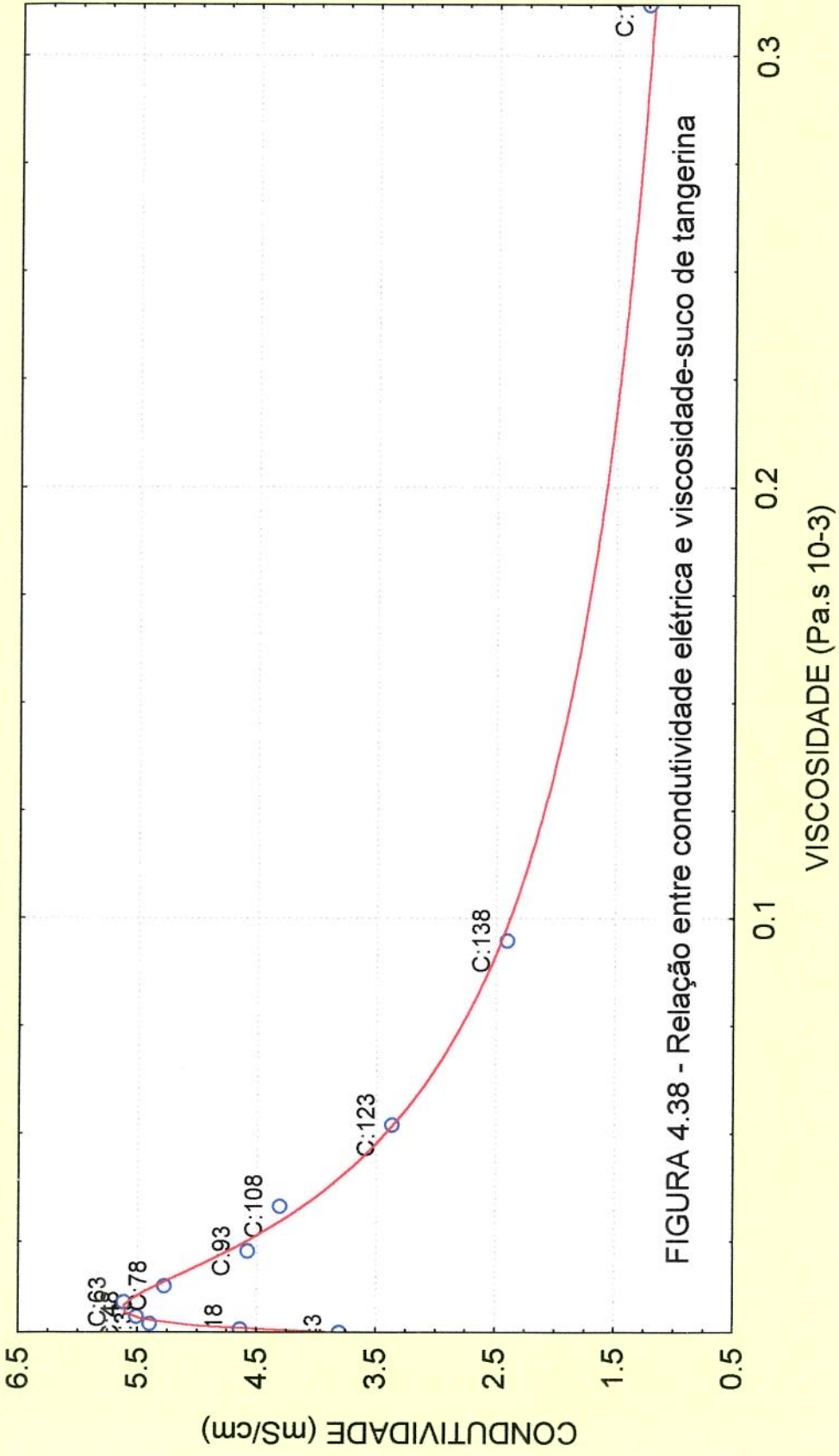


FIGURA 4.38 - Relação entre condutividade elétrica e viscosidade-suco de tangerina

Suco de abacaxi

$$k=(0.0000953)*(\log_2(\text{visc})+6.1973)/0.07657^{(1.8590386)*\text{visc}^{(-1.007352)}}$$

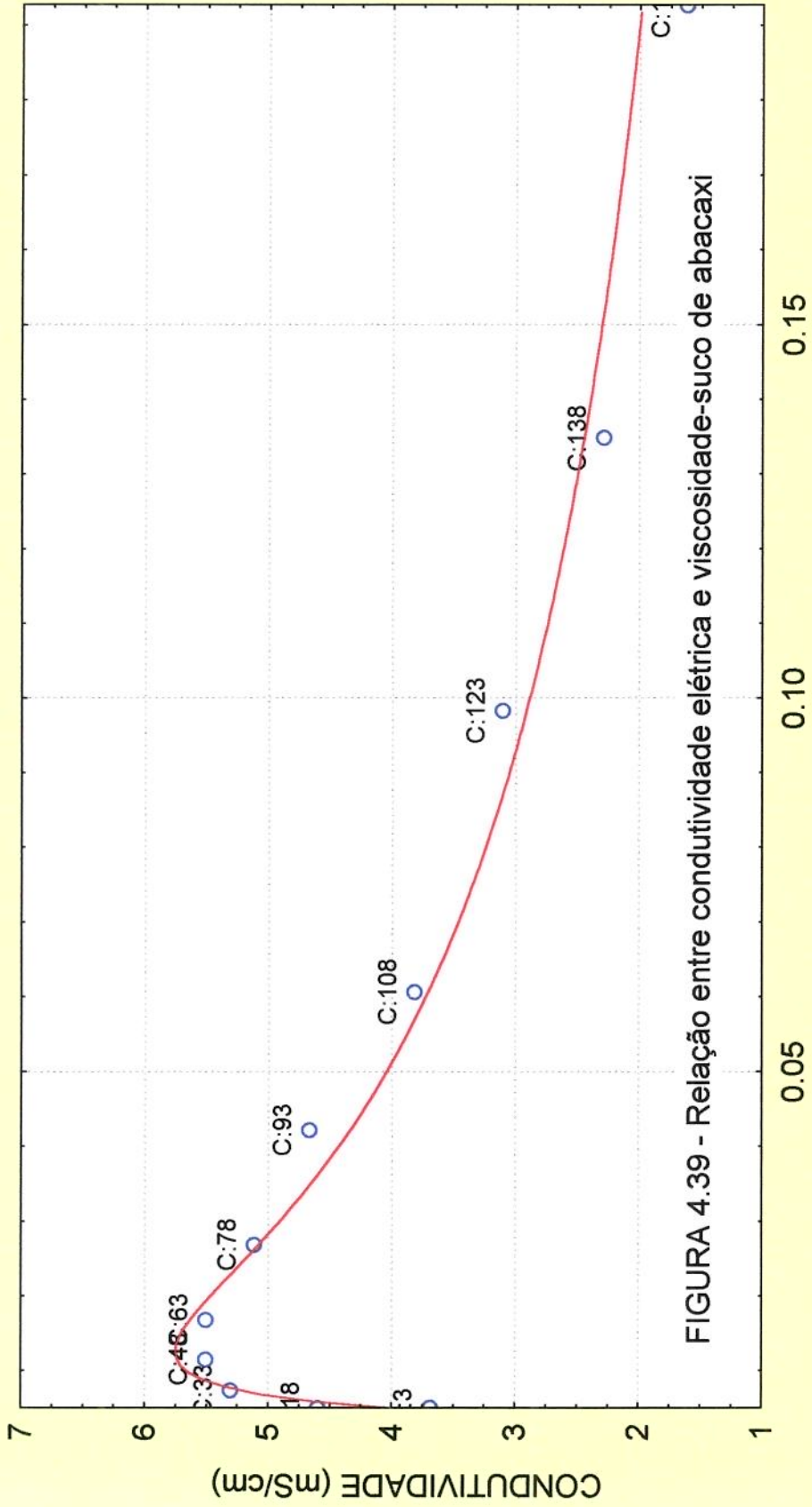


FIGURA 4.39 - Relação entre condutividade elétrica e viscosidade-suco de abacaxi

Suco de Limão

$$k=(0.0094666)*((\log 2(\text{visc})+7.9156)/0.10278)^{(1.0004726)*\text{visc}^{(-0.7827366)}}$$

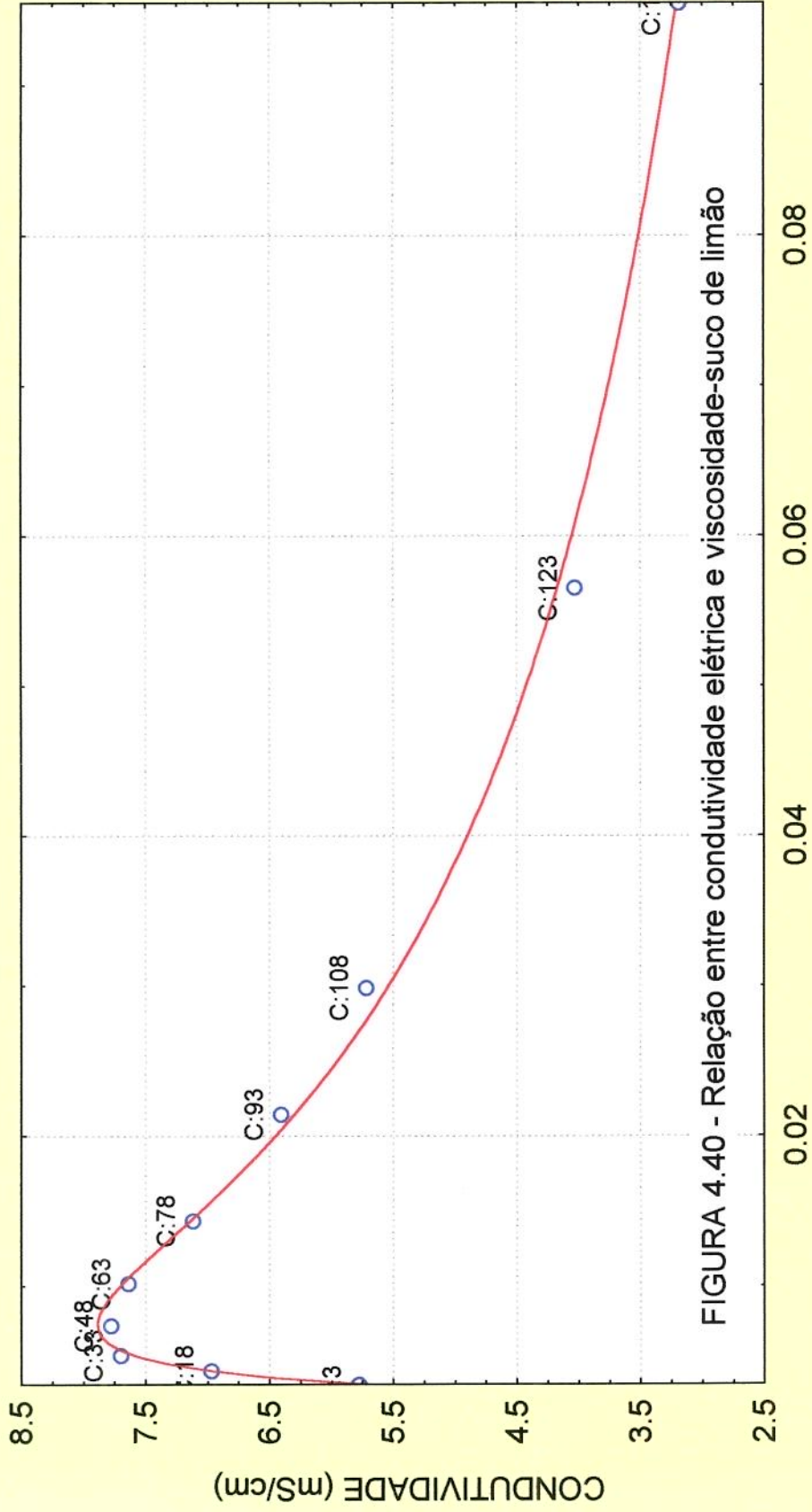


FIGURA 4.40 - Relação entre condutividade elétrica e viscosidade-suco de limão

4.4 Estudo da relação entre atividade de água e condutividade elétrica

Através do programa STATISTICA 5.0 e após diversas tentativas de escolha do melhor modelo matemático, a atividade de água foi correlacionada em função da condutividade, do Brix e da temperatura. A equação tem a seguinte forma:

$$a_w = b_9 \cdot \text{Brix}^{b_{10}} \cdot k^{b_{11}} \cdot 1/T \quad (4.17)$$

Onde k é condutividade elétrica, T é a temperatura em Kelvin e b_9 , b_{10} e b_{11} são constantes.

Os resultados deste ajuste, obtidos para os sucos estudados, estão na tabela 4.18. Analisando os resultados observou-se que os valores dos coeficientes de correlação apresentaram-se maiores que 0,79, mostrando um ajuste razoável quando se exprime em uma equação de 4 parâmetros.

TABELA 4.18 - Ajuste dos dados de atividade de água, condutividade elétrica, °Brix e temperatura dos sucos de tangerina, abacaxi e limão.

$$\text{Modelo } a_w = b_9 \cdot \text{Brix}^{b_{10}} \cdot k^{b_{11}} \cdot 1/T$$

<u>SUCO</u>	<u>b_9</u>	<u>b_{10}</u>	<u>b_{11}</u>	<u>r^2</u>
Tangerina	295,6622	-0,044596	0,071911	0,91414
Abacaxi	296,5887	-0,042706	0,67121	0,79412
Limão	270,3834	-0,052423	0,114803	0,93308

Com o estudo da atividade de água dos sucos em função da temperatura, feito anteriormente (item 4.2.1), observou-se que a atividade de água é pouco influenciada pela temperatura na faixa estudada (15 a 30°C). Em vista disto, ajustaram-se os dados experimentais de atividade de água em função somente da

condutividade e do Brix. Os resultados encontrados na tabela 4.19 e nas figuras 4.41, 4.42 e 4.43 mostram o ajuste dos dados experimentais ao modelo teórico.

TABELA 4.19 - Ajuste dos dados de atividade de água, condutividade elétrica e °Brix dos sucos de tangerina, abacaxi e limão.

$$\text{Modelo } a_w = b_{12} \cdot \text{Brix}^{b_{13}} \cdot k^{b_{14}} \quad (4.18)$$

SUCO	b₁₂	b₁₃	b₁₄	r²
Tangerina	1,0266944	-0,049605	0,0645465	0,98325
Abacaxi	1,053092	-0,049625	0,0477999	0,95799
Limão	0,990784	-0,057822	0,0801001	0,95845

Pela análise das figuras 4.41 a 4.43 e sendo os coeficientes de correlação obtidos no ajuste dos dados (Tabela 4.19) bastante elevado, para uma equação de 3 parâmetros, conclui-se que é possível obter a atividade de água dos sucos estudados com o conhecimento da condutividade elétrica e da concentração dos mesmos. Porém, a equação 4.18 dependente de duas variáveis (condutividade elétrica e concentração), e é relativa apenas aos sucos estudados ao invés de ser genérica, como nos modelos de FERRO FONTÁN et al. (1981) e CHEN (1987b), ficando mais complexa a sua utilização prática. Deve-se salientar contudo, que a equação 4.18 utiliza valores de leitura direta obtidos no condutivímetro e no refratômetro e os modelos de FERRO FONTÁN et al. (1981) e CHEN (1987b) dependem da caracterização química precisa da amostra, sendo esta bastante trabalhosa.

Suco de tangerina

$$aw = (1.0266944) * Brix^{(-0.049605)} * k^{(0.0645465)}$$

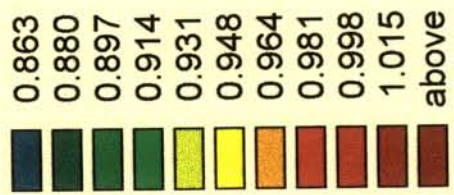
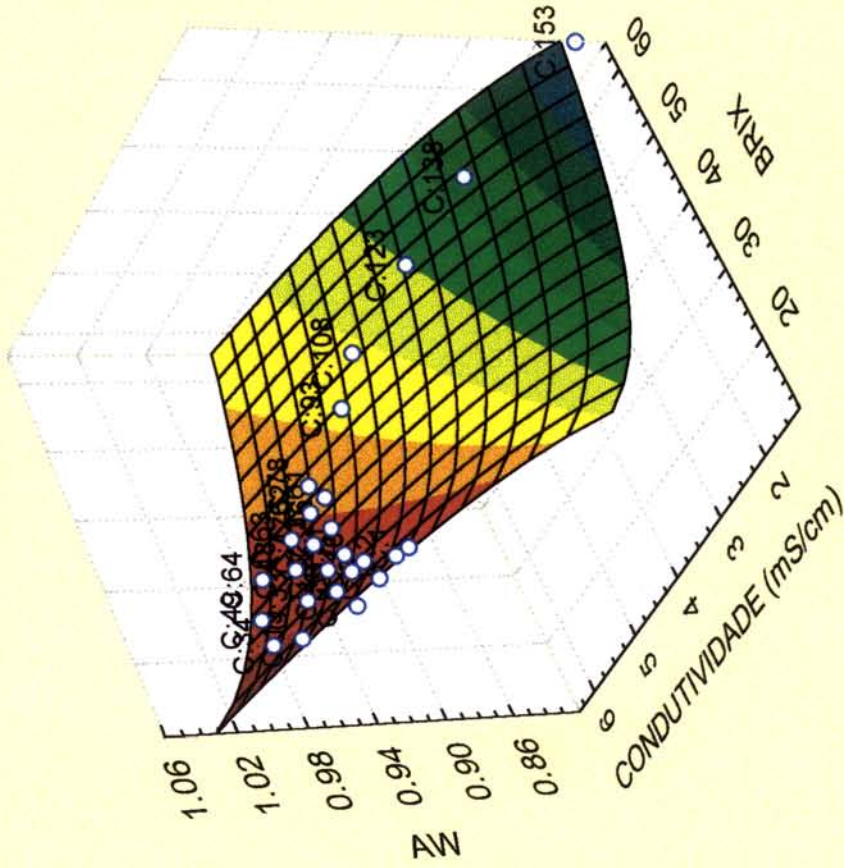


Figura 4.41 - Ajuste dos dados de aw, Brix e condutividade elétrica-suco de tangerina

Suco de abacaxi

$$aw=(1.053092)*Brix^{(-0.0496254)*k^{(0.0477999)}}$$

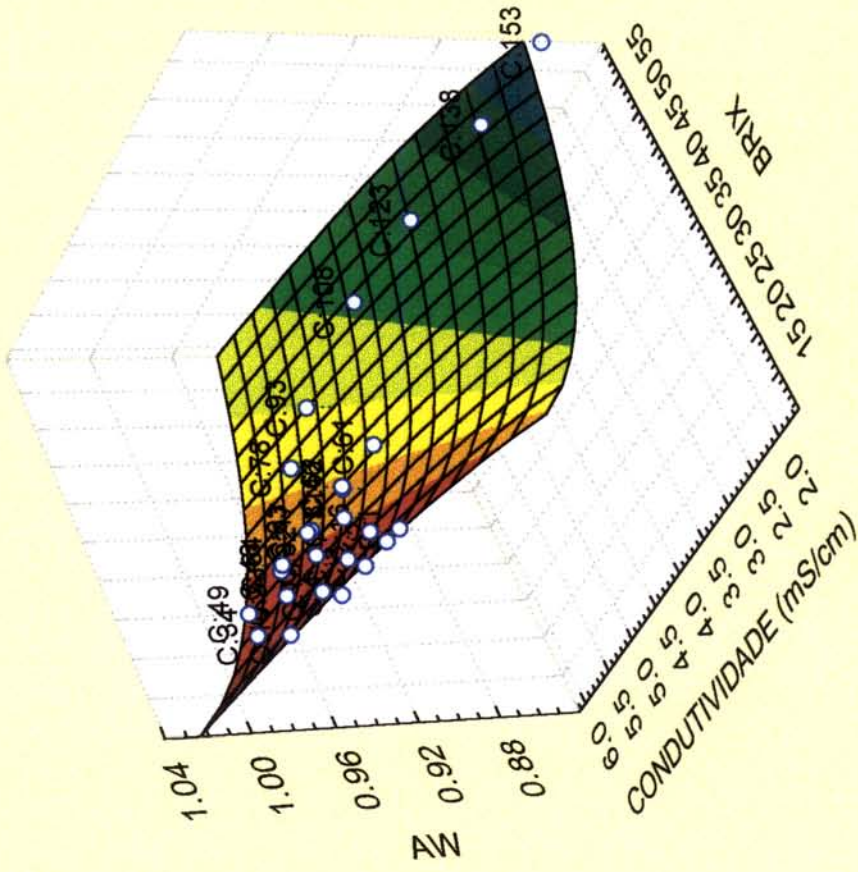


FIGURA 4.42 - Ajuste dos dados de aw, Brix e condutividade elétrica-suco de abacaxi

Suco de limão

$$aw = (0.990784) * \text{Brix}^{(-0.0578218)} * k^{(0.0801001)}$$

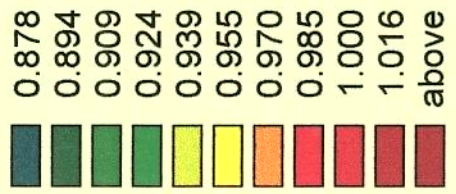
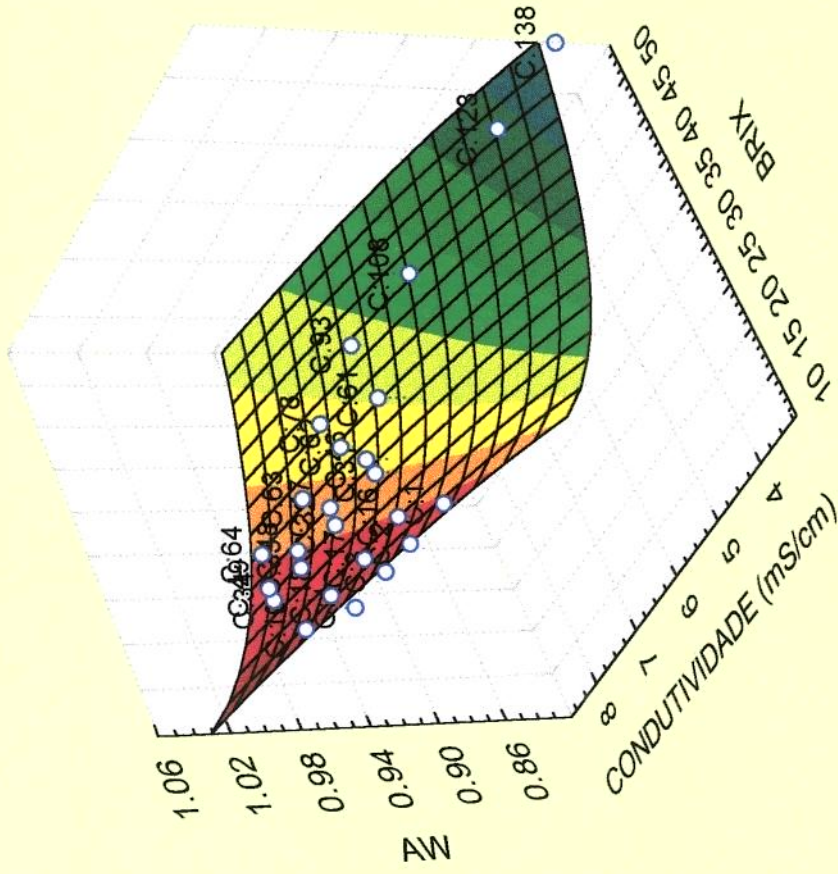


FIGURA 4.43 - Ajuste dos dados de aw, Brix e condutividade elétrica-suco de limão

5. CONCLUSÕES

Com relação à atividade de água, conclui-se que, para os sucos estudados, os valores de atividade de água experimentais praticamente não se alteram com a variação de temperatura na faixa de 15 a 30°C e que os dados obtidos pelo higrômetro DECAGON se ajustam bem às equações de predição de atividade de água, tanto de FERRO FONTÁN et al. (1981) quanto de CHEN (1987b).

Foi observado que a depressão do ponto de congelamento dos sucos segue uma equação polinomial de terceira ordem com a fração mássica, apresentando coeficientes de correlação maiores que 0,99, concordando com o trabalho de CHEN (1986).

Ajustando-se o logarítmo neperiano da atividade de água, obtida experimentalmente no DECAGON, à depressão do ponto de congelamento, como realizado por FERRO FONTÁN & CHIRIFE (1981a), foram obtidos coeficientes de correlação maiores que 0,96. Conclui-se que a determinação da atividade de água através da determinação experimental do ponto de congelamento é possível, porém a metodologia é bastante complicada e requer grande precisão.

Com relação à condutividade elétrica, conclui-se que, para os sucos estudados, a condutividade elétrica aumenta com a concentração até aproximadamente 30°Brix e após este valor a condutividade elétrica diminui com o aumento da concentração. No caso da utilização de aquecimento ôhmico é fundamental o conhecimento desta influência na taxa de aquecimento, já que a condutividade elétrica é a propriedade que rege este processo.

Observou-se também que a condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura seguindo o Modelo de Arrhenius com energia de ativação variando de 3,0 a 6,0 kcal/g.mol, dependendo da concentração do suco. A energia de ativação inicial ou seja, energia de ativação a Brix=0° (água pura), se aproximou da

encontrada na literatura (VAN WAZER et al., 1963). Tendo-se o Brix e a temperatura do suco pode-se obter, através de um modelo de ajuste ($r^2 > 0,97$) a condutividade elétrica e assim estabelecer o processo por aquecimento ôhmico.

A fim de justificar a diminuição da condutividade elétrica com o aumento da concentração, foi realizado um estudo da viscosidade dos sucos. Os dados experimentais de índice de consistência e índice de comportamento se ajustaram ao modelo lei da potência com coeficientes de correlação maiores que 0,99. Obtida a viscosidade aparente, esta foi correlacionada ao Brix e observou-se que a viscosidade aumenta exponencialmente com a concentração ($r^2 > 0,99$). Finalmente, foi verificada a relação entre condutividade elétrica e viscosidade dos sucos, através do programa STATISTICA. O modelo apresentou bons resultados ($r^2 > 0,95$). Conclui-se então, que o aumento da condutividade elétrica é prejudicado pelo aumento da viscosidade dos sucos, devido à diminuição da mobilidade dos íons que regem a condutividade elétrica.

Quanto à correlação entre atividade de água e condutividade elétrica, conclui-se que existe uma correlação entre as propriedades ($r^2 > 0,96$), sendo possível, para soluções de não eletrólitos, obter a atividade de água através da leitura da medida da condutividade elétrica e do conhecimento da concentração do suco. Estas medidas são obtidas diretamente de maneira bastante fácil e precisa. A equação é dependente de duas variáveis (concentração e condutividade elétrica) e aplicável apenas aos sucos aqui estudados, mas dispensa análises químicas trabalhosas que são exigidas na aplicação dos modelos de FERRO FONTÁN et al. (1981) e de CHEN (1987b).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABED, Y.; GABAS N.; DÉLIA, M.L.; BOUNAHMIDI, T. Measurement of liquid-solid phase equilibrium in ternary systems of water-sucrose-glucose and water-sucrose-fructose, and predictions with UNIFAC. Fluid Phase Equilibria, Amsterdam, v. 73, p. 175-184, 1992.
- ACHARD, C.; DUSSAP, C.G.; GROS, J.B. Representation of vapour-liquid equilibria in water-alcohol-electrolyte mixtures with a modified UNIFAC group-contribution method. Fluid Phase Equilibria, Amsterdam, v. 98, p. 71-89, 1994.
- ALZAMORA, S.M.; CHIRIFE, J.; GERSCHENSON, L.N. Determination and correlation of water activity of propylene glycol solutions. Food Research International, v. 27, n. 1, Canada, p. 65-67, jan./feb., 1994.
- ATKINS, P.W. Molecules in Motion. In: ATKINS, P.W. Physical Chemistry. Fifth edition (International Student Edition). Oxford: Oxford University Press, 1995. v. 1, p. 833-856.
- BOUSQUET-RICHARD M.; QUAYLE G.; PHAM T.; CHEFTEL, J.C. Etude comparative critique de trois méthodes de mesure de l'activité de l'eau des aliments a humidité intermédiaire. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, Switzerland, v. 13, n. 4, p. 169-176, jul./aug., 1980.
- CHEN, C.S. Effective molecular weight of aqueous solutions and liquid foods calculated from freezing point depression. Journal of Food Science, Chicago, v. 51, n. 6, p. 1537-1539, nov./dec., 1986.
- CHEN, C.S. Relationship between water activity and freezing point depression of food systems. Journal of Food Science, Chicago, v. 52, n.2, p. 433-435, mar./apr., 1987a.

- CHEN, C.S. Calculation of water activity and activity coefficient of sugar solutions and some liquid foods. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, Switzerland, v. 20, n. 1, p. 64-67, mar./apr., 1987b.
- CHEN, C.S. Predicting water activity in solutions of mixed solutes. Journal of Food Science, Chicago, v. 55, n. 2, p. 494-497 e 515, mar./apr., 1990.
- CHIRIFE, J.; FAVETTO, G; FERRO-FONTÁN, C. The water activity of fructose solutions in the intermediate moisture range. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, Switzerland, v. 15, n. 2, p. 159-160, mar./apr., 1982.
- CHIRIFE, J.; FERRO-FONTÁN, C. Water activity of fresh foods. Journal of Food Science, Chicago, v. 47, n. 2., p. 661-663, mar./apr., 1982.
- CHIRIFE, J.; FERRO-FONTÁN, C.; BENMERGUI, E.A. The prediction of water activity in aqueous solutions in connection with intermediate moisture foods IV. Journal of Food Technology, Boston, v. 15, n. 1, p. 59-70, feb., 1980.
- CHIRIFE, J.; RESNIK, S.L.; FERRO-FONTÁN, C. Application of Ross's equation for prediction of water activity in intermediate moisture food systems containing a non-solute solid. Journal of Food Technology, Boston, v. 20, n. 6, p. 773-779, dec., 1985.
- CHIRIFE, J.; BUERA, M.P. A critical review of some non-equilibrium situations and glass transitions on water activity values of foods in the microbiological growth range. Journal of Food Engineering, Great Britain, v. 25, n. 4, p. 531-552, july/aug., 1995.
- CHUANG, L.; TOLEDO, R.T. The predicting of the water activity of multicomponent systems from water sorption isotherms of individual components. Journal of Food Science, Chicago, v. 41, n. 4, p. 922-927, july./aug., 1976.

CINDIO, B.; CORRERA, S. Low temperature sugar-water equilibrium curve by a rapid calorimetric method. Journal of Food Engineering, Great Britain, v. 24, n. 4, p. 405-515, july/aug., 1995.

COLE - PARMER Catálogo - São Paulo 1995-1996 p.181

CORREA, A.; COMESAÑA, J.F.; SERENO, A.M. Measurement of water activity in water-urea-"sugar" and water-urea-"polyol" systems, and its predictions by the ASOG group contribution method. Fluid Phase Equilibria, Amsterdam, v. 98, p. 189-199, 1994.

De ALWIS, A. A. P.; FRYER, P.J. Operability of ohmic heating process: electrical conductivity effects. Journal of Food Engineering, Great Britain, v. 15, n. 1, p. 21-48, jan./feb., 1992.

DIAZ, R.G. Actividad del agua de los alimentos. Métodos de determinación. Alimentaria, Madrid, n. 229, p. 77-82, feb., 1992.

DIEMAIR, W. Laboratoriumsbuch für Lebensmittelchemiker Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden. 8 Auflage, p. 22-23, 1963.

ESTEBAN, M.A.; MARCOS, A. Determinacion de la actividad del agua en el control de calidad de alimentos de humedad intermedia y alta. Alimentaria, Madrid, n. 203, p. 27- 31, jun., 1989.

ESTEBAN, M.A.; ALCALÁ, M.; MARCOS, A.; FERNÁNDEZ-SALGUERO, J. Research Note: Comparison of methods for determination of high water activities Application to dairy products and juices. Food Chemistry, Great Britain, v. 35, n. 2, p. 153-158, 1990.

FERRO FONTÁN, C.; CHIRIFE, J. The evaluation of water activity in aqueous solutions from freezing point depression. Journal of Food Technology, Boston,

v. 16, n. 1, p. 21-30, feb., 1981a.

FERRO FONTÁN, C.; CHIRIFE, J. Technical note: A refinement of Ross's equation for predicting the water activity of non-eleetrolyte mixtures. Journal of Food Technology, Boston, v. 16, n. 2, p. 219-221, apr., 1981b.

FERRO FONTÁN, C.; CHIRIFE, J.; BOUQUET, R. Water activity in multicomponent non-eleetrolyte solutions. Journal of Food Technology, Boston, v. 16, n. 5, p. 553-559, oct., 1981.

FRYER, P.; LI, Z. Electrical resistance heating of foods. Trends in Food Science & Technology, Cambridge, v. 4, n. 11, p. 364-369, nov., 1993.

FRYER, P.J.; De ALWIS, A.A.P.; KOURY, E.; STAPLEY, A.G.F.; ZHANG, L. Ohmic processing of solid-liquid mixtures: Heat generation and convection effects. Journal of Food Engineering, Great Britain, v. 18, n. 2, p. 101-125, mar./apr., 1993.

GUARDA, A.M.; ALVAREZ, P.G. Evaluacion estadistica de un metodo rapido y sencillo para determinar la actividad del agua en alimentos. Alimentos, Santiago, v. 16, n. 3, p. 9-13, mayo/jun., 1991.

HALDEN, K.; De ALWIS, A.A.P.; FRYER, P.J. Changes in electrical conductivity of foods during ohmic heating. International Journal of Food Science and Technology, U.K., v. 25, n. 1, p. 9-25, jan./feb., 1990.

HELDRICH, K. (ed.) Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 15 th ed., Arlington , A.O.A.C.,1990. 1298 p.

HORTINEWS. Instituto de Estudos de Conjuntura e de Desenvolvimento (ECD): ISSN 0103-4863, fev., 1998, ano VIII, nº. 8.

- IBARZ, A.; PAGÁN, J.; MIGUELSANZ, R. Rheology of clarified fruit juices. II: Blackcurrant juices. Journal of Food Engineering, Great Britain, v. 15, n. 1, p. 63-73, jan./feb., 1992.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3^a. ed., v.1, São Paulo, 1985, 533p.
- KHALAF, G.W.; SASTRY, S.K. Effect of fluid viscosity on the ohmic heating rate of solid-liquid mixtures. Journal of Food Engineering, Great Britain, v. 27, p. 145-158, 1996.
- KITIC, D.; FAVETTO, G.J.; CHIRIFE, J.; RESNIK, S.L. Measurement of water activity in intermediate moisture range with the Novasina thermoconstante humidity meter. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, Switzerland, v. 19, n. 4, p. 297-301, july/aug., 1986a.
- KITIC, D.; JARDIM, D.C.P.; FAVETTO, G.J.; RESNIK, S.L.; CHIRIFE, J. Theoretical prediction of water activity of standard saturated salt solutions at various temperatures. Journal of Food Science, Chicago, v. 51, n. 4, p. 1037-1041, july/aug., 1986b.
- LABUZA, T.P.; ACOTT, K.; TATINI, S.R.; LEE, R.Y. Water activity determination: a collaborative study of different methods. Journal of Food Science, Chicago, v. 41, n. 4, p. 910-917, july/aug., 1976.
- LANG, K.W.; STEINBERG, M.P. Predicting water activity from 0,30 to 0,95 of a multicomponent food formulation. Journal of Food Science, Chicago, v. 46, n. 3, p. 670-672 e 680, may/june, 1981.
- LILLEY, T.H. Basic physical chemistry and links between hydration and solute interactions. Journal of Food Engineering, Great Britain, v. 22, n. 1-4, p. 13-25, 1994.

- LUND, D.B. Effect of commercial processing on nutrients. Food Technology, v. 33, n. 2, p. 28-38, 1979.
- MONTOYA, M.M.; LÓPEZ-RODRIGUEZ, V.; De La PLAZA, J.L. An improved technique for measuring the electrical conductivity of intact fruits. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, Switzerland, v. 27, n. 1, p. 29-33, jan./feb., 1994a.
- MONTOYA, M.M.; De La PLAZA, J.L.; LÓPEZ-RODRIGUEZ, V. Electrical conductivity of avocado fruits during cold storage and ripening. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, Switzerland, v. 27, n. 1, p. 34-38, jan./feb., 1994b.
- MONTOYA, M.M.; De La PLAZA, J.L.; LÓPEZ-RODRIGUEZ, V. Relationship between changes in electrical conductivity and ethylene production in avocado fruits. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, Switzerland, v. 27, n. 4, p. 482-486, july./aug., 1994c.
- NAIMAN, A.; ROSENFELD, R.; ZIRKEL, G. Understanding Statistics. 2.ed. NewYork:McGraw-Hill, 1977. 307p.
- NORRISH, R.S. An equation for the activity coefficients and equilibrium relative humidities of water in confectionery syrups. Journal of Food Technology, Boston, v. 1, p. 25-39, mar., 1966.
- PAIN, J.P.; DORNIER, M.; BAUDEZ, P. Le chauffage ohmique: Innovation industrielle pour le traitement UHT des produits particuliers. Industrie Alimentaires et Agricoles, Paris, v.112, n. 6, p. 405-410, juin, 1995.
- PALANIAPPAN, S.; SASTRY, S.K. Electrical conductivity of selected juices: influences of temperature, solids content, applied voltage, and particle size.

Journal of Food Process Engineering, Connecticut, v.14, n. 4, p. 247-260,
july/aug., 1991.

PALMIA, F. L'attività dell'acqua dei prodotti alimentari: proprietà e metodi di
determinazione. Industria Conserve, Parma, v. 63, n. 1, p. 50-56, mag., 1988.

PEARSON, D. The chemical analysis of foods. 7^a. ed. London, Churchill
Livingstone, 1976. 575p.

POLLIO, M.L.; KITIC, D.; FAVETTO, G.J.; CHIRIFE, J. Effectiveness of available
filters for an electric hygrometer for measurement of water activity in food
industry. Journal of Food Science, Chicago, v. 51, n. 5, p. 1358-1359, sept./oct.,
1986.

PRASCHAN, V.C. Quality Control Manual for Citrus Processing Plants. Intercit. Inc.,
Flórida, U.S.A. (s.d.)

RADELKIS ELETROCHEMICAL INSTRUMENTS. Directions for use microprocessor
conductivitymeter. Tipo OK-114 - Budapeste.

REZNICK, D. Ohmic Heating of Fluid Foods In: Ohmic heating for thermal
processing of foods: Government, Industry and Academic Perspectives -
Overview Outstanding symposia in Food Science & Technology. Food
Technology, Chicago, v. 50, n. 5, p. 250-251, may, 1996.

ROA, V.; DAZA, M.S.T. Evaluation of water activity measurements with a dew point
electronic humidity meter. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie,
Switzerland, v. 24, n. 3, p. 208-213, may/jun., 1991.

ROSS, K.D. Estimation of water activity in intermediate moisture foods. Food
Technology, Chicago, v. 29, n. 3, p. 26-34, mar., 1975.

SADAHIRA, M.S. Relatório de bolsa de aperfeiçoamento ABIA Período: 01/07//91 a 31/08/92. Orientador SOLER, R.M.

SALÉ, M.P. Appareil de detection des viandes congelées par mesure de conductance eletrique. Revue Generale du Froid, Paris, n. 4, p. 343-348, avr., 1974.

SASTRY, S.K.; KIM, H-J. Ohmic heating for thermal processing of foods: Government, Industry and Academic Perspectives - Overview Outstanding Symposia in Food Science & Technology. Food Technology, Chicago, v. 50, n. 5, p. 241-273, may, 1996.

SCHWARTZBERG, H.G. Effective heat capacities for freezing and thawing of food. Journal of Food Science, Chicago, v. 41, n. 1, p. 152-156, jan./feb, 1976. Apud: Journal of Food Science, Chicago, v. 51, n. 6, p. 1537-1539, nov./dec., 1986.

SCOTT, V.N.; BERNARD, D.T. Influence of temperature on the measurement of water activity of food and salt systems. Journal of Food Science, Chicago, v. 48, n. 2, p. 552-554, mar./apr., 1983.

SEOW, C.C.; TENG, T.T. The prediction of water activity of some supersaturated non-eletrolyte aqueous binary solutions from ternary data. Journal of Food Technology, Boston, v. 16, n. 6, p. 597-607, nov./dec., 1981.

SLOAN, E.A.; LABUZA, T.P. Prediction of water activity lowering ability of food humectants at high a_w . Journal of Food Science, Chicago, v. 41, n. 3, p. 532-535, may./june, 1976.

SMITH, S.E. The sorption of water vapor by high polymers. J. Am. Chem. Soc., v. 69, p. 646, 1947. Apud: Journal of Food Science, Chicago, v. 46, n. 3, p. 670-672 e 680, may/june, 1981.

- STAMP, J.A.; LINSKOTT, S.; LOMAURO, C.; LABUZA, T.P. Measurement of water activity of salt solutions and foods by several electronic methods as compared to direct vapor pressure measurement. Journal of Food Science, Chicago, v. 49, n. 4, p. 1139-1142, july/agu., 1984.
- STEKELBURG, F.K.; LABOTS, H. Measurement of water activity with an electric hygrometer. International Journal of Food Science and Technology, U.K., v. 26, n. 1, p. 111-116, jan./feb., 1991.
- STOKES, R.H.; ROBINSON, R.A. Interactions in aqueous nonelectrolyte solutions. 1. Solute-solvent equilibria. Journal Phys. Chem., v. 70, p. 2126-2130, 1966. Apud: Fluid Phase Equilibria, Amsterdam, v. 98, p. 189-199, 1994.
- TRESSLER, D.K.; JOSBYN, M.A. Fruit and vegetable juice processing technology 2a. edição. Westport-connecticut: The AVI Publishing Company, Inc., 1971. 485 p.
- TROLLER, J. Methods to measure water activity. Journal of Food Protection, Ames-Iowa, v. 46, n. 2, p. 129-134, feb., 1983.
- VAN WAZER, J.R.; LYONS, J.W.; KIM, K.Y.; COLWELL, R.E. Fundamentals of Rheology In: VAN WAZER, J.R.; LYONS, J.W.; KIM, K.Y.; COLWELL, R.E. Viscosity and Flow Measurement: A Laboratory Handbook of Rheology. 1st edition. U.S.A: John Wiley & Sons, Inc, 1963. cap. 1, p. 37.
- VEGA-MERCADO, H.; BARBOSA-CÁNOVAS G.V. Prediction of water activity in food systems. A review on theoretical models. Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Valencia, v. 34, n. 4, p. 368-388, aug., 1994.
- VEGA-MERCADO, H.; ROMANACH B.; BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Prediction of water activity in food systems. A computer program for predicting water activity in multicomponent foods. Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos,

v. 34, n. 4, p. 427-440, aug., 1994.

VOS, P.T.; LABUZA, T.P. Technique for measurement of water activity in high a_w range. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 22, n. 2, p. 326-327, mar./apr., 1974

WANG, W.C.; SASTRY, S.K. Salt diffusion into vegetable tissue as a pretreatment for ohmic heating: electrical conductivity profiles and vacuum infusion studies. Journal of Food Engineering, Great Britain, v. 20, n. 4, p. 299-309, july/aug., 1993.

WATSON, C.A.; GREENAWAY, W.T.; DAVIS, G.; MCGINTY, R.J. Rapid proximate method for determining moisture content of single kernels of corn. Cereal Chemistry, St. Paul, v. 56, n. 3, p. 137-140, may/june, 1979.

WILLIAMS, S. (ed.) Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 14^a. ed., Arlington, AOAC Inc., 1984, 1141 p.

APÊNDICE A

MÉTODOS DE ANÁLISE

A1 - pH - Método potenciométrico nº. 4.7.2 (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

O pH pode ser determinado por dois processos: o colorimétrico e o eletrométrico. A determinação colorimétrica emprega indicadores coloridos ou papel de filtro impregnado com corantes que mudam de cor em função da concentração hidrogeniônica (pH). Este processo permite apenas medir aproximadamente o pH e não é aplicado às soluções coloridas ou muito turvas ou soluções absorventes, dando resultados falsos. A determinação eletrométrica baseia-se na determinação da concentração hidrogeniônica (pH), usando o potenciômetro. Este processo é mais preciso, exige a calibração do aparelho com soluções-padrão e aplica-se para todos os casos, inclusive para soluções coloridas ou turvas.

Aparelhagem

- Potenciômetro com divisão na escala de, no mínimo 0,1 unidade.

Material

- Béquer de 50ml

Reagentes

- Solução-tampão pH - 4,0
- Solução-tampão pH - 7,0

Procedimento

Calibrar o potenciômetro usando as duas soluções-tampão, a 20°C. Imergir o eletrodo no Béquer que contém a amostra e fazer a leitura a 20°C. Caso a amostra seja sólida, dissolver em água.

Resultado

A leitura do pH é feita diretamente.

A2 - ACIDEZ TOTAL - Método acidimétrico da A.O.A.C. nº. 942.15 B (HELDRICH, 1990).

A acidez total fixa e volátil, em uma bebida não alcoólica é resultante dos ácidos orgânicos do próprio alimento, dos adicionados intencionalmente durante o processamento e daqueles resultantes das alterações químicas do produto. Portanto, a determinação da acidez total pode fornecer dados valiosos na apreciação do processamento e do estado de conservação da bebida.

Os métodos que avaliam a acidez total resumem-se em titular com solução padronizada de alcali, a acidez de bebida não alcoólica, empregando a fenolftaleína como indicador do ponto final da titulação.

O potenciômetro pode ser usado na titulação, até que a solução atinja 8,1, que é o ponto de viragem da fenolftaleína.

Aparelhagem

- Potenciômetro

Material

- Pipeta volumétrica de 10ml;
- Bureta de 25cm com divisões de 0,1ml;
- Erlenmeyer de 250ml ou béquer de 150ml.

Reagentes

- Solução de hidróxido de sódio 0,100N;
- Solução de fenolftaleína a 1% em álcool etílico, neutralizada com hidróxido de sódio até cor ligeiramente rosa.

Procedimento

Pipetar 10ml (ou pesar quantidades convenientes) da amostra em erlenmeyer (ou béquer) e juntar 90ml de água destilada.

Titular com solução de hidróxido de sódio até coloração rosa empregando 2 ou 3 gotas de fenolftaleína.

Cálculos e resultados

$$\text{g de ácido cítrico anidro/100ml} = \frac{\text{l de NaOH} \times \text{N} \times 64 \times 100}{\text{ml de amostra}}$$

Onde: N = normalidade da solução de NaOH

64 = equivalente-grama do ácido cítrico anidro

Expressão do resultado

Geralmente é expresso em g de ácido cítrico anidro/100ml. Quando o ácido

predominante é conhecido, o resultado deve ser expresso em g de ácido predominante/100ml.

Assim, expressar em:

g/100ml ou g/100g

A3 - BRIX - Método refratométrico n°. 13.6.1 do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).

O teor de sólidos solúveis em bebidas não alcoólicas é dado pela leitura refratométrica ou o correspondente grau Brix. Normalmente a leitura é feita a 20°C.

Aparelhagem

- Refratômetro tipo Abbe com escala de graus Brix e divisões de, no mínimo 0,2°.

- Banho termostático com circulação de água de modo a manter a temperatura dos prismas de refratômetro em 20 +/- 0,2°C.

Procedimento

Colocar uma a duas gotas de amostra entre os prismas do refratômetro, esperar um minuto e fazer a leitura.

Cálculos

Caso a leitura seja feita a 20°C e a acidez total da amostra for inferior a 1%, o valor do Brix é a leitura direta.

Caso a leitura refratométrica seja feita em temperatura diferente de 20°C,

anotar a temperatura e fazer a correção do Brix em função de temperatura, com auxílio de uma tabela.

Caso o produto tenha teor de acidez total igual ou superior a 1%, fazer a correção do Brix em função da acidez total, com auxílio de uma tabela.

Expressão do resultado

Expressar em °Brix

A4 - AÇÚCARES REDUTORES, NÃO REDUTORES E TOTAIS - Método de Munson & Walker n.º. 31.037-31.044 (WILLIAMS, 1984).

Fundamenta-se na redução de íons de cobre bivalente, em meio básico, pelos açúcares redutores, glicose e frutose.

O presente método determina o teor de açúcares redutores, totais e não-redutores em bebidas não-alcoólicas.

Aparelhagem

- Balança analítica;
- Chapa de aquecimento;
- Trompa de vácuo;
- Estufa;
- Banho-maria.

Material

- Balões volumétricos de 100, 250 e 500ml;
- Erlenmeyers de 250 e 500ml;

- Funil;
- Papel de filtro qualitativo;
- Kitassato;
- Cadinho com placa de porcelana porosa P-2 ou G-4;
- Pipetas volumétricas de 5, 20 e 25ml;
- Dessecador;
- Bagueta de vidro recoberta com borracha;
- Papel de pH universal;
- Termômetro.

Reagentes

- Solução de ferrocianeto de potássio 0,25M;
- Solução de acetato de zinco 1,0M;
- Solução de hidróxido de sódio 35% p/p;
- Solução de hidróxido de sódio 1N;
- Ácido sulfúrico concentrado p.a.;
- Ácido clorídrico concentrado p.a.;
- Etanol p.a.;
- Éter etílico p.a.;
- Solução A de Fehling: dissolver 34,639g de sulfato de cobre pentahidratado em água, transferir para balão volumétrico de 500ml, adicionar 0,5ml de ácido sulfúrico concentrado e completar o volume;
- Solução B de Fehling: dissolver 172,0g de tartarato de sódio e potássio e 50g de hidróxido de sódio em água, transferir para balão volumétrico de 500ml e completar o volume.

Procedimento

4.1- Preparo da amostra:

Pipetar 25ml de amostra (ou pesar quantidade conveniente) e transferir para balão volumétrico de 250ml com cerca de 100ml de água destilada;

Neutralizar com solução de hidróxido de sódio até $\text{pH} \leq 7,0$;

Adicionar 6ml de solução de ferrocianeto de potássio e 7ml de solução de acetato de zinco. Agitar, completar o volume e filtrar para Erlenmeyer de 500ml.

4.2- Açúcares redutores:

Preparar solução de Fehling, juntando 25ml da solução A, 25ml da solução B e 50ml de água destilada;

Aquecer a solução de modo que entre em ebulição dentro de 4 minutos;

Adicionar alíquota de 10ml do filtrado obtido em 5.1 e deixar em ebulição exatamente durante 2 minutos;

Filtrar a vácuo, em cadinho previamente tarado, lavar cuidadosamente o Erlenmeyer e o cadinho com água a 50°C , com 10ml de etanol e 10ml de éter etílico;

Secar em estufa a 105°C durante 1 hora, esfriar em dessecador e pesar o óxido cuproso.

4.3- Açúcares invertidos

Pipetar 50ml do filtrado obtido em 5.1 em balão volumétrico de 100ml, adicionar 5ml de ácido clorídrico concentrado, aquecer durante 5 minutos à temperatura de $68-70^{\circ}\text{C}$ e esfriar rapidamente;

Neutralizar a $\text{pH} \leq 7,0$ com solução de hidróxido de sódio 35% empregando: papel de pH e completar o volume;
Proceder como no item 5.2, usando alíquota de 10ml deste hidrolisado.

Cálculo

Açúcares redutores:

Com o mg de óxido cuproso (Cu_2O) obtidos no item 5.2, entrar na tabela e obter mg de glicose.

$$\text{g de açúcares redutores/100ml} = \frac{\text{mg glicose} \times 250 \times 100}{\text{ml de amostra} \times 10 \times 1000}$$

Açúcares não-redutores expressos em sacarose

Com os mg de Cu_2O obtidos no item 5.3, entrar na tabela e obter mg de açúcar invertido.

$$\text{g de açúcar invertido/100ml} = \frac{\text{mg açúcar invertido} \times 250 \times 100 \times 100}{\text{ml de amostra} \times 1000 \times 50 \times 10}$$

$\text{g de açúcares não-redutores/100ml} = (\text{açúcares invertidos} - \text{açúcares redutores}) \times 0,95 = \text{sacarose}.$

Açúcares totais:

$\text{açúcares totais} = \text{açúcares redutores} + \text{sacarose}.$

Expressão dos resultados

Expressar açúcares redutores, sacarose (açúcares não redutores), e açúcares totais, em g/100ml ou g/100g.

A5 - GLICOSE - Método iodométrico (DIEMAIR, 1963).

Fundamenta-se na oxidação da glicose em meio básico com solução de iodo/iodeto, cujo consumo é determinado com tiosulfato de sódio.

Aparelhagem

- Erlenmeyer de 250ml com tampa esmerilhada;
- Pipetas volumétricas de 10, 15 e 30ml;
- Proveta de 10ml;
- Bureta de 25ml de capacidade e divisões de 0,1ml.

Material

- Solução de iodo-iodeto de potássio 0,1N;
- Solução de hidróxido de sódio 0,1N;
- Solução de ácido sulfúrico 10% (p/v)
- Solução de tiosulfato de sódio 0,1N.

Procedimento

Pipetar 10ml (ou pesar alíquota conveniente) de amostra (que não deve conter mais que 1,1% de glicose) em Erlenmeyer, juntar 25ml da solução de iodo-iodeto de potássio, agitar, adicionar 30ml da solução de hidróxido de sódio 0,1N e tampar. Deixar em repouso, ao abrigo da luz, durante 10 minutos, adicionar 5ml da

solução de ácido sulfúrico e titular com a solução de tiosulfato de sódio.

Cálculo

Baseado na equivalência:

1ml de KI/I₂ 0,1N = 9,00mg de glicose

Pode ser usada a fórmula:

$$\text{g glicose/100ml} = \frac{\text{ml KI/I}_2 \times 0,009 \times 100}{\text{ml de amostra}}$$

Expressão do resultado

g/100ml ou g/100g

A6 - CINZAS - Método A.O.A.C n°. 940.26 (HELDRICH, 1990).

A cinza dos alimentos é o resíduo inorgânico remanescente da queima da matéria orgânica. A cinza obtida não corresponde necessariamente à mesma composição da substância mineral presente no alimento em si, isso devido às perdas por volatilização ou mesmo pela interação entre os componentes. A cinza contém cálcio, magnésio, ferro, fósforo, chumbo, mercúrio e outros componentes minerais.

Teor muito alto de cinzas indica a presença de adulterantes e é recomendável determinar também os componentes insolúveis em ácido.

O método baseia-se na perda de peso que ocorre quando o produto é incinerado a 525°C, com destruição da matéria orgânica, sem apreciável

decomposição dos constituintes do resíduo mineral ou perda por volatilização.

Aparelhagem

- Mufla;
- Bico de Bunsen;
- Balança analítica.

Material

- Pipeta volumétrica;
- Dessecador;
- Cadinho de porcelana ou de platina de 30ml.

Procedimento

Pesar 10,000g de amostra em cadinho previamente tarado e colocar em banho-maria até a secagem, caso a amostra tenha alto teor de umidade. Carbonizar completamente em bico de Bunsen e colocar na mufla a 525°C até completa incineração. A amostra deverá ficar totalmente isenta de carvão, devendo apresentar coloração branca ou acinzentada. Deixar esfriar em dessecador e pesar.

Cálculo

$$\% \text{ de cinzas} = \frac{\text{g de cinzas} \times 100}{\text{g de amostra}}$$

Expressão do resultado

g/100g

A7 - PECTINA - Método de Carré & Haynes (PEARSON, 1976).

Presentes em pequenas quantidades em relação a outras substâncias que

ocorrem nas paredes celulares, as pectinas são comuns a todas estas paredes e também estão presentes nas camadas intercelulares. Constituem cerca de 1 a 4 % dos polissacáridos das paredes celulares, embora sejam mais abundantes em tecidos especializados de determinadas plantas, assim, a casca de frutas cítricas contém 30% de pectina, polpa de maçã 15% e a casca de cebola 11 a 12%.

A pectina de maçã possui substituições metílicas da ordem de 6 a 9%, as frutas cítricas de 7 a 10%, em contraste com a pectina do morango, onde as substituições metílicas são da ordem de 0,2%.

Dois propriedades das pectinas recebem atenção: a capacidade de formação de gel e a atração iônica. A capacidade de formação de gel depende, em primeiro lugar, da estrutura que forma o ácido poligalacturônico. Os ésteres metílicos dos ácidos urônicos são um dos fatores mais importantes para a geleificação das pectinas.

O método baseia-se na neutralização das cargas dos resíduos de ácidos urônicos livres pelos íons cálcio, provocando a geleificação da pectina e sua precipitação.

Aparelhagem

- Balança analítica;
- Banho-maria;
- Estufa.

Material

- Balões volumétricos de 100, 500 e 1000ml;
- Béquer de 800ml;
- Erlenmeyer de 500ml;

- Placas de alumínio;
- Dessecador;
- Funil de vidro;
- Papel de Whatman nº4.

Reagentes

- Ácido acético-solução aproximadamente 1N: diluir 30ml de ácido acético glacial p.a. a 500ml com água destilada;

- Cloreto de cálcio-solução aproximadamente 2N: dissolver 55g de cloreto de cálcio anidro em água destilada e diluir para 500ml;

- Solução de nitrato de prata a 1%: dissolver 1g de nitrato de prata em água destilada e diluir a 100ml;

- Solução de hidróxido de sódio 1N.

Procedimento

Pipetar 100ml da amostra (ou pesar quantidade conveniente) em um Béquer de 800ml e juntar cerca de 400ml de água destilada. Ferver lentamente durante 1 hora, recolocando a água perdida por evaporação. Esfriar, transferir o conteúdo do béquer para um balão de 500ml e completar o volume. Agitar bem e filtrar para um Erlenmeyer de 500ml, usando papel de filtro Whatman nº4. Após agitação, pipetar alíquotas de 100ml em béquer de 800ml, adicionar 300ml de água destilada, 10ml de solução de hidróxido de sódio, agitando continuamente e deixar em repouso durante 1 noite. Juntar 50ml da solução de ácido acético e, após 5 minutos, juntar em cada béquer 50ml da solução de cloreto de cálcio sob agitação, esperar uma hora e aquecer à ebulição durante 1 minuto. Filtrar em papel de filtro Whatman e lavar com água quase em ebulição, até que todo o cloreto seja eliminado (testar com AgNO_3). Transferir o resíduo do filtro para placas de alumínio previamente taradas, evaporar em banho-maria até a secura e deixar durante um noite em estufa a 100°C. Deixar esfriar em dessecador e pesar.

Cálculo

O teor de pectina é calculado pela fórmula:

$$\text{g de pectato de cálcio/100ml} = \frac{\text{g de pectato de cálcio} \times 100}{\text{ml da amostra}}$$

Expressão do resultado

Expressar a pectina como pectato de cálcio em g/100ml ou g/100g.

A8 - TEOR DE POLPA - Método específico da FMC Corporation - Citrus Machinery Division.

Procedimento

Reconstituir a amostra concentrada até 12°Brix com água destilada. Realizar a análise a temperatura ambiente (25°C).

Colocar a amostra em tubos graduados para centrífuga de 50 ml. Certifique-se que a centrífuga está nivelada antes de iniciar seu funcionamento. A velocidade de centrifugação é ajustada conforme o diâmetro da centrífuga, segundo a tabela a seguir:

TABELA A1 - Velocidade de centrifugação (rpm) para determinação de teor de polpa para vários tamanhos de centrífuga (diâmetros de operação).

Diâmetro (polegada)	Rotação (RPM)	Diâmetro (polegada)	Rotação (RPM)
10	1609	15 1/2	1292
10 1/2	1570	16	1271
11	1534	16 1/2	1252
11 1/2	1500	17	1234
12	1468	17 1/2	1216
12 1/2	1438	18	1199
13	1410	18 1/2	1182
13 1/2	1384	19	1167
14	1359	19 1/2	1152
14 1/2	1336	20	1137
15	1313		

Centrifugar por 10 minutos.

Cálculo

A leitura do volume de polpa multiplicado por 2 fornece a porcentagem de polpa suspensa na amostra.

Expressão do resultado

% de polpa na amostra

A9 - ÓLEO ESSENCIAL - Método Bromatométrico (PRASCHAN, s.d.).

O d-limoneno é o principal constituinte dos óleos de laranja, limão e outras frutas cítricas. Enquanto o citral, mistura dos isômeros geométricos geranial e neral, é o componente aromático mais importante do óleo de limão, o aldeído decílico é o do óleo de laranja.

Somam-se a esses principais componentes responsáveis pelo aroma, mais uma infinidade de compostos presentes em menores concentrações, como outros terpenos, aldeídos, óxidos, álcoois, ésteres, ácidos, cetonas, cumarinas, fenóis, acroleínas e parafinas.

O método fundamenta-se na oxidação do d-limoneno com solução de brometo-bromato de potássio em meio ácido.

Aparelhagem

- Chapa elétrica de aquecimento de 750W, com tampa de porcelana

refratária;

- Balança analítica;
- Agitador magnético.

Material

- Bureta de 10ml de capacidade, com divisões de 0,05ml;
- Pérolas de vidro;
- Pipetas volumétricas de 10 e de 25ml;
- Béquer graduado de 150ml;
- Provetas de 15 e de 50ml;
- Balões volumétricos de 100 e de 1000ml;
- Conjunto de destilação composto de:
 - Balão de destilação de 500ml, de fundo chato e junta esmerilhada 24/40;
 - Bulbo de conexão tipo Estado do IOWA, com junta esmerilhada 24/40 e tipo bola 28/15;
 - Condensador de Graham com junta esmerilhada 28/15.

Reagentes

- 2-propanol;
- Solução aquosa de ácido clorídrico (1 + 2) v/v;
- Solução aquosa de metil orange a 0,1%;
- Solução aquosa de brometo de potássio-bromato de potássio 0,099N: pesar 2,74g de bromato de potássio p.a. e 12g de brometo de potássio p.a., colocar em balão volumétrico de 1000ml, dissolver com água e completar o volume. Padronizar com solução de tiosulfato de sódio 0,100N, ajustando a normalidade da solução de brometo-bromato de potássio para 0,099N;
- Solução aquosa de brometo de potássio-bromato de potássio 0,0247N. Pipetar 25ml de solução de brometo de potássio-bromato de potássio 0,099N, colocar em balão volumétrico de 100ml e completar o volume com água.

Procedimento

Pipetar 25ml de suco cítrico simples (ou pesar amostra conveniente de suco concentrado), colocar no balão de destilação, juntar pérolas de vidro, 25ml de 2-propanol e 50ml de água. Destilar com aquecimento máximo e coletar aproximadamente 30ml do destilado em béquer graduado de 150ml. Adicionar 10ml de solução de ácido clorídrico e uma gota de solução de metil orange. Titular com solução de brometo de potássio-bromato de potássio 0,0247N, usando agitação magnética, adicionando o titulante rapidamente no começo e gota a gota no final, até descorar a solução. Titular paralelamente um teste em branco contendo mistura de 25ml de 2-propanol e 10ml da solução de ácido clorídrico e subtrair este volume gasto de solução de brometo de potássio-bromato de potássio 0,0247N daquele gasto na amostra.

Cálculo

1 ml de solução de brometo de potássio-bromato de potássio 0,0247N corresponde a 0,001ml de d-limoneno.

$$\text{ml d-limoneno}/100\text{ml} = \frac{\text{ml solução bromato} \times 0,001 \times 100}{\text{volume da amostra}}$$

Expressão do resultado

Como d-limoneno em ml/100ml.

APÊNDICE B

CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO AQUA-LAB

TABELA B1 - Dados de leitura do AQUA-LAB à diversas temperaturas para soluções saturadas de sais padrões de referência.

Sal	Temperatura (°C)							
	15		21		25		31	
	Real	Exper.	Real	Exper.	Real	Exper.	Real	Exper.
NaCl	0,753	0,751	0,752	0,750	0,751	0,753	0,750	0,751
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,808	0,804	0,804	0,799	0,803	0,797	0,800	0,792
KCL	0,859	0,857	0,849	0,844	0,842	0,838	0,833	0,828
BaCL ₂	0,910	0,906	0,906	0,897	0,903	0,890	0,899	0,885
K ₂ SO ₄	0,979	0,975	0,977	0,969	0,975	0,963	0,973	0,959

OBS: Os valores reais encontram-se na referência KITIC et al. (1986b) e dos dados experimentais são o resultado da média aritmética de quatro leituras.

RESULTADOS DAS REGRESSÕES

Para T = 15°C

$$a_{w \text{ real}} = 1,007194 a_{w \text{ lida}} - 0,00298$$

Para T = 21°C

$$a_{w \text{ real}} = 1,028899 a_{w \text{ lida}} - 0,01882$$

Para T = 25°C

$$a_{w \text{ real}} = 1,063871 a_{w \text{ lida}} - 0,04817$$

Para T = 31°C

$$a_{w \text{ real}} = 1,068691 a_{w \text{ lida}} - 0,04991$$

APÊNDICE C

EXEMPLO DE CÁLCULO DE a_w TEÓRICA PARA SOLUÇÕES MULTICOMPONENTES DE NÃO ELETRÓLITOS.

C1- Correlação de FERRO FONTÁN et al. (1981):

$$a_w(\text{mistura}) = X_1 \exp[-K_M \cdot X_2^2]$$

Onde: X_1 = fração molar do solvente;
 X_2 = fração molar do soluto.

$$K_M = \sum_s K_s C_s (M_M/M_s)$$

Onde: M_M = peso molecular médio;

$$M_M = (\sum_s C_s / M_s)^{-1};$$

M_s = peso molecular do soluto;

K_s = constante de correlação do soluto (Dados em CHIRIFE et al., 1980 e CHIRIFE et al., 1982);

C_s = fração mássica do soluto no total de sólidos.

Os valores de K_s e M_s retirados da literatura encontram-se na tabela C1.

TABELA C1 - Valores de peso molecular e constante de correlação para vários componentes puros.

Componente	M_s	K_s
Sacarose	342	6,47
Frutose	180	2,25
Glicose	180	2,25
Ácido Cítrico	192	6,2

Partindo de um suco de tangerina concentrado (64,2°Brix) com 65,27% sólidos totais, onde os maiores e os únicos componentes são os açúcares e o ácido cítrico, obtém-se a tabela C2.

TABELA C2 - Composição percentual em peso do suco de tangerina.

Suco	%peso (Cs)			
	Sacarose	Frutose	Glicose	Ácido Cítrico
Tangerina	52,55	25,33	13,48	8,63

$$\sum C_s = 1$$

s

Para o cálculo de M_M :

$$M_M = \left(\sum C_s / M_s \right)^{-1};$$

s

$$M_M = (0,5255/342 + 0,2533/180 + 0,1348/180 + 0,0863/192)^{-1}$$

$$M_M = 241,42$$

Calculando então K_M :

$$K_M = \sum K_s C_s (M_M / M_s)$$

s

$$K_M = 6,42 \cdot 0,5255 \cdot (241,42/342) + 2,25 \cdot 0,2533 \cdot (241,42/180) + 2,25 \cdot 0,1348 \cdot (241,42/180) + 6,2 \cdot 0,0863 \cdot (241,42/192)$$

$$K_M = 4,24$$

A equação de predição de atividade de água para o suco de tangerina se torna:

$$a_w(\text{suco}) = X_1 \exp[-4,24 \cdot X_2^2]$$

Onde $X_2 = m/(m+55,5)$

$$m = w/ M_M$$

m = molalidade total e w = peso total do soluto por litro de água

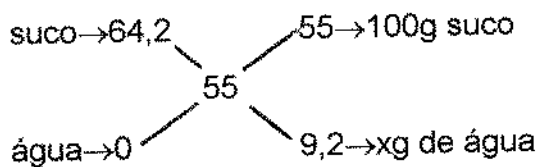
$$X_1 = 1-X_2$$

Partindo-se sempre de 100g de suco concentrado (64,2°Brix), pode-se obter, através de regra de três, a massa de água necessária para obtenção de soluções a outras concentrações (outros °Brix).

Ex:

100g suco (64,2°Brix) tem 65,27% sólidos totais e 34,73% água

Para obtenção de solução a 55°Brix:



$$x = \frac{9,2 \cdot 100}{55} = 16,72$$

A massa total de água da solução 55°Brix se torna $34,73+16,72 = 51,45$ de água enquanto a massa total de sólidos continua a ser 65,27%

$$w = 65,27/51,45 \cdot 10^{-3} = 1268,61 \text{ g/l}$$

$$m = w/M_M = 1268,61/241,42 = 5,255$$

Sendo assim obtem-se a tabela C3

TABELA C3 - Composição em fração molar e valores de atividade de água preditos por FERRO FONTÁN et al. (1981), a diversas concentrações, para o suco de tangerina.

Brix	Soluto(g)	Solvente(g)	w(g/l)	m	X ₂	X ₁	a _w (suco)
55	65,27	51,45	1268,61	5,255	0,086	0,914	0,885
50	65,27	63,13	1033,90	4,283	0,072	0,928	0,908
45	65,27	77,38	845,50	3,494	0,059	0,941	0,927
40	65,27	95,23	685,39	2,839	0,049	0,951	0,942
35	65,27	118,13	552,53	2,289	0,040	0,960	0,954
30	65,27	148,73	438,85	1,818	0,032	0,968	0,964
25	65,27	191,53	340,78	1,412	0,025	0,975	0,973
20	65,27	255,73	255,23	1,057	0,019	0,981	0,980
15	65,27	362,73	179,94	0,745	0,013	0,987	0,986
10	65,27	576,73	113,17	0,469	0,008	0,992	0,991

C2- Correlação de CHEN (1987b):

$$a_w (\text{mistura}) = \frac{1 - X_s - bX_s}{1 - X_s - bX_s + EX_s}$$

Onde: X_s = (kg sólidos/kg de solução);

$$E = M_w/M_s$$

M_w = Peso molecular da água;

M_s = Peso molecular do soluto.

$$M_s = \frac{K \cdot X_{s0}}{(1 - X_{s0} - bX_{s0}) \cdot \Delta t_0}$$

Onde: K = RT₀²/L₀ = 1860kg.K/kg mol)

R = Constante dos gases (1,98kcal/kg mol .K);

T₀ = temperatura de congelamento da água (273K);

L_0 = calor latente de fusão da água a 273K (79,72kcal/kg);

X_{s0} = (kg inicial de sólidos/kg de solução);

$-\Delta T_0 = T_1 - T_0$ (T_1 é a temperatura inicial de congelamento em Kelvin).

$$b = \frac{X_{s1}\Delta t_2 - X_{s2}\Delta t_1}{X_{s1}X_{s2}(\Delta t_2 - \Delta t_1)} - 1$$

Partindo de um suco de tangerina concentrado (64,2°Brix) com 65,27% sólidos totais.

Para o caso do suco de tangerina e partindo-se do suco concentrado ($X_s = 0,6527$), pode-se fazer as diluições do mesmo para obtenção de soluções a outras concentrações (outros °Brix). Foi utilizado o mesmo cálculo utilizado para a equação de FERRO FONTÁN et al. (1981). Os resultados encontram-se na tabela C4.

TABELA C4 - Composição em fração mássica e de depressão do ponto de congelamento, a diversas concentrações, para o suco de tangerina.

Brix	Soluto(g)	Solvente(g)	Solução	X_s (soluto/solução)	Δt
55	65,27	51,45	116,72	0,5592	28
50	65,27	63,13	128,4	0,5083	26
45	65,27	77,38	142,65	0,4574	22,5
40	65,27	95,23	160,5	0,4067	18,8
35	65,27	118,13	183,4	0,3559	15,5
30	65,27	148,73	214	0,3050	12,9
25	65,27	191,53	256,8	0,2542	9,1
20	65,27	255,73	321	0,2033	6,7
15	65,27	362,73	428	0,1525	4,6
10	65,27	576,73	642	0,1017	0,916 = Δt_0

$$b = \frac{0,1525 \cdot 15,5 - 0,3559 \cdot 4,6}{0,1525 \cdot 0,3559 (15,5 - 4,6)} - 1 = 0,2282$$

$$M_s = \frac{1860.0,1017}{(1-0,1017-0,2282.0,1017).0,916} = 235,986$$

$$E = \frac{18}{235,986} = 0,0763$$

Portanto, para o suco de tangerina:

$$a_w(\text{mistura}) = \frac{1-X_s-0,2282X_s}{1-X_s-0,2282X_s+0,0763X_s}$$

Os resultados da predição da atividade de água encontram-se na tabela C5.

TABELA C5 - Composição em fração mássica e valores de atividade de água preditos por CHEN (1987b), a diversas concentrações, para o suco de tangerina.

Brix	Xs (soluto/solução)	a_w(suco)
55	0,5592	0,880
50	0,5083	0,906
45	0,4574	0,926
40	0,4067	0,942
35	0,3559	0,954
30	0,3050	0,964
25	0,2542	0,973
20	0,2033	0,980
15	0,1525	0,986
10	0,1017	0,991