

## UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

# LUANA REIS VIEIRA

Engenheira de Alimentos

## ESTUDO DA DESCRISTALIZAÇÃO TÉRMICA DO MEL SOB INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

## APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

FLÁVIO LUIS SCHMIDT ORIENTADOR

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida por Luana Reis Vieira, aprovada pela comissão julgadora em \_\_\_/\_\_\_ e orientada pelo Prof. Dr. Flávio Luis Schmidt.

Assinatura do Orientador

#### FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR CLAUDIA AP. ROMANO DE SOUZA – CRB8/5816 - BIBLIOTECA DA FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

Vieira, Luana Reis, 1982 -

V673e Estudo da descristalização térmica do mel sob influência da agitação / Luana Reis Vieira. -- Campinas, SP: [s.n.], 2012.

> Orientador: Flávio Luis Schmidt. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

 Mel. 2. Calor - Transmissão. 3.
 Hidroximetilfurfural. 4. Diastase. I. Schmidt, Flávio Luis.
 II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título

#### Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Study of thermal liquefying crystallized honey under stirring Palavras-chave em inglês (Keywords): Honey Hydroxymetylfurfural Heat - Transmission Diastase Área de concentração: Tecnologia de Alimentos Titulação: Mestre em Tecnologia de Alimentos Banca examinadora: Flávio Luis Schmidt [Orientador] Bruno de Andrade Martins Priscilla Efraim Data da defesa: 19/03/2012 Programa de Pós Graduação: Tecnologia de Alimentos

### **BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Flávio Luis Schmidt (orientador)

Prof. Dr. Bruno de Andrade Martins (membro titular)

> Prof<sup>a</sup>. Dra. Priscilla Efraim (membro titular)

Prof<sup>a</sup>. Dra. Neura Bragagnolo (membro suplente)

Dr. Roberto Machado de Moraes (membro suplente)

Dedico este trabalho para os meus amores **Fabio e Flora** que me ajudaram com paciência, amizade, carinho e amor

### AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a natureza e as abelhas, por produzirem o maravilhoso mel! Sem elas este trabalho não poderia ter sido realizado,

A minha família por estarem ao meu lado nos momentos difíceis,

A minha mãe Judith, meu pai Rubens e minha irmã Paloma pelo amor dedicado, pela educação e princípios que carrego comigo,

Ao professor Flávio Schmidt pela orientação, atenção, conhecimento compartilhado e amizade,

Ao pesquisador Roberto Moraes pela colaboração, interação e apoio,

Ao meu companheiro Fabio Carvalho por ter me ajudado com o summary e pelas dicas fornecidas,

A minha filha Florinha pela luz das minhas manhãs,

Aos amigos e colegas de laboratório em especial Carol Bitencourt e Daniela Godinho,

A Ana Koon que com sua sabedoria e paciência oriental está sempre ajudando a todos,

A estagiária Kátia Akemi Tho, pela ajuda fornecida ao projeto,

A empresa Apidouro por fornecer o mel utilizado no projeto e pelas visitas e informações fornecidas,

A população brasileira pelos impostos destinados a educação e a pesquisa,

Ao Cnpq pela bolsa concedida,

A todos que direta ou indiretamente contribuíram ao trabalho.

Num zune-que-zune Lá vão pro jardim Brincar com a cravina Valsar com o jasmim Da rosa pro cravo Do cravo pra rosa Da rosa pro favo E de volta pra rosa

Venham ver como dão mel As abelhas do céu Venham ver como dão mel As abelhas do céu *(Vinícius de Moraes)* 

## ÍNDICE

L	ISTA DE TABELAS	X
L	ISTAS DE FIGURAS	xii
R	ESUMO	. xv
S	UMMARY	cvii
1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
	2.1. HISTÓRICO DO MEL	3
	2.2. DEFINIÇÃO	4
	2.3. COMPOSIÇÃO	5
	2.3.1. Constituintes	7
	2.3.1.1. Açúcares	7
	2.3.1.2. Umidade	8
	2.3.1.3. Ácidos do mel	9
	2.3.1.4. Hidroximetilfurfural	. 10
	2.3.1.5. Enzimas do mel	. 13
	2.3.1.6. Outros componentes	. 14
	2.3.1.7. Cor do mel	. 14
	2.3.2. Propriedades físico-químicas	. 16
	2.3.3. Propriedades térmicas	. 18
	2.3.4. Propriedades nutricionais e terapêuticas do mel	. 18
	2.4. PROCESSAMENTO DO MEL	.21
	2.4.1. Etapas anteriores ao beneficiamento	21
	2.4.2. Processamento convencional do mel	. 22
	2.5. CINÉTICA DE REAÇÃO QUÍMICA	31
	2.5.1. Influência da temperatura nas reações cinéticas	.32
	2.5.2. Cinética de formação do hidroximetilfurfural (HMF)	36
	2.6. TRANSFERÊNCIA DE CALOR E PARÂMETROS DE PENETRAÇÃO	37

3. MATERIAL E MÉTODOS 40	
3.1. MATERIAL	J
3.1.1. Amostras	
3.1.2. Preparo das amostras 41	
3.1.3. Características da embalagem42	
3.2. METODOLOGIA 43	
3.2.1. Determinações físico-químicas43	
3.2.1.1. Teor de umidade e de sólidos solúveis	
3.2.1.2. pH e acidez total 44	
3.2.1.3. Índice de formol 44	
3.2.1.4. Teor de cinzas 44	
3.2.1.5. Teor de açúcares totais e redutores	
3.2.1.6. Viscosidade Aparente 46	i
3.2.1.7. Condutividade	
3.2.1.8. Cor	Ì
3.2.1.9. Conteúdo de HMF 47	,
3.2.1.10. Atividade diastásica 48	
3.2.2. Propriedades do mel sob influência do aquecimento	
3.2.3. Determinação da cinética de formação de HMF	
3.2.4. Determinação da cinética de degradação da diastase	
3.2.5. Avaliação da descristalização do mel50	
3.2.5.1. Descristalização em banho aquecido sob agitação 50	
3.2.5.2. Cálculo dos parâmetros de transferência térmica	
3.2.5.3. Formação de HMF e degradação da diastase ao final dos ensaio	s
	1
3.2.5.4. Avaliação da descristalização após o aquecimento 60	1
3.2.5.5. Descristalização do mel pelo processo convencional	
3.2.5.6. Ampliação de escala dos parâmetros de penetração de calor . 61	
3.2.5.7. Agitação da embalagem de forma axial62	
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES63	j

9	ANEXOS	115
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	101
5	CONCLUSÃO	100
	4.6.2. Ensaio com agitação axial	98
	4.6.1. Ampliação de escala dos parâmetros de penetração de calor	97
4	4.6. PROCESSO DE DESCRISTALIZAÇÃO PROPOSTO	95
	4.5.4. Comparação da descristalização pelo processo convencional	93
	4.5.3. Avaliação da descristalização após aquecimento	90
	térmicos	88
	4.5.2. Avaliação dos parâmetros de gualidade do mel ao final dos ens	saios
	4.5.1 Estudo da descristalização em banho térmico agitado	05
4	4.5. AVALIAÇAU DUS PRUCESSUS TERMICUS DE DESCRISTA NO MEI	LIZAÇAŬ 85
4		81 11740ão
4	4.3. CINETICA DE FORMAÇAO DE HMF	75
	4.2.4. Conteúdo de HMF	73
	4.2.3. Análise de Cor	72
	4.2.2. Teor de açúcares totais e redutores	71
	4.2.1. pH, acidez e índice de formol	67
	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	67
	4.2. AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO MEL APÓS TRATAMENTO T	ÉRMICO
4	4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE MEL	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Quantidades médias (%) dos maiores constituintes do mel, de acordo	com
estudos realizados em quatro países	6
Tabela 2.2. Composição média de 490 amostras de méis florais e desvios das médias	\$8
Tabela 2.3. Valores nutricionais para o mel (por porção e 100g)1	9
Tabela 2.4. Parâmetros cinéticos (D, z e Ea) de vários constituintes alimentícios	e a
temperatura de referência utilizada3	5

Tabela 3.1. Relação do conteúdo de água do mel com o índice de refração				
Tabela 3.2. Escala de cores de Pfund para classificação de mel				
Tabela 3.3. Planejamento dos ensaios representando as variáveis temperatura	ае			
velocidade de agitação58				

Tabela 4.1. Composição inicial das amostras de mel63
Tabela 4.2. Valores dos parâmetros estabelecidos pelas normas vigentes64
Tabela 4.3. Valores de pH, acidez total e índice de formol das amostras de mel durante aquecimento a 50°C
Tabela 4.4. Valores de pH, acidez total e índice de formol das amostras de mel durante aquecimento a 70ºC
Tabela 4.5. Valores de pH, acidez total e índice de formol das amostras de mel durante aquecimento a 90ºC
Tabela 4.6. Teores de açúcares totais e redutores do mel euc2 aquecido a $50^\circ C$ 71
Tabela 4.7. Teores de açúcares totais e redutores do mel euc2 aquecido a $70^\circ C$ 72
Tabela 4.8. Teores de açúcares totais e redutores do mel euc2 aquecido a $90^\circ C$ 72
Tabela 4.9. Coloração do mel determinado espectrofometricamente
Tabela 4.10. Conteúdo de HMF da amostra de mel de nabo sob influência de trêstemperaturas de aquecimento74

Tabela 4.11. Conteúdo de HMF da amostra de mel de euc1 sob influência de trêstemperaturas de aquecimento
Tabela 4.12. Conteúdo de HMF da amostra de mel de euc2 sob influência de trêstemperaturas de aquecimento
Tabela 4.13. Parâmetros cinéticos da reação de formação de HMF para as amostras de mel estudadas aquecidas a 50°C, 70°C e 90°C77
Tabela 4.14. Parâmetros cinéticos para formação de HMF em diferentes tipos de méisobtidos por Fallico et al. (2004)
Tabela 4.15. Constante cinética obtida da formação do HMF no mel euc2 aquecido adiferentes temperaturas
Tabela 4.16. Resistência térmica de vários constituintes de produtos alimentícios 81
Tabela 4.17. Atividade diastásica da amostra euc2 sob influência de três temperaturas etempo de aquecimento
Tabela 4.18. Parâmetros cinéticos da reação de degradação da diastase em mel de euc2 aquecido a 58ºC, 75ºC e 95ºC83
Tabela 4.19. Constante cinética obtida da degradação da diastase no mel euc2 aquecidoa diferentes temperaturas83
Tabela 4.20. Parâmetros cinéticos de degradação térmica enzimática
Tabela 4.21. Parâmetros fh* e jh dos ensaios de descristalização do mel euc2 aquecido a 58ºC, 75ºC e 95ºC sob agitação
Tabela 4.22. Valores de "processamento" e concentração final dos parâmetros dequalidade (HMF e diastase) da amostra de mel euc289
Tabela 4.23. Observação visual da descristalização do mel euc2 aquecido a diferentestemperaturas e sob influência da agitação90
Tabela 4.24. Parâmetros de penetração de calor dos ensaios de descristalização do mel euc2 aquecidos em estufa a 58ºC (simulação do processo convencional)

Tabela 4.26. Valores para coeficiente de transferência de calor	97
Tabela 4.27. Parâmetros de penetração de calor do ensaio de descristalização	do mel
euc2 aquecido a 75ºC e 20 rpm com agitação axial	98
Tabela 4.28. Valores de "processamento" e concentração final dos parâmet	tros de
qualidade (HMF e diastase) da amostra de mel euc2 aquecida a 75ºC e 20 r	pm em
agitação axial	99

## LISTAS DE FIGURAS

Figura 2.1. Formação do ácido glucônico (principal ácido presente no mel), a partir da glicose sendo 1-oxidação catalítica, 2A-hidrólise da glucolactona e 2B-redutase 10
Figura 2.2. Estrutura química do 5-hidroximetil-2-furaldeido (HMF)11
Figura 2.3. Exemplos de cor em méis oriundos de diferentes floradas15
Figura 2.4. Teores de água no mel de trevo sob diversos graus de umidade relativa do ar
Figura 2.5. Viscosidade do mel em função do teor de água18
Figura 2.6. Fluxograma convencional de processamento do mel
Figura 2.7. Chegada do mel em tambores lacrados e identificados
Figura 2.8. Mel a ser selecionado para amostragem25
Figura 2.9. (a) Amostragem e (b) retirada do mel para análises físico-químicas26
Figura 2.10. (a) Equipamentos para determinações físico-químicas e (b) amostras de mel para análises
Figura 2.11. Sala de aquecimento para descristalização do mel com (a) detalhe do ducto de ventilação forçada de ar aquecido e (b) tambores sendo aquecidos
Figura 2.12. Remoção de (a) sólidos suspensos com b) peneiras
Figura 2.13. (a) Tanque pré-homogeneizador e (b) mistura de méis
Figura 2.14. Filtração do mel pressurizada29 Figura 2.15. Desumidificador29
Figura 2.16. (a) Envase do mel e (b) embalagem para comercialização interna30

#### Figura 2.17. Transporte (a) dos tambores para comercialização e (b) para exportação30

Figura 3.1. Mel de eucalipto (safra 2010) (a) acondicionado em vidro de 250g, (b) detalh da cristalização natural	е
Figura 3.2. Dimensões da embalagem de vidro42	
Figura 3.3. Foto do acondicionamento em banho termostático das amostras de mel em tubos fechados	
Figura 3.4. Banho termostatizado antes da montagem, (a) vista frontal e (b) vista superio	r
Figura 3.5. Banho termostatizado modificado para os ensaios	
Figura 3.6. Detalhe da garra acoplada ao eixo de rotação53	
Figura 3.7. Detalhe do dispositivo que segurava a embalagem no interior do banho; (a) na posição vertical e (b) na posição horizontal	ι
Figura 3.8. (a) Vista lateral e (b) superior do sistema para acoplagem da embalagem d mel	е
Figura 3.9. Imagem do equipamento completo contendo a cuba, banho de aquecimento eixo do agitador, variador de rotação e aquisitor de dados	),
Figura 3.10. (a) Registrador de temperatura, b) saídas dos termopares	
Figura 3.11. Variador de velocidade56	
Figura 3.12. Simulação da descristalização do mel euc2 realizada pelo process convencional (a) e (b) realizado em estufa61	0
Figura 4.1. Cinética de formação de HMF (InHMF x t) do mel de nabo76	
Figura 4.2. Cinética de formação de HMF (InHMF x t) do mel de euc 176	
Figura 4. 3. Cinética de formação de HMF (InHMF x t) do mel de euc 277	

Figura 4.6. Representação da equação de Arrhenius para a degradação da diastase da amostra euc2 aquecida a diferentes temperaturas
Figura 4.7. Valores do parâmetro fh da amostra de mel euc2 aquecidos a 58ºC, 75ºC e 95ºC sob diferentes velocidades de rotação
Figura 4.8. Amostra euc2 aquecida a 75ºC e sob agitação a 20 rpm90
Figura 4.9. Microfotografia de cristais de açúcar dispersos na amostra euc2 submetido à agitação de 20 rpm e aquecimento à 58ºC91
Figura 4.10. Ampliação microscópica de um dos cristais encontrados na amostra euc2 submetido à agitação de 20 rpm e aquecimento à 58ºC
Figura 4.11. Microfotografia da aglomeração de cristais da amostra euc2 submetido à agitação de 20 rpm e aquecimento à 58ºC
Figura 4.12. Microfotografia de grão de pólen encontrado na amostra euc2 submetido à agitação de 40 rpm e aquecimento à 75ºC

#### RESUMO

O mel pode ser definido como uma solução concentrada de acúcares. Possui enzimas, ácidos orgânicos e outros compostos. O aquecimento do mel é usualmente utilizado para descristalizar e facilitar o processamento. Atualmente na indústria o mel é aquecido por convecção forçada de ar e pode demorar de 4 a 7 dias, onerando o processamento. O emprego de altas temperaturas no mel pode alterar muitas de suas propriedades, como diminuição da enzima diastase e aumento do hidroximetilfurfural (HMF), importantes indicadores de qualidade. O objetivo do trabalho foi estudar o processo de descristalização do mel frente ao tratamento térmico em banho de água sob agitação, visando desenvolver métodos mais eficientes para a descristalização do produto. A partir dos dados da história térmica do mel, os parâmetros cinéticos de transferência de calor e os impactos do aquecimento nas propriedades do mel foram verificados. Foram utilizados três tipos de méis para avaliação de suas propriedades sob influência do aquecimento e determinação das cinéticas de reação. Avaliaram-se as alterações no pH, acidez, índice de formol e cor, além da atividade diastásica e conteúdo de HMF formados nas temperaturas de 50, 70 e 90ºC. Para os estudos de descristalização foram realizados 12 ensaios utilizando-se mel de eucalipto, safra 2010, aquecido nas temperaturas de 58, 75 e 95°C e velocidades de rotação 0, 20, 30 e 40 rpm. O aquecimento a 50 e 70°C não produziu importantes alterações na sua composição inicial, entretanto a 90ºC as alterações começaram a se evidenciar. Os resultados obtidos demonstraram que a formação de HMF e a destruição da diastase puderam ser descritos pelo modelo cinético de primeira ordem com Ea (energia de ativação) de 19,5 kcal/mol, z (índice térmico) de 27,7ºC e Q<sub>10</sub> (quociente de velocidade) de 2,3; para a formação do HMF e Ea de 31,4 kcal/mol, z de 17,8°C e Q<sub>10</sub> de 4,3 para a degradação da diastase, sendo notada a maior dependência desta com a temperatura. Foram encontrados menores valores de fh (parâmetro do efeito da temperatura) com o aumento da agitação das embalagens e também com o aumento da temperatura empregada, sendo possível a partir da cinética das reações, estimarem as concentrações finais de HMF e diastase. O ensaio com melhores resultados para a descristalização do mel foi a 75ºC e 20 rpm onde o mel apresentou-se totalmente descristalizado e sem perdas significativas da gualidade. O fh encontrado para este ensaio foi de 16 min e coeficiente de transferência de calor 54,2 W/m<sup>2</sup>.ºC. Foi possível concluir que o uso de tratamento térmico em banho sob agitação para descristalização do mel melhora as propriedades de transferência de calor reduzindo

o tempo total de processo, mantém as características de qualidade do mel em níveis aceitáveis, podendo ser empregado para otimização, rapidez de fluxo, eficiência da descristalização e aumento da produtividade nas indústrias.

Palavras chaves: mel, descristalização, transferência de calor, hidroximetilfurfural, diastase.

#### SUMMARY

Honey can be defined as a concentrated solution of sugars, containing many organic acids, pigments and other compounds. Heating of honey is usually utilized to dissolve the sugar crystals, making a more acceptable product. Nowadays, at big industries, honey is heated by forced air convection, which takes 4 to 7 days. This process is quite onerous, becoming a problem on honey processing. High temperatures can change many properties of honey, like decrease in diastase activity and increase in hydroxymetylfurfural (HMF) contents, important indicators of honey's guality. The aim of the present work was to study the liquefying crystallized honey process using thermal treatment in water bath under stirring, in order to develop more efficient methods of doing it. The work intended to verify, based on data from the thermal history of honey, the kinetic parameters of heat transfer and the consequences of heating on honey properties. To evaluate these consequences and to determine the reaction kinetics, three kinds of honey were used. The parameters: pH, acidity, formaldehyde contents and color, besides diastase activity and HMF contents were evaluated at 50, 70 and 90°C. To study liquefying crystallized honey process only eucalyptu's honey, crop 2010, was used. It was submitted to 12 essays, using temperatures of 58, 75 and 95°C, and stirring speed of 0, 20, 30 and 40 rpm. At 50 and 70°C the changes observed in honey properties were not important, becoming significant at 90°C. The results obtained demonstrated that production of HMF and degradation of diastase could be described by the kinetic model of first order with Ea of 19,52 kcal/mol, z of 27,7°C and Q10 of 2,32 for HMF production and Ea de 31,4 kcal/mol, z de 17,8°C e Q<sub>10</sub> de 4,27 for diastase. It was noted that diastase had the great temperature dependency. Increase in temperature and stirring speed of honey container, leds to decrease in fh (parameter of temperature effect) values. The reaction kinetics provided, in addition to kinetic parameters, estimated values of final concentrations of HMF and diastase. The essay with best results for liquefy crystallized honey was that of 75°C and 20rpm, in which honey was fully liquefied with no significant loss of quality. In this essay a fh value of 16 min and a heat transfer coefficient of 54,2 W/m<sup>2</sup>. <sup>O</sup>C were found. It was possible to conclude that use of heating treatment in water bath under stirring for liquefying crystallized honey improve the heat transfer properties, reducing total processing time, keep quality characteristics of honey at acceptable levels and, therefore, can be employed at the honey processor industries for optimization, flow guickness, efficiency in liguefying crystallized honey and increase in productivity.

Key-words: honey, liquefying crystallized honey, heat transfer, hydroxymetylfurfural, diastase.

#### 1 INTRODUÇÃO

O mel é fonte de energia e vida. Alimento nutritivo e de grandes benefícios para a saúde humana, é produzido integralmente pelas abelhas e colhido pelo homem.

As abelhas transformam o mel através de reações enzimáticas que ocorrem em suas glândulas hipofaringeanas a partir de néctar e exsudatos de plantas e insetos. É consumido em todas as partes do mundo e já teve em sua história lugar de honra e destaque.

O mel é o único material adoçante que pode ser armazenado e usado exatamente como produzido na natureza. Nenhum refino ou processamento é necessário antes de consumir este material, o qual é largamente utilizado desde os primórdios da história (WHITE e WHITE JUNIOR, 1979a).

Os componentes majoritários do mel são representados pelos açúcares, glicose e frutose, e água (WHITE e WHITE JUNIOR, 1979b). Outros componentes presentes em menores quantidades como proteínas, minerais, ácidos orgânicos, vitaminas, enzimas são responsáveis pelas características de doçura, aroma e textura do mel (CRANE, 1983).

O consumo de mel brasileiro é ainda muito baixo, porém vem crescendo nos últimos anos, provavelmente, devido à revolução ecológica, preocupação com a biodiversidade e procura por alimentos mais saudáveis, funcionais e naturais (GONÇALVES, 1984; AGRONLINE, 2005).

O Brasil apresenta características especiais de flora e clima que aliadas à presença da abelha africanizada lhe conferem um potencial fabuloso para a atividade apícola, ainda pouco explorada.

Grande parte da produção brasileira de mel é exportada. Deste modo, as exigências e peculiaridades dos mercados além das fronteiras definem as principais tendências no setor. A produção de mel no Brasil é ainda muito pequena na escala mundial (40 mil toneladas de mel por ano), apresentando destaque para a região sudeste (São Paulo), nordeste (Ceará e Piauí) e sul (Rio Grande do Sul e Santa Catarina). Segundo dados da Associação Brasileira dos exportadores de Mel (ABEMEL, 2009), em 2009 o total das exportações brasileiras bateu o recorde dos últimos cinco anos em mais de 25,5 mil toneladas de mel.

As etapas de processamento visam basicamente um aquecimento do mel para descristalização e melhora nas operações de fluxo, homogeneização e posterior filtração

1

para eliminação de materiais indesejáveis (pólen, cera, materiais não característicos), redução da umidade (para méis com alto teor de umidade) e envase.

A cristalização do mel e o tamanho dos cristais formados variam em função do conteúdo de água, proporção de frutose e glicose e história térmica, ou seja, as condições de temperatura que foi exposto o mel desde sua obtenção. A cristalização confere ao mel aspecto indesejável para os consumidores e representa importante problema tecnológico como dificuldade de manipulação e fluidez nos processos. Outra desvantagem é a perda de homogeneidade devido à formação e coexistência de duas fases (cristalina e líquida), com aumento da umidade da fase líquida e possibilidade de multiplicação de leveduras (TOSI et al., 2002).

O processo de descristalização do mel na indústria é realizado por convecção forçada de ar aquecido. Este processo é bastante demorado e por vezes ineficiente, tornando esta etapa um grave entrave ao processamento.

O tratamento térmico aplicado ao mel pode destruir vitaminas e bionutrientes presentes, assim como diminuir a atividade diastásica e aumentar o conteúdo de hidroximetilfurfural (HMF); dois parâmetros considerados importantes para a qualidade do mel (CRANE, 1983).

O aquecimento do mel tem sido estudado desde a década de 50. Encontram-se alguns estudos sobre metodologias, análises físico-químicas para caracterização do mel, cinéticas de formação de compostos e destruição enzimática com o aquecimento, estocagem e/ou mudanças de embalagens (WEDMORE, 1955; WHITE e PAIRENT, 1959; TELLEZ e PAREDES, 1972; DONER, 1977; WHITE e WHITE JUNIOR, 1978; TOSI et al., 2002; MELO et al., 2003, FALLICO et al., 2004). Entretanto poucas inovações na área do estudo da descristalização do mel têm sido reportadas.

O presente trabalho teve por objetivo estudar o processo de descristalização do mel frente ao tratamento térmico em banho de água sob agitação, visando desenvolver métodos mais eficientes para a descristalização do produto. Uma nova tecnologia que utiliza como meio de transferência de calor a água e não o ar, aliada ao aumento da velocidade de transferência de calor pela agitação foi proposta. A partir dos dados de levantamento da história térmica do mel, verificaram-se os parâmetros cinéticos de transferência de calor no processo de descristalização e os impactos do aquecimento nas propriedades do mel. Além disso, realizou-se uma comparação entre o processo atualmente utilizado pela indústria processadora de mel e a nova tecnologia proposta para descristalização. Os objetivos específicos foram estudar a cinética de formação do HMF e

a cinética de degradação da diastase, além de comparar duas formas de agitação da embalagem de mel.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. HISTÓRICO DO MEL

O mel é um dos produtos alimentícios mais antigos e utilizados com diversos propósitos nas mais diferentes e remotas civilizações. Acredita-se que logo após o surgimento das plantas com flores e da produção de néctar e pólen, antes mesmo da existência do homem na Terra, surgiram as abelhas e sua produção e estoque de mel. As abelhas provavelmente são originárias da África Tropical, de onde se difundiram para as demais regiões do planeta.

Nas civilizações antigas o mel era sagrado e considerado símbolo de riqueza, nobreza e poder. Além do seu uso na culinária pelos povos ricos, era de extrema importância na medicina. No Egito antigo, por exemplo, o mel ocupava um lugar de honra entre os principais produtos alimentares e meios terapêuticos. O mais antigo documento da medicina egípcia é um velho papiro de 3500 a.C. chamado "Livro de preparação de medicamentos para todas as partes do corpo humano" (IORICH, 1981 apud STONOGA, 1990), onde o mel era incluído na maioria das preparações medicamentosas.

Muitas explorações arqueológicas retratam que a descoberta do mel pelo homem é muito antiga. Documentos através de inscrições em placas de argila, pinturas em cavernas e livros sagrados relatam a relação das abelhas com o homem.

O Rig – Veda, documento mais antigo da literatura hindu provavelmente compilado entre 3000 e 2000 a.C., contém muitas referências sobre as abelhas e o mel. Esse livro como muitas outras fontes mostram como são antigas algumas das crenças sobre o mel, que foram cultuados pelo povo Indo – Europeu através dos séculos (CRANE, 1976 apud STONOGA, 1990).

No início, a procura dos enxames pelo homem era extremamente agressiva e destrutiva. As abelhas nidificavam em locais de difícil acesso e de grande risco para os coletores. Naquela época, o alimento ingerido era uma mistura de mel, pólen, crias e cera, pois o homem ainda não sabia como separar os produtos do favo. Dessa forma os

enxames, muitas vezes, morriam ou fugiam, obrigando o homem a procurar novos ninhos cada vez que necessitasse retirar mel para consumo (EMBRAPA, 2003).

Na Idade Média, em algumas regiões da Europa, as árvores eram propriedades do governo, sendo proibido derrubá-las, pois elas poderiam servir de abrigo a um enxame no futuro. Os enxames eram registrados em cartório e deixados de herança por escrito, o roubo de abelhas era considerado um crime imperdoável, podendo ser punido com a morte (EMBRAPA, 2003).

Os egípcios foram os pioneiros na criação de abelhas. Inicialmente extraíam o mel dos ocos das árvores e colocavam as abelhas em potes de barro. A retirada do mel ainda era muito similar à "caçada" primitiva, entretanto, os enxames podiam ser transportados e colocados próximos à residência do produtor. A colméia artesanal era construída de casca de sobreiro, de barro cozido, de palha torcida e costurada.

Foram realizados vários estudos no sentido de se coletar o mel sem que para isso fosse necessário sacrificar as abelhas. Com o aprimoramento das técnicas os enxames foram sendo transferidos para as colônias móveis (PEGORARO, 2007).

Foi Langstroth, em 1851, que verificou que as abelhas utilizavam espaços definidos para deposição de seus produtos. Essa descoberta simples das medidas utilizadas pelas abelhas foi uma das chaves para a apicultura racional, dando origem à colméia de quadros móveis e favorecendo o avanço tecnológico na área da apicultura (PAIXÃO, 1956).

#### 2.2. DEFINIÇÃO

Entende-se por mel o produto obtido pelas abelhas melíferas a partir do néctar das flores, das secreções precedentes de partes vivas de plantas ou excreções de insetos sugadores de plantas, que as abelhas recolhem, metabolizam, combinam com outras substâncias, armazenam e deixam maturar nos favos da colméia (BRASIL, 2000).

O valor de uma planta pelas abelhas é determinado pela quantidade e qualidade de néctar produzido por elas. O néctar é uma secreção das flores composta de uma solução de açúcares que varia de 5,0 a 80,0%, dos quais cerca de 95,0% destas substâncias são açúcares e o restante são aminoácidos (0,05%), minerais (0,02-0,45%), ácidos orgânicos, vitaminas e compostos aromáticos (BOGDANOV, 1999).

O néctar é transportado para a colônia e irá sofrer mudanças em sua concentração (perda de umidade) e composição química, para só então ser armazenado nos alvéolos.

Mesmo durante o seu transporte, secreções de várias glândulas, principalmente das glândulas hipofaringeanas são acrescentadas, introduzindo ao material original, enzimas como a invertase ( $\alpha$ -glicosidase), diastase ( $\alpha$ - e  $\beta$ -amilase), glicose oxidase, catalase e fosfatase (EMBRAPA, 2006).

A elaboração do mel resulta em duas reações principais que ocorrem no néctar sendo uma física pela desidratação, cujo teor de água varia de 30 a 80%, por meio da evaporação da água na colméia e absorção no papo das abelhas e a outra reação, pela transformação da sacarose em glicose e frutose, por meio da ação da enzima invertase (LENGLER, 2000).

O amadurecimento do mel acontece nas células abertas do favo e somente será operculada, ou seja, receberá a tampa de cera quando o mel atingir a densidade adequada. O mel verde será aquele que ainda não foi completamente maturado, fluido demais, com água em excesso e que ainda não recebeu suficiente inversão dos açúcares por ação das enzimas (STONOGA, 1990).

#### 2.3. COMPOSIÇÃO

A composição e o valor nutritivo do mel dependem fundamentalmente da origem floral. Além das fontes vegetais das quais é derivado, a composição exata do mel depende também de diferentes fatores, como o solo, a espécie da abelha, o estado fisiológico da colônia, o estado de maturação do mel, as condições meteorológicas por ocasião da colheita, entre outros (PAMPLONA, 1989; CAMPOS, 2003). A grande variação que se pode ter em tipos de méis é um excelente atrativo.

O mel é uma solução concentrada de açúcares dos quais os monossacarídeos, frutose e glicose, perfazem cerca de 70%, os dissacarídeos, incluindo a sacarose e a maltose, somam 10% e água onde os açúcares estão dissolvidos varia entre 17 e 20% (CRANE, 1983). Contém ainda uma mistura complexa de carboidratos, enzimas, aminoácidos, ácidos orgânicos, minerais, substâncias aromáticas, pigmentos e grãos de pólen, podendo conter cera de abelhas provenientes do processo de extração. Tais compostos presentes em pequenas quantidades são responsáveis pelo sabor, aroma e cor do mel (WHITE e WHITE JUNIOR, 1979a; BRASIL, 2000).

Cerca de 181 substâncias diferentes foram identificadas no mel, algumas das quais não são encontradas em nenhum outro produto (CRANE, 1983). Além disso, o mel

é o único adoçante natural que não necessita de nenhuma intervenção do homem para ser produzido, elaborado ou mesmo consumido.

As porcentagens médias e extremas dos principais constituintes do mel, provenientes de diversos países, são apresentadas na Tabela 2.1 onde é possível verificar a concentração excepcionalmente alta dos açúcares que estão dissolvidos na água (CRANE, 1983).

Componentes	Romênia (1955)	URSS (1963)	EUA (1962)	Austrália (1974)	Variação
Frutose (F)	38,4	37,4	38,2	43,3	21,7 – 53,9
Glicose (G)	34,0	35,9	31,3	30,2	20,4 - 44,4
Sacarose (S)	3,1	2,1	1,3	2,5	0,0-7,6
F + G + S	75,5	75,4	70,8	76,0	
Água (A)	16,5	18,6	17,2	15,6	13,4 – 26,6
F + G + S +A*	92,0	94,0	88,0	91,6	
nº amostras	257	217	490	99	1063

 Tabela 2.1. Quantidades médias (%) dos maiores constituintes do mel, de acordo com estudos realizados em quatro países

Fonte: CRANE, 1983

(\*) Os constituintes menores mais importantes são identificados pelas médias americanas:

dissacarídeos redutores, calculados como maltose: 7,30% (2,70 – 16,0), açúcares superiores: 1,5% (0,10 – 8,5), ácido total (como glucônico): 0,57% (0,17 – 1,17), cinzas : 0,17% (0,02 – 1,03), nitrogênio: 0,94% (0,00 – 0,13)

A Legislação Brasileira, através da Instrução Normativa nº.11 de outubro de 2000, regulamenta o padrão de identidade e qualidade do mel a ser comercializado estabelecendo limites que servem para excluir os méis que sofreram algumas práticas de adulteração, processamento inadequado ou mesmo envelhecimento por estocagem prolongada (BRASIL, 2000). Tal Instrução Normativa estabelece métodos oficiais para análise da composição e avaliação de parâmetros físico-químicos do mel oriundos do CODEX ALIMENTARIUS (1993) e AOAC (1998).

Vale ressaltar que as leis e normas que regulamentam a produção e comercialização do mel brasileiro foram baseadas em referências e normas norteamericanas e européias, cuja realidade de flora, clima e solo são bem distintos do Brasil. Sendo assim, segundo Marchini (2000) se faz necessário uma padronização nacional que ateste a qualidade e legitimidade do mel brasileiro, que seja adequada às peculiaridades do mel produzido em diferentes regiões do Brasil e que permita aperfeiçoar as técnicas de produção e profissionalização da apicultura. Dessa forma, o mel de abelhas nativas (*Meliponas*), que não se adéquam à legislação vigente, poderá ser comercializado de maneira segura e ampla.

#### 2.3.1. Constituintes

#### 2.3.1.1. Açúcares

Os carboidratos representam a maior porção de matéria seca do mel, representando entre 95–99% dos sólidos totais do produto, sendo responsáveis, juntamente com o conteúdo de umidade, pelas qualidades e propriedades físicas do mel como doçura, viscosidade, propriedades térmicas, higroscopicidade, granulometria, poder rotatório, valor energético, além das propriedades antibacterianas que dependem da sua concentração (CRANE, 1975, 1990; DONER, 1977; WHITE e WHITE JUNIOR, 1979a; LAZARIDOU et al., 2004).

A composição dos açúcares no mel depende do conteúdo de sacarídeos no néctar ou melato. Os principais açúcares do mel são os monossacarídeos frutose (32-40%) e glicose (23-38%) e estes encerram cerca de 70 a 80% dos sólidos, sendo o restante representado por dissacarídeos (8-10%) e trissacarídeos (1,5%) (DONER, 1977; WHITE e WHITE JUNIOR, 1979b; SABATINE et al., 1989). Crane (1975) constatou a presença de outros monossacarídeos no mel, como a xilose, a ribose, a arabinose, a manose e a galactose encontradas em pequena proporção e relacionadas com a origem floral do mel.

A glicose determina a tendência da cristalização do mel por ter pouca solubilidade. Quando a porcentagem de glicose é maior que a de frutose, a tendência do mel sofrer cristalização aumenta, enquanto a frutose por sua alta higroscopicidade confere ao mel sua característica de doçura (WHITE e WHITE JUNIOR, 1979b; SCHIRMER, 1986; SEEMANN e NEIRA, 1988; HORN et al., 1996). A frutose é ligeiramente predominante na maioria dos méis, mas em alguns casos, a quantidade de glicose é superior como é o caso de mel de nabo e dente de leão (CRANE, 1983). O mel é tão supersaturado que, se for mantido num lugar frio, os açúcares menos solúveis começam a se cristalizar e o mel se torna, finalmente granulado; mas se o mel granulado for aquecido, os cristais redissolvem, e ele se torna líquido novamente (CRANE, 1983).

Os dissacarídeos representam cerca de 10% dos carboidratos, sendo que a maltose é o dissacarídeo presente em maior proporção (ao redor de 7%). A Tabela 2.2 elaborada por Doner (1977) apresenta uma média da composição de cerca de 490 tipos de méis florais americanos, assim como o desvio padrão e a faixa de variação. Através

7

desta tabela fica evidente a participação majoritária dos monossacarídeos glicose e frutose na composição dos méis.

Composição	Teor médio (%)	Desvio Padrão	Variação (%)
Umidade	17,20	1,46	13,4 – 22,9
Frutose	38,19	2,07	27,25 – 44,26
Glicose	31,28	3,03	22,03 - 40,75
Sacarose	1,31	0,95	0,25 – 7,57
Maltose	7,31	2,09	2,74 – 15,98
Açúcares maiores	1,50	1,03	0,13 - 8,49
Não determinados	3,10	1,97	0,0 - 13,2

 Tabela 2.2. Composição média de 490 amostras de méis florais e desvios das médias

 Composição
 Toor média (%)
 Desvio Padrão
 Variação (%)

Fonte: DONER, 1977

Entre os dissacarídeos, a sacarose representa em média 1 a 3% dos carboidratos e quando superior a este valor, geralmente indica um mel verde, adulterado ou cujas abelhas podem ter sido alimentadas com um xarope contendo sacarose. É considerado um oligossacarídeo e, ao sofrer hidrólise pela ação de ácidos diluídos ou enzimas, resultam dois monossacarídeos frutose e glicose (VIDAL e FREGOSI, 1984).

#### 2.3.1.2. Umidade

A umidade do mel é um fator importante para a qualidade, contribuindo para a estabilidade quanto à fermentação e a viscosidade do produto durante a estocagem. É um parâmetro importante relacionado à cristalização, pois quanto menor o teor de umidade maior será a tendência da formação de cristais (RODRÍGUEZ et al., 2004).

O conteúdo de umidade no mel depende das condições climáticas durante a colheita juntamente com o grau de maturidade do mel alcançado na colméia. Este parâmetro é altamente importante para a vida útil do mel durante o armazenamento (RODRÍGUEZ et al., 2004).

A umidade natural do mel em favo é a que permanece do néctar depois do processo de maturação (WHITE e WHITE JUNIOR, 1979b). No mel bem maduro, o conteúdo de água é bastante constante, ao redor de 18% (SCHIRMER, 1986). Os méis produzidos em época chuvosa apresentam maior umidade em função da saturação do ar

e do grande fluxo de néctar que ocorre logo depois das chuvas, o que pode representar dificuldade às abelhas para remoção da água (NORONHA, 1997).

De acordo com a Legislação Brasileira, o teor máximo de umidade nos méis não deve superar os 20% (BRASIL, 2000). Para a comunidade Européia admite-se um teor máximo de 21%, enquanto que para a Farmacopéia Portuguesa pode-se atingir até 22% (FELLER-DEMALSY et al., 1989).

A quantidade de água no mel é bastante variável estando segundo Camargo (1972), entre 13 a 25%. Marchini et al. (2004) reuniram diversos estudos da composição do mel e obtiveram valores de umidade que se encontravam dentro da faixa de variação de 12,9 a 27,2%.

A água presente no mel apresenta forte interação com as moléculas dos açúcares, restando poucas moléculas de água disponíveis para o crescimento microbiano (VERÍSSIMO, 1987). Certos microrganismos osmofílicos, presentes nos corpos das abelhas, no néctar, no solo, e nas áreas de extração e armazenamento do mel, quando presentes no mel multiplicam-se com o aumento da umidade, favorecendo o processo fermentativo (WHITE et al., 1978).

A fermentação do mel, exceto na preparação de bebidas alcoólicas, é totalmente indesejável. Um alto conteúdo de açúcares e um baixo conteúdo de água são as melhores formas de prevenção contra a fermentação. O conteúdo de água mais seguro é abaixo de 17,0%, quando superior a este valor a fermentação poderá ocorrer por favorecer o desenvolvimento das leveduras (WHITE e WHITE JUNIOR, 1979b).

#### 2.3.1.3. Ácidos do mel

A acidez é um fator importante para a preservação do mel frente ao desenvolvimento de microrganismos e contribui para realçar o complexo sabor do mel (CRANE, 1983).

Os ácidos dos méis estão dissolvidos em solução aquosa e produzem íons de hidrogênio que promovem sua acidez, permitindo assim, indicar as condições de armazenamento e o processo de fermentação (CORNEJO, 1988). Além disso, o pH determinado no mel pode influenciar na formação de outros componentes, como na velocidade de produção do hidroximetilfurfural (VIDAL e FREGOSI, 1984).

Dentre os ácidos do mel, o ácido glucônico é aquele presente em maior quantidade. O ácido glucônico é o produto da oxidação catalítica de D-glucopiranose com a enzima glicose oxidase, uma flavoproteína enzimática do mel, proveniente das

9

glândulas hipofaringeanas das abelhas sobre a glicose. A glucolactona, que é o resultado da oxidação, prontamente hidrolisa em ácido glucônico (Figura 2.1). Nesta oxidação mediada pela oxidase é formado o peróxido de hidrogênio, potente antibactericida presente no mel (SILVA et al., 2006).

Pamplona (1989) descreve que a concentração de ácido glucônico tende sempre a aumentar durante o armazenamento do mel, pois a glicose oxidase permanece em atividade no mel, mesmo após o seu processamento. Dessa forma, é esperado aumento da acidez do mel durante o armazenamento e, conseqüentemente, diminuição do pH.



**Figura 2.1.** Formação do ácido glucônico (principal ácido presente no mel), a partir da glicose, sendo 1-oxidação catalítica, 2A-hidrólise da glucolactona, 2B-redutase

Outros ácidos foram identificados por Crane (1983) além do ácido glucônico são eles: ácido acético, benzóico, butírico, cítrico, isovalérico, láctico, maléico, málico, oxálico, fenilacético, propiônico, piroglutânico, succiníco e valérico.

As propriedades anti-sépticas do mel provêm da presença de ácidos orgânicos, por exemplo, o ácido fórmico e principalmente da peroxidase, formada a partir da glicose oxidase. Por ação da peroxidase, forma-se oxigênio nascente que impede o desenvolvimento de bactérias e bacilos.

O pH do mel está compreendido entre 3,2 e 4,5 com um valor médio de 3,9 (CRANE, 1983). O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2000) determina como limite máximo de acidez 50 meq ácido/kg de mel.

#### 2.3.1.4. Hidroximetilfurfural

O HMF (5-hidroximetilfurfural) é o constituinte secundário do mel mais discutido em pesquisas, já que assume importância fundamental no controle de qualidade deste. Este composto é um aldeído cíclico naturalmente formado pela desidratação das hexoses catalisada por ácidos (BELITZ e GROSCH, 1997). A presença no mel dos açúcares

glicose e frutose e a água em meio ácido fornece condições favoráveis à formação desse composto furânico (NOZAL et al., 2001). A estrutura química do HMF é mostrada na Figura 2.2.



Figura 2.2. Estrutura química do 5-hidroximetil-2-furaldeido (HMF)

Os principais fatores que influenciam a formação de HMF no mel são: temperatura e tempo de aquecimento; condições de estocagem; uso de embalagens metálicas para o mel e propriedades químicas como pH, acidez total e conteúdo mineral do mel (FALLICO et al., 2004).

O estudo do HMF em alimentos tem recebido atenção especial porque este composto e seus derivados, 5-clorometilfurfural e 5-sulfoximetilfurfural, têm apresentado atividade citotóxica, genotóxica, mutagênica e carcinogênica quando presentes em concentrações elevadas (TEIXIDÓ et al., 2006). Louise et al. (2009) argumentam que ainda não está definida se a exposição humana ao HMF representa risco potencial à saúde, porém, ressaltam que quando em concentrações altas pode causar irritações nos olhos, no trato respiratório superior, na pele, nas mucosas e nas membranas, sendo necessárias maiores discussões sobre o assunto.

Em ratos foi determinada como DL50 (dose letal capaz de matar 50% da população testada) por via oral doses de 3,1 g HMF/kg de peso. Também há uma indicação de papilomas da pele descrita após aplicação tópica de 10 ± 25 mmol de HMF em ratos (LOUISE et al., 2009). Para Louise et al. (2009) o HMF só ocasiona dano ao DNA em concentrações muito elevadas e, que normalmente, estão associadas a diminuição concomitante na viabilidade celular.

O nível de HMF em mel é usado como um indicador direto de qualidade e valores máximos do seu teor é fixado pelas legislações brasileira (máximo permitido de 60mg/kg) (BRASIL, 2000) e européia (máximo de 40mg/kg e 80mg/kg para méis de paises tropicais) (FALLICO et al., 2004). Em méis recentemente colhidos a quantidade de HMF é muito

pequena, entretanto a formação deste composto é acelerada com a elevação da temperatura. Dessa forma a quantidade de HMF passou a ser usada como indicador de aquecimento, processamento e armazenamento inadequados, envelhecimento ou mesmo adulteração com xaropes (CRANE, 1983; ROOT, 1984).

Conforme Veríssimo (1987), o HMF é um indicador de qualidade do mel, visto que, quando elevado indica uma queda no seu valor nutritivo, pela destruição, por meio do aquecimento, de algumas vitaminas e enzimas que são termolábeis.

Fallico et al. (2004) observaram o aumento de HMF de quatro tipos de méis monoflorais com o processo de aquecimento a temperaturas e tempos de exposição térmica diferentes. A cinética de formação química também foi avaliada.

Tosi et al. (2002) avaliaram o conteúdo de HMF no tratamento térmico do mel nos estágios de aquecimento transiente e isotérmico e concluíram que o uso do tratamento térmico, sob altas temperaturas, com propósitos tecnológicos como a eliminação da cristalização ou eliminação de leveduras osmofílicas através da pasteurização podem aumentar consideravelmente o conteúdo de HMF presentes no mel.

Níveis altos de HMF também sugerem a possibilidade de que o mel natural tenha sido adulterado com xarope de açúcar invertido, preparado a partir da hidrólise ácida da sacarose. O xarope de açúcar invertido invariavelmente contém altos níveis de HMF (STONOGA, 1990).

Existem três métodos oficiais recomendados *pela International Honey Commission* (BOGDANOV, 1999; 2002) e pela *European Honey Commission* (BOGDANOV et al., 1997) para a determinação de HMF em méis: dois métodos espectrofotométricos (WINKLER, 1955; WHITE JUNIOR et al., 1979) facilmente usados em análises de rotina, e um por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (JEURING e KUPPERS, 1980). Zappalà et al. (2005) compararam valores de HMF medidos pelos três métodos e observaram que os métodos que aplicaram CLAE e o método de White Junior et al. (1979) apresentaram valores muito similares enquanto que no método prescrito por Winkler (1955), para todas as amostras, os valores encontrados para HMF foram muito superiores comparados aos outros dois métodos. Desta forma Zappalà et al. (2005) confirmou a sugestão dada pela *International Comission of Honey* para não usar o método de Winkler (1955) para determinação do HMF no mel, pois além de oferecer baixa precisão nos resultados, utiliza-se solução cancerígena de para-toluidina. Este método

animal (LANARA) em 1981 (BRASIL, 1981) e alguns laboratórios e pesquisadores brasileiros infelizmente ainda adotam esta metodologia ultrapassada.

A metodologia indicada pela legislação brasileira atualmente (BRASIL, 2000) consiste na verificação do HMF utilizando-se método espectrofotométrico a 284 a 336 nm, conforme o método 980.23 da A.O.A.C. (1998) e proposto por White Junior et al. (1979).

#### 2.3.1.5. Enzimas do mel

As enzimas presentes no mel em quantidades mínimas são responsáveis por transformações nas suas características físico-químicas e nutricionais durante o armazenamento e toda sua vida útil. Há três enzimas principais do mel: invertase, diastase (amilase) e glicose oxidase. Outras, incluindo a catalase e a fosfatase ácida, podem também estar presentes (CRANE, 1983).

A transformação de néctar ou melato em mel pode ser realizada somente pela ação de certas enzimas, e estas estão presentes nas secreções glandulares das abelhas (CRANE, 1983).

A invertase incorporada ao néctar pela saliva das abelhas transforma a sacarose em uma mistura de glicose e frutose (MELO, 2003). A invertase ainda se encontra presente em méis maduros, porém em pequenas quantidades, e como resultado, a inversão da sacarose pode acontecer no mel acabado depois de ter sido extraído dos favos e no armazenamento (CRANE, 1983).

A enzima diastase, responsável pela quebra do amido, é mais sensível ao calor que a invertase, assim esta enzima é considerada um importante parâmetro de qualidade do mel já que baixos níveis de diastase (amilase) indicam que o mel foi superaquecido (CRANE, 1983). Atualmente o valor mínimo aceito pelas normas internacional e brasileira é de 8,0 na escala de Gothe para a atividade diastásica (CODEX ALIMENTARIUS, 1993; BRASIL, 2000). Os méis com baixo conteúdo enzimático devem ter, no mínimo, uma atividade diastásica correspondente a 3 na escala de Gothe, sempre que o conteúdo de hidroximetilfurfural não exceder 15 mg/kg.

Outra enzima do mel que se origina da secreção das glândulas hipofaringeanas das abelhas é a glicose oxidase. Como a invertase e a diastase, ela desempenha papel importante na elaboração do mel na colméia, oxidando a glicose no mel verde que tem ainda um alto conteúdo de água e transformando a glicose em ácido glucônico; tornando o mel mais ácido e protegido contra bactérias, mofos e fungos (WHITE e WHITE JUNIOR, 1979a; CRANE, 1983).

13

#### 2.3.1.6. Outros componentes

O sabor e a cor do mel estão relacionados com substâncias presentes em quantidades mínimas, entre elas vitaminas, proteínas, aminoácidos, cinzas, minerais e enzimas.

Segundo White e White Junior (1979b) e Crane (1983) as seguintes vitaminas foram identificadas no mel: vitamina B1 (tiamina), vitamina B2, ácido nicotínico (niacina), B6 (pirixodina), ácido pantotênico, e vitamina C (ácido ascórbico), entretanto as quantidades são muito pequenas para serem de importância nutricional.

Apesar do pouco conhecimento sobre as características do material protéico, a ocorrência de proteínas no mel é utilizada na detecção de adulteração do produto comercial (MARCHINI, 2004). As proteínas encontradas em maiores quantidades no mel estão presentes na forma de enzimas (CAMARGO, 1972). Dentre os aminoácidos a prolina é o mais importante, representando cerca de 50-85% do total. Outros são: alanina, arginina, cistina, glicina, histidina, isoleucina, leucina, metionina, fenilalanina e outros. Em geral, a maior importância dos aminoácidos é que eles podem fornecer as "impressões digitais" que distinguem um mel de outros (CRANE, 1983), ou seja, os aminoácidos podem evidenciar a origem do mel.

O teor de cinzas expressa a riqueza do mel em minerais, e constitui-se num parâmetro bastante utilizado nas determinações que visam verificar sua qualidade (BOGDANOV et al., 1997).

Os minerais presentes no mel estão entre os muitos componentes que afetam a cor do mel. Mel de cor clara, frequentemente, contém pouca matéria mineral, e méis de cor escura podem conter maior teor (STONOGA, 1990). Marchini (2000) em entrevista à revista FAPESP explicou como o tipo de clima e de solo de uma região pode influenciar as propriedades minerais do mel sendo que em climas secos, por exemplo, são encontrados méis com menores quantidades de elementos químicos inorgânicos em relação àqueles produzidos em locais de clima úmido. Além disso, o tipo de solo como o latossolo roxo, pode apresentar menores quantidades de ferro e manganês que aquelas regiões com solos formados por rochas ácidas e alcalinas.

#### 2.3.1.7. Cor do mel

A coloração do mel é um importante parâmetro de qualidade a ser avaliado e agrega valor ao produto. Méis de cor mais clara possuem maior aceitação pelos consumidores do que méis de coloração escura (ZAMBERLAN et al., 2006).

14

A cor do mel líquido pode variar de claro e transparente (branco-água) ao âmbar escuro ou negro, com variações de tonalidades verdes, alaranjados e vermelhos ou mesmo azul. Méis brancos aquosos provêm de nabo, sálvia, acácia; mel branco-perolado é produzido por *Ipomea*, mel dourado-claro, de viperina, *Echium*; mel amerelo-dourado, de espiga de ouro (CRANE, 1983). A Figura 2.3 exemplifica algumas colorações de mel.

O mel quando cristalizado torna-se mais claro em virtude da formação de cristais brancos de glicose. Enquanto o mel de coloração mais escura é mais utilizado em produtos industrializados, o mel mais claro obtém maior valor de mercado para consumo direto.



Figura 2.3. Exemplos de cor em méis oriundos de diferentes floradas Fonte: ABEMEL, 2009

A coloração é o fator determinante de preços e volume de vendas. Como decorrência dessa importante atratividade sensorial do mel, o *International Trade Fórum* (1979) considerou a cor como uma das características do mel que tem particular importância no mercado internacional. Assim, méis de coloração clara possuem maior valor de mercado que aqueles de coloração escura.

A cor pode ser um indicador de qualidade. O mel se torna mais escuro durante o armazenamento e o escurecimento pode ser acelerado em temperaturas suficientemente altas, podendo danificar o mel. A contaminação com metais também pode escurecê-lo. Alguns méis, contudo, são escuros quando fabricados recentemente pelas abelhas.

#### 2.3.2. Propriedades físico-químicas

Dentre as propriedades físico-químicas do mel destaca-se a densidade e sua alta higroscopicidade, isto é, a capacidade de absorver umidade, devido sua alta concentração de açúcares. O mel apresenta densidade mais alta que qualquer outro produto alimentício ao redor de 1,40 -1,44 a 20°C (CRANE, 1983) a qual varia de acordo com o conteúdo de água do mel.

A alta higroscopicidade do mel é muito desejada nos setores de panificação e confeitaria, mas altamente indesejada no processamento e estocagem do produto *in natura*. A Figura 2.4 mostra o elevado grau higroscópico de um mel com conteúdo original de água de 18,3%, quando absorve umidade em ambiente com 60% de umidade relativa.



**Figura 2.4.** Teores de água no mel de trevo sob diversos graus de umidade relativa do ar Fonte: WHITE e WHITE JUNIOR, 1979a

O mel é um excelente umectante quando adicionado a cosméticos em razão da baixa tensão superficial. Essa tensão superficial varia em função da flor de origem do mel e provavelmente da natureza das suas substâncias coloidais (MECTEC, 2011).

A cristalização é sem dúvida a propriedade do mel mais discutida e estudada. É um processo natural indesejável o qual deve ser prevenido ou retardado o quanto for possível. O mel puro se cristaliza necessariamente mais cedo ou mais tarde independente da origem floral do mel. Marchini (2000) exemplifica que se colhido sob as mesmas condições, o mel de eucalipto, por exemplo, que é mais escuro, cristaliza mais rapidamente que o mel de laranja, que é mais claro.

Este processo de granulação causa no mel um aspecto esbranquiçado, formação de grânulos (cristais de açúcar) e perda de aceitabilidade pelos consumidores. A cristalização ocorre devido à separação da glicose que é menos solúvel em água do que a frutose e é influenciada pela origem botânica, proporção de açúcares, temperatura, presença de cristais primários e umidade. A glicose cristaliza mais rápido que a frutose, por ser menos solúvel, assim, a razão glicose/água (G/A) fornece a melhor indicação da tendência de cristalização (EMBRAPA, 2006).

O maior problema resultante da precipitação da glicose é o aumento do teor de umidade da fase líquida que permite que células de leveduras osmofílicas, que ocorrem naturalmente no mel, se multipliquem e provoquem a fermentação do mel (DONER, 1977; ROOT, 1984). Além disso, o mel cristalizado dificulta a manipulação e seu processamento.

Como há uma resistência dos consumidores ao produto cristalizado, os apicultores brasileiros costumam aquecer o mel que eventualmente já cristalizou, para que retorne à forma líquida. Se aquecido a uma temperatura muito alta, no entanto, o valor nutritivo do mel pode ser comprometido e torná-lo impróprio ao consumo (MARCHINI, 2000).

A influência da temperatura no processo de cristalização é claramente verificada. Temperaturas entre 10°C e 18°C favorecem a cristalização, sendo 14°C a temperatura ótima e abaixo de 10°C o processo é retardado pelo aumento da viscosidade, reduzindo a mobilidade dos núcleos de cristalização (EMBRAPA, 2006). Abaixo de 5°C e acima de 25°C o mel não cristaliza.

Quanto à viscosidade do mel Root (1984) esclarece que este parâmetro está relacionado com a temperatura, ou seja, quando o mel é aquecido encontra-se liquefeito, apresentando o máximo de aumento da fluidez aos 38ºC. Além da temperatura, outros fatores que alteram a viscosidade do mel são a umidade e sua composição química. A Figura 2.5 mostra a variação da viscosidade em função do conteúdo de água no mel.

A discussão das propriedades reológicas do mel é muito extensa, já que este pode apresentar vários comportamentos reológicos dependendo de diversos fatores discutidos anteriormente.

Segundo Marchini (2004) o mel de eucalipto é classificado como fluido dilatante, devido às propriedades de dilatação, em que a viscosidade aumenta com o aumento da tensão de cisalhamento, já para Tropea et al. (2007), o mel em geral caracteriza-se como fluido não Newtoniano tixotrópico, sendo que não depende do tempo, em que a viscosidade diminui com o aumento da tensão de cisalhamento. Sem dúvida a influência da temperatura aplicada ao mel é um dos fatores mais relevantes no seu comportamento reológico. Pereira et al. (2003) verificaram que as amostras estudadas de mel de abelha Uruçu apresentaram comportamento pseudoplástico a 10°C, Newtoniano a 20°C e dilatante a 30, 40 e 50°C. Bhandari et al. (1999) concluíram que todas as amostras analisadas de méis australianos apresentaram comportamento Newtoniano.



Figura 2.5. Viscosidade do mel em função do teor de água Fonte: MECTEC, 2011

#### 2.3.3. Propriedades térmicas

O planejamento de equipamentos de uma indústria de processamento de mel deve levar em conta suas propriedades térmicas (WHITE e WHITE JUNIOR, 1978), como calor específico (0,56 a 0,73 kcal/kg.ºC, em função da sua composição e estado de cristalização) e de sua condutividade térmica (11,8 a 14,3 cal/cm<sup>2</sup>sºC). O calor específico permite calcular a quantidade de calor necessária em operações como filtração e pasteurização, resfriamento e homogeneização. A baixa condutividade térmica aliada à sua alta viscosidade provoca um rápido sobre-aquecimento com perda de suas características.

#### 2.3.4. Propriedades nutricionais e terapêuticas do mel

O mel não pode ser considerado um alimento completo pelos padrões humanos nutricionais, mas oferece potencial como suplemento dietético. São encontradas na composição do mel as mais variadas substâncias necessárias ao organismo humano,
tendo como principal nutriente os carboidratos. O mel é considerado um alimento energético, oferecendo, para uma porção de 100g, 304kcal de energia (Tabela 2.3). Devido aos monossacarídeos, glicose e frutose, representantes da maior parte dos carboidratos do mel, serem facilmente assimiláveis e absorvidos pelo organismo, o mel é considerado uma fonte rápida de energia. Além disso, essa propriedade dos monossacarídeos, de passar para o sangue sem qualquer transformação intermediária, é utilizada no tratamento de grande número de doenças (CIRILLI et al., 1973).

Nutrientes	Quantidade média	Quantidade	
	por porção (21g)	média por 100g	
Água	3,62g	17,10g	
Calorias	64kcal	304kcal	
Carboidratos totais	17,46g	82,40g	
Frutose	8,16g	38,50g	
Glicose	6,57g	31,00g	
Maltose	1,53g	7,20g	
Sacarose	0,32g	1,50g	
Outros carboidratos	0,85g	4,00g	
Fibras dietéticas	0,04g	0,20g	
Gorduras totais	0	0	
Colesterol	0	0	
Proteínas totais	0,04g	0,30g	
Cinzas	0,06g	0,20g	
Vitaminas			
Tiamina	0	0	
Riboflavina	0,01mg	0,04mg	
Niacina	0,03mg	0,12mg	
Acido pantotênico	0,01mg	0,07mg	
Vitamina B-6	0,01mg	0,02mg	
Folato	0,42mcg	2,00mcg	
Vitamina C	0,11mg	0,50mg	
Vitamina E	0	0	
Vitamina K	0	0	
Minerais			
Calcio	1,27mg	6,00mg	
Fósforo	0,85mg	4,00mg	
Sódio	0,85mg	4,00mg	
Potássio	11,02mg	52,00mg	
Ferro	0,09mg	0,42mg	
Zinco	0,05mg	0,22mg	
Magnesio	0,42mg	2,00mg	
Selenio	0,17mg	0,80mg	
Cobre	0,01mg	0,04mg	
Mangânes	0,02mg	0,08mg	

**Tabela 2.3.** Valores nutricionais para o mel (por porção e 100g)

Fonte: USDA, 2011 e MIRAGLIO et al., 2002

Em praticamente todas as culturas e civilizações o mel é utilizado como alimento e também como um recurso medicinal.

Segundo resultados da pesquisa sobre o comportamento dos consumidores frente ao consumo de mel (ZAMBERLAN et al., 2006), uma das principais causas do baixo consumo pelos brasileiros é a falta de conhecimento acerca das propriedades do mel, dos seus benefícios e possibilidades de uso. Segundo os mesmos autores faz-se extremamente necessário um esforço de promoção e divulgação do produto, sobretudo para estimular a demanda primária, já que o estudo demonstrou que a maioria dos consumidores que conhecem os benefícios do mel o consome com maior freqüência.

A maior parte dos consumidores de mel o busca não somente por seu poder energético e adoçante, mas principalmente pelas suas propriedades terapêuticas. Dentre elas podem ser enumeradas os seguintes benefícios (MIRAGLIO et al., 2002):

a - poder antisséptico e antimicrobiano – as características antibacterianas do mel são conhecidas em parte pelo alto teor de açúcar que inibe o desenvolvimento microbiano, em parte pelo peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), subproduto da transformação da glicose em acido glucônico e também devido à presença de substâncias fenólicas ainda pouco conhecidas;

b - protetor de doenças gastrointestinais – além de reduzir o trabalho dos órgãos
 digestivos, ainda promove o relaxamento e melhor funcionamento desses órgãos;

c - benefícios ao sistema respiratório – o mel atua nas vias respiratórias de nariz e garganta, não só por suas características antissépticas e antimicrobianas, mas também atuando como tranqüilizador e relaxante de tecidos;

d - uso em cosméticos – proporciona diversos benefícios a pele. É usado como veículo de cosméticos e no tratamento de feridas e cicatrização de tecidos lesados;

e - diabetes – o nível de insulina em indivíduos com diabetes é menor quando o valor calórico é obtido pelo consumo do mel do que quando o mesmo tem origem da sacarose. No entanto o nível de açúcar no sangue se mostra igual em ambos os casos;

f - além de inúmeros outros benefícios – poder regenerativo dos tecidos, protetor de doenças, propriedades antioxidantes e prebióticas.

Recente pesquisa realizada no instituto de Biologia da Unicamp demonstrou que a utilização da mistura de mel com babosa muito utilizada na medicina popular pode ser utilizada no tratamento de pacientes com câncer. Os experimentos iniciais com ratos apresentaram redução significativa da atividade tumoral induzida (TOMASIN, 2010).

### 2.4. PROCESSAMENTO DO MEL

Para manter a qualidade e as características do mel diversos cuidados devem ser tomados no momento do seu processamento.

O mel é extraído dos favos e pode conter resíduos de pólen, cera de abelha e outros materiais indesejáveis, além de leveduras, que devem ser removidos para a obtenção de um produto de melhor qualidade e vida útil. A alta viscosidade do mel e a cristalização podem causar problemas para a manipulação e processamento do mel. Por essas razões o mel deve ser processado antes de ser envasado. O tipo de equipamento usado e os passos a serem seguidos no processamento, entretanto, dependem da escala de produção (SUBRAMANIAN et al., 2007) e das características físico-químicas iniciais do mel.

## 2.4.1. Etapas anteriores ao beneficiamento

A preparação de um produto de qualidade começa no apiário. Ao se findar a florada, pouco antes de extinguir todo o fluxo de néctar, inicia-se a coleta do mel em três operações consecutivas: retirada das melgueiras, seleção dos favos e transporte das caixas (WIESE, 1985). A retirada da melgueira é realizada com a fumigação da colméia. Na seleção dos favos, devem-se colher somente os méis que já estiverem maduros, com umidade ao redor de 18-20%.

Os favos maduros são colocados, sem feri-los, dentro das caixas de transporte, munidas de tampas e sem demora, são transportados para o local de centrifugação.

Logo após a chegada das melgueiras na casa de mel, estas devem ser colocadas em área isolada do ambiente no qual se procederá à extração e às outras etapas de beneficiamento do mel (EMBRAPA, 2003).

Na casa de mel são realizadas as etapas de desoperculação dos quadros, centrifugação, filtragem e decantação do mel.

Na desoperculação, apara-se com firmeza e rapidez a face dos favos para posteriormente serem encaminhados para a centrifugação, que inicialmente ocorre de forma lenta, para que não haja quebras dos quadros que estão cheios de mel. Depois de extraído, o mel é retirado da centrífuga, escoando-o para baldes, diretamente para o decantador ou, ainda, por sistema de bombeamento para tambores. Seja qual for a alternativa escolhida em seguida ocorre o processo de filtragem do mel o qual é recomendado utilizar várias peneiras com gramaturas diferentes seguindo a ordem da

21

maior para a menor. Terminada a filtragem, o mel segue para o decantador, onde ficará em repouso por aproximadamente 48h, para que as partículas que não foram retiradas na filtragem e as bolhas possam ser eliminadas (EMBRAPA, 2003).

Em grande parte dos apiários, logo após a centrifugação do mel estes são acondicionados em baldes plásticos ou tambores e encaminhados à indústria processadora (SILVA, 2007).

### 2.4.2. Processamento convencional do mel

Poucas informações são encontradas na literatura e em trabalhos científicos sobre o beneficiamento do mel na indústria brasileira. Grande parte dos estudos está relacionada à caracterização de méis e colheita e extração do mel pelos apicultores. Subramanian et al. (2007) discorrem sobre o processamento do mel e quatro métodos alternativos ao processo térmico convencional, visando a descristalização e a pasteurização: por microondas, por infravermelho, por ultrasom e processamento por membranas. Entretanto estes métodos não são empregados no Brasil.

A descrição do processamento convencional do mel versará sobre práticas realizadas na indústria de mel brasileira. As informações contidas neste item foram fornecidas por uma grande empresa processadora de mel em visitas realizadas na mesma. Segundo a empresa o mesmo método de aquecimento do mel, visando a descristalização, é realizado em outras empresas processadoras no Brasil.

O mel colhido pelos apicultores, centrifugado ou não, contém muitas partículas suspensas como ceras, pólen, partes de insetos e plantas que devem ser retirados. A presença desses materiais dificulta o processamento, envase e comercialização do mel.

O processamento do mel visa basicamente à separação desses materiais estranhos e também torná-lo mais homogêneo, límpido, claro e dessa forma mais atrativo ao consumidor.

A Figura 2.6 apresenta o fluxograma geral do processamento convencional para o mel brasileiro.



Figura 2.6. Fluxograma convencional de processamento do mel

Ao chegaram à indústria os tambores são todos identificados e separados conforme o lote, a procedência, e o tipo de mel (Figura 2.7). Possuem capacidade para 280 kg de mel e o envase (realizado pelo apicultor) é feito até 1 a 2 cm da borda superior do tambor. Os tambores metálicos possuem dimensões de 60 cm de diâmetro e 85 cm de altura e são revestidos com material adequado para o contato com o mel.



Figura 2.7. Chegada do mel em tambores lacrados e identificados

A Figura 2.7 mostra os tambores identificados de mel orgânico, produzido a partir de plantas que não receberam aplicações de agrotóxicos.

O mel pode ser contaminado com produtos químicos usados no controle de doença das abelhas, ou quando a abelha visita uma planta que recebeu aplicação de agrotóxicos contra pragas e traz a contaminação para a colméia. Como no país não há controle de doenças em abelhas, a possibilidade de contaminação fica restrita ao mel produzido a partir de plantas que receberam agrotóxicos (MARCHINI, 2000).

A produção de mel certificado como orgânico no Brasil tem apresentado nos últimos anos um crescente aumento tanto de volume produzido, como de exportação, e também de novos processos de certificação (CAMARGO, 2010).

Na Europa, o mel orgânico vem encontrando crescente aceitação devido à conscientização da população no consumo de produtos livres de resíduos, sendo esta tendência mais perceptível na Alemanha e Inglaterra. Nos EUA, o mercado está descobrindo os benefícios dos alimentos orgânicos e consequentemente vem apresentando um crescimento acentuado no consumo. Contudo no Brasil, o mercado, até para o mel convencional, ainda é reduzido (LEVY, 2010).

Após o registro de procedência e identificação do mel, os tambores serão selecionados conforme composição e qualidade para serem posteriormente processados e envasados com destino a comercialização interna ou quando o caso, para exportação (Figura 2.8).



Figura 2.8. Mel a ser selecionado para amostragem

Para as análises da composição, que irão classificar e atestar a qualidade do mel é conduzido uma amostragem dos lotes para posteriores determinações físico-químicas (Figura 2.9). A retirada das amostras para análises (de 50 a 100g) é auxiliada com grandes garfos de aço inox após homogeneização do mel.



Figura 2.9. (a) Amostragem e (b) retirada do mel para análises físico-químicas

As amostras de mel seguem para o laboratório de análises físico-químicas (Figura 2.10a) acondicionadas em potes plásticos (Figura 2.10b) e são analisadas o mais rápido possível, para evitar o envelhecimento e alterações de suas propriedades.



**Figura 2.10.** (a) Equipamentos para determinações físico-químicas e (b) amostras de mel para análises

As principais determinações de rotina na indústria processadora do mel são: pH, acidez, brix e umidade, conteúdo de hidroximetilfurfural, teores de açúcares e cor. Mensalmente são realizadas análises microbiológicas dos lotes de mesma origem. Outras determinações realizadas com menor freqüência são: cinzas, condutividade, minerais, atividade diastásica, contaminantes, entre outras.

O mel depois de ser analisado e classificado é transportado para uma sala onde será aquecido, visando a descristalização e aumento da fluidez. O aquecimento pode ser conduzido de duas formas diferentes: uma forma indireta, na qual os tambores ou baldes plásticos são colocados em ambiente com corrente forçada de ar a 45-58°C, podendo essa operação demorar de 4 a 7 dias dependendo do estágio da cristalização, outra forma é o aquecimento direto através da imersão dos tambores de mel em água quente (FALLICO et al., 2004). Embora o segundo método seja mais eficiente, o primeiro é aquele empregado pelas empresas processadoras de mel no Brasil.

A operação de aquecimento do mel empregada na indústria é muito rudimentar e representa um grande entrave ao processamento, pois o torna lento ou até mesmo parado na dependência do mel se tornar líquido para as próximas etapas do beneficiamento. A Figura 2.11 exemplifica uma sala climatizada com corrente forçada de ar para a realização da descristalização do mel de forma indireta.



**Figura 2.11.** Sala de aquecimento para descristalização do mel com (a) detalhe do ducto de ventilação forçada de ar aquecido e (b) tambores sendo aquecidos

O aquecimento do mel é um dos principais estágios do processamento e como dito anteriormente é utilizado para diminuir a viscosidade do mel, torná-lo mais fluido e fundir os cristais de açúcar, que posteriormente serviriam de núcleos para a cristalização, e para permitir o bombeamento do mel e a sua filtragem sob pressão.

Quanto mais alta for a temperatura, mais rápida será a descristalização. Altas temperaturas, porém, destroem muitas propriedades do mel, e devem ser rigorosamente evitadas (WHITE e WHITE JUNIOR, 1978; TOSI et al., 2002).

A separação de ceras, pólen e outros materiais são normalmente realizados através de uma pré-filtragem (Figura 2.12) ou filtração grosseira, para remoção de partículas suspensas, podendo ser utilizado peneiras de tamanhos variados; e filtração pressurizada (partículas finas) que objetiva tornar o mel mais límpido e claro (Figura 2.14).



Figura 2.12. Remoção de (a) sólidos suspensos com (b) peneiras

Antes de ser realizada a filtração sob pressão o mel é pré-homogeneizado podendo ser misturado a outras qualidades de méis para produzir um mel com características desejadas ou diferenciadas (*blend* de méis). Esta operação pode demorar até 8 horas dentro do tanque pré-homogeneizador (Figura 2.13). Posteriormente o mel será homogeneizado sem aquecimento por mais 5 horas. O tanque pré-homogeneizador contém serpentinas de aquecimento que se necessário será utilizada para fundir os possíveis cristais de açúcar que não foram liquefeitos na sala de aquecimento.



Figura 2.13. (a) Tanque pré-homogeneizador e (b) mistura de méis



Figura 2.14. Filtração do mel pressurizada



Figura 2.15. Desumidificador

Quando a umidade do mel estiver elevada se recorre a desumidificação do mel. (Figura 2.15). Esta etapa é realizada para atender as legislações com relação ao conteúdo máximo permitido para comercialização do mel. Para méis com alto conteúdo de umidade (maior que 20% ou por volta deste valor) uma operação adicional é realizada depois da filtração pressurizada: a pasteurização, para reduzir a contagem de leveduras osmofílicas e prevenir a fermentação do mel (SUBRAMANIAN, 2007). Tal procedimento não é utilizado nas indústrias brasileiras.

O mel finalmente filtrado sob pressão é então envasado (Figura 2.16) e comercializado (Figura 2.17).



Figura 2.16. (a) Envase do mel e (b) embalagem para comercialização interna



Figura 2.17. Transporte (a) dos tambores para comercialização e (b) para exportação

# 2.5. CINÉTICA DE REAÇÃO QUÍMICA

A cinética química é o estudo da velocidade das reações, de como esta varia em função das diferentes condições e quais os mecanismos de desenvolvimento de uma reação. Vários fatores afetam a velocidade de uma reação química como a concentração dos reagentes (geralmente quanto mais concentrados mais rápida será a reação), a temperatura (a cada 10ºC de aumento pode-se dobrar a velocidade da reação química), o estado físico dos reagentes, a presença de um catalisador ou inibidor (pode acelerar ou inibir a reação) e também a presença de luz, que em certos comprimentos de onda pode acelerar certas reações químicas (BILLING e MIKKELSEN, 1997).

Para uma reação química geral representada por:

 $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ 

a velocidade de reação geral obtida é apresentada na Equação 2.1.

velocidade = k [A]<sup>m</sup>[B]<sup>n</sup>, (2.1) onde m e n são os expoentes dos reagentes e devem ser determinados

experimentalmente.

Os valores de m e n são as ordens da reação química, portanto esta reação é de ordem m em relação ao reagente A e de ordem n em relação ao reagente B, e de ordem (m + n) para a reação total. A constante de proporcionalidade k é chamada de constante de velocidade da reação.

Além da velocidade da reação também é importante se definir o tipo. Assim podemos ter reações de ordem zero, de 1<sup>ª</sup> ordem, 2<sup>ª</sup> ordem, etc.

Reação de <u>ordem zero</u> é aquela cuja velocidade de conversão é independente da concentração dos reagentes (Equação 2.2):

velocidade = 
$$-d[M]/dt = k = k [M]^0$$
 à ordem zero em [M] (2.2)

Desta forma, toda vez que se coloca em gráfico de escala linear a queda ou aumento da concentração de um reagente em função do tempo de reação e se obtém uma linha reta, a reação estudada é de ordem zero (TEIXEIRA NETO e VITALI, 1996).

Reação de <u>1<sup>a</sup>ordem</u> é aquela cuja velocidade de conversão depende da concentração dos reagentes na forma indicada na Equação 2.3.

31

velocidade =  $-d[M]/dt = k [M] = k [M]^1$  à primeira ordem em [M] (2.3)

Desta forma, toda vez quer se coloca em gráfico de escala monologarítmica a queda ou aumento da concentração de um reagente, em função do tempo de reação e se obtém uma linha reta, a reação estudada é de 1ªordem (TEIXEIRA NETO e VITALI, 1996).

Reação de <u>2<sup>a</sup> ordem</u> é aquela cuja velocidade de conversão depende da concentração dos reagentes na forma indicada na Equação 2.4.

velocidade = 
$$-d[M]/dt = k [M]^2$$
 à segunda ordem em [M] (2.4)

Desta forma, toda vez que se coloca em gráfico de escala linear o inverso da concentração de um reagente em função do tempo de reação e se obtém uma linha reta, a reação estudada é de 2ª ordem (TEIXEIRA NETO e VITALI, 1996).

As inclinações das retas traçadas nas Equações 2.1 a 2.4 representam as constantes da velocidade de reação. Tanto a ordem de uma reação química como a constante de velocidade deve ser determinada experimentalmente.

As reações de 1<sup>ª</sup> ordem são as mais estudadas e utilizadas e se aplicam a uma variedade de reações em alimentos. Essa ordem de reação pode ser encontrada em: crescimento e morte de microrganismos, degradação de vitaminas no processo e na armazenagem de alimentos, degradação de pigmentos no processo e armazenagem de alimentos, inativação térmica enzimática, escurecimento não enzimático em sucos de frutas, rancidez de óleos e formação de alguns compostos indesejáveis como HMF.

## 2.5.1. Influência da temperatura nas reações cinéticas

A aplicação de calor aos alimentos possui vários objetivos que geralmente são atingidos conjuntamente. Dentre os mais importantes destacam-se a destruição de patógenos e microrganismos deteriorantes, desnaturação enzimática e amolecimento de tecidos (TEIXEIRA NETO e VITALI, 1996).

No caso do mel a aplicação de calor visa principalmente a fusão dos cristais de açúcar, ou seja, sua descristalização e a pasteurização (SUBRAMANIAN et al., 2007).

Contudo, paralelamente ao objetivo desejado, seja a descristalização ou a pasteurização do mel, uma série de outras reações indesejáveis também ocorrem. É o caso das reações de degradação de vitaminas, proteínas, cor, escurecimento, formação de HMF e inativação enzimática (SUBRAMANIAN et al., 2007).

O conhecimento dos parâmetros cinéticos de cada uma destas reações é fundamental para propiciar a otimização dos processos, ou seja, o conhecimento destes parâmetros associados às características reológicas do alimento e desenho dos equipamentos, permite o delineamento de processos de aplicação de calor que maximizem o alcance dos objetivos desejáveis e minimizem os indesejáveis.

Geralmente, a velocidade das transformações aumenta com o aumento da temperatura; contudo, conforme a faixa de temperatura estudada, os mecanismos ou mesmo o tipo de transformação podem mudar completamente (TEIXEIRA NETO e VITALI, 1996).

A representação do efeito da temperatura nessas transformações pode ser feita sob várias formas. A forma mais universalmente aceita é, no entanto, aquela dada pela Equação de Arrhenius, apresentada na Equação 2.5 (TEIXEIRA NETO e VITALI, 1996).

$$\ln k = (-Ea/RT) + \ln A \tag{2.5}$$

Onde:

k = constante de velocidade de reação (s<sup>-1</sup>);

Ea = energia de ativação (kcal/mol);

R = constante dos gases = 1,987 cal/g mol(K) ou 8,314 J/g mol(K);

T = temperatura absoluta (K) e

A = constante

Inúmeras reações de dinâmica química podem ser esclarecidas através da Equação de Arrhenius (FORMOSINHO e VARANDAS, 1985).

Dados em conformidade com a equação de Arrhenius resultam em uma linha reta quando log k é graficado versus 1/T. O parâmetro Ea, energia de ativação, representa a variação de energia livre necessária para elevação da espécie química de um estado basal para o de transição, a partir da qual a reação pode ocorrer (FENNEMA et al., 2010).

Muitos dados de velocidade de reações químicas relacionados com temperatura são expressos nos parâmetros Ea e  $k_0$  (constante de velocidade de reação inicial) que são os parâmetros de Arrhenius. Contudo, em muitos casos práticos na Engenharia de Alimentos deve-se fazer referência também à temperatura,  $T_r$ . É importante declarar a temperatura de referência para poder associar a energia de ativação com o índice térmico, *z*.

*z* é o valor que representa o intervalo de temperatura que ocasiona uma variação de 10 vezes na velocidade de uma transformação. Para a obtenção do valor *z* de uma reação geralmente se coloca em gráfico monologarítmico o tempo necessário para que uma reação atinja um determinado limite ou ainda o valor D (tempo de redução decimal, ou tempo para reduzir 10 vezes, ou tempo para atravessar negativamente um ciclo logarítmico) versus a temperatura em que ocorre a reação (TEIXEIRA NETO e VITALI, 1996).

Quanto maior o índice térmico, *z*, menor é a dependência da reação com a temperatura. Por outro lado, quanto menor o valor de *z*, maior é a dependência da reação com a temperatura. O índice térmico indica a variação da velocidade da reação com a temperatura, tal como a energia de ativação no modelo de Arrhenius.

Além desta representação do índice térmico existe outro parâmetro relacionado com a temperatura, é o Q<sub>10</sub>, que é dado pelo quociente da velocidade de uma reação a uma determinada temperatura e à velocidade a 10°C a cima da primeira, conforme Equação 2.6.

$$Q_{10} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \frac{D_T}{D_{T+10}}$$
(2.6)

Onde:

 $Q_{10}$  = quociente de velocidade (°C); k <sub>T+10</sub> = constante de velocidade a temperatura T +10 (s<sup>-1</sup>); k <sub>T</sub> = constante de velocidade a temperatura T (s<sup>-1</sup>) e D = tempo de redução decimal

Os parâmetros z, Ea e Q<sub>10</sub> expressam, de forma diferente, como a velocidade de uma transformação depende da temperatura. Estes parâmetros podem se relacionar pelas seguintes Equações 2.7, 2.8 e 2.9 a seguir.

$$z = \frac{4.6T^2}{Ea} \tag{2.7}$$

$$z = \frac{10}{\log Q_{10}}$$
(2.8)

 $Ea = 0.46T^2 * \log Q_{10} \tag{2.9}$ 

Onde:

z =índice térmico (°C);

T = temperatura (K);

Ea = energia de ativação (kcal/mol) e

 $Q_{10}$ = quociente de velocidade (°C)

A Tabela 2.4 apresenta valores práticos de D, z e Ea para algumas reações importantes em alimentos.

	lon	ipolatala c						
				Ea				
Produtos	T <sub>r</sub> (℃)	D(min)	z (°C)	(kcal/mol)	Referências			
Parâmetros cinéticos para destruição de nutrientes								
Vitamina A (caroteno):								
Purê de bife de fígado	122,0	416,2	24,5	29,16	Wilkinson et al. (1981 e 1982)			
Vitamina B1 (tiamina):		-	-		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
Cenoura	128,9	80,5	26,2	28,22	Feliciotti e Esselen (1957)			
Espinafre	128,9	67,9	28,2	26,23	Feliciotti e Esselen (1957)			
Purê de ervilha	121,1	246,9	26,5	26,79	Mulley et al. (1975)			
Ácido fólico								
Suco de maçã	121,0	213,5	35,3	20,11	Mnkeni e Beveridge (1982)			
Suco de tomate	121,0	292,7	35,7	19,89	Mnkeni e Beveridge (1982)			
Vitamina C								
Ervilhas	110,0	4.605,2	17,3	35,65	Lathrop e Leung (1980)			
Feijão verde	121,1	21,0	39,8	31,48	Hayakawa e Timbres (1977)			
Aspargos	121,1	17,0	43,4	28,84	Hayakawa e Timbres (1977)			
Parâmetros cinéticos para destruição térmica de cor								
Pigmentos vermelhos:								
Betanina	90,0	2,2	31,7	16,51	Huang e Von Elbe (1985)			
Extrato vermelho de bife	25,0	565.916	31,4	12,95	Kearsley e Katsaboxakis (1980)			
Pigmentos verdes:								
Clorofila A em purê de	148,9	3,5	51,1	143,09	Gupte et al (1964)			
espinafre								
Clorofila B em purê de	148,9	7,6	98,3	35,22	Gupte et al (1964)			
espinatre								
Escurecimento:								
		0 = 0 4	<u>.</u>	~~~~				
Leite (hidroximetilfurfural)	121,0	0,584	21,4	33,22	Kessler e Fink (1986)			
Leite (hidroximetilfurfural) Parâmetros cinéticos de o	121,0 qualidades	0,584 <b>s sensoria</b> i	21,4 i <b>s</b>	33,22	Kessler e Fink (1986)			
Leite (hidroximetilfurfural) Parâmetros cinéticos de e Ervilhas	121,0 qualidades 121,1	0,584 <b>s sensoria</b> i 662.217	21,4 i <b>s</b> 28,3	33,22 25,13	Kessler e Fink (1986) Hayakawa e Timbres (1977)			
Leite (hidroximetilfurfural) Parâmetros cinéticos de e Ervilhas Milho	121,0 qualidade: 121,1 121,1	0,584 <b>s sensoria</b> 662.217 405	21,4 is 28,3 31,7	33,22 25,13 22,43	Kessler e Fink (1986) Hayakawa e Timbres (1977) Hayakawa e Timbres (1977)			
Leite (hidroximetilfurfural) Parâmetros cinéticos de o Ervilhas Milho Parâmetros cinéticos par	121,0 qualidades 121,1 121,1 a cocção	0,584 s sensoria 662.217 405	21,4 is 28,3 31,7	33,22 25,13 22,43	Kessler e Fink (1986) Hayakawa e Timbres (1977) Hayakawa e Timbres (1977)			
Leite (hidroximetilfurfural) Parâmetros cinéticos de o Ervilhas Milho Parâmetros cinéticos par Arroz cozido (75°C-100°C)	121,0 qualidades 121,1 121,1 a cocção 90,0	0,584 s sensoriai 662.217 405 26,0	21,4 is 28,3 31,7 31,3	33,22 25,13 22,43 19,01	Kessler e Fink (1986) Hayakawa e Timbres (1977) Hayakawa e Timbres (1977) Suzu ki et al (1976)			
Leite (hidroximetilfurfural) Parâmetros cinéticos de o Ervilhas Milho Parâmetros cinéticos par Arroz cozido (75°C-100°C) Batata	121,0 qualidades 121,1 121,1 <b>a cocção</b> 90,0 110,0	0,584 s sensorial 662.217 405 26,0 6,0	21,4 is 28,3 31,7 31,3 22,1	33,22 25,13 22,43 19,01 126,952	Kessler e Fink (1986) Hayakawa e Timbres (1977) Hayakawa e Timbres (1977) Suzu ki et al (1976) Kozembel (1988)			
Leite (hidroximetilfurfural) <b>Parâmetros cinéticos de (</b> Ervilhas Milho	121,0 qualidades 121,1 121,1 2	0,584 s sensoriai 662.217 405	21,4 is 28,3 31,7	33,22 25,13 22,43	Kessler e Fink (1986) Hayakawa e Timbres (1977) Hayakawa e Timbres (1977)			
Leite (hidroximetilfurfural) Parâmetros cinéticos de o Ervilhas Milho Parâmetros cinéticos par Arroz cozido (75°C-100°C) Batata	121,0 qualidades 121,1 121,1 <b>a cocção</b> 90,0 110,0	0,584 s sensoriai 662.217 405 26,0 6,0	21,4 <b>s</b> 28,3 31,7 31,3 22,1	33,22 25,13 22,43 19,01 126,952	Kessler e Fink (1986) Hayakawa e Timbres (1977) Hayakawa e Timbres (1977) Suzu ki et al (1976) Kozembel (1988)			

**Tabela 2.4.** Parâmetros cinéticos (D, z e Ea) de vários constituintes alimentícios e a<br/>temperatura de referência utilizada

# 2.5.2. Cinética de formação do hidroximetilfurfural (HMF)

Segundo Ibarz et al. (1989) a formação de HMF pode ser descrita pelo modelo cinético de 2ª ordem e pode ser representada pela seguinte Equação 2.10.

Tosi et al. (2002) consideraram em seus estudos a seguinte observação: como a concentração de açucares totais do mel é muito maior que a concentração de HMF normalmente presente, HMF<sub>0</sub>, a formação de HMF pode seguir uma reação cinética de 1ª ordem, utilizando a seguinte expressão matemática (Equação 2.11):

 $[HMF]_{t} = [HMF]_{0} e^{k_{1}t}$ (2.11)

Onde: k<sub>1</sub> = constante de reação cinética de 1ª ordem

E utilizando a correlação da constante de reação cinética e Equação de Arrhenius, encontra-se a Equação 2.12.

$$k_1 = K_f e^{-(Ea / R(T + 273^{\circ}C))}$$
(2.12)

Onde:

 $T = temperatura do mel (^{\circ}C);$ 

t = tempo de tratamento térmico;

$$K_f = constante (s^{-1});$$

E<sub>a</sub> = energia de ativação (kcal/mol) e

R = constante dos gases (kcal/mol.K)

# 2.6. TRANSFERÊNCIA DE CALOR E PARÂMETROS DE PENETRAÇÃO

A transmissão de calor está associada a uma diferença de temperatura entre duas regiões e é governada pela combinação de várias leis da física (KREITH, 1968; INCROPERA e DEWITT, 1985).

São reconhecidos pela literatura três mecanismos fundamentais de transmissão de calor: condução, radiação e convecção.

A condução é o movimento de calor pela transferência direta de energia molecular dentro dos sólidos. A convecção é a transferência de calor por grupos de moléculas que se movem como resultado de diferenças na densidade ou como resultado da agitação. Na maioria das aplicações os dois tipos de transferência de calor ocorrem simultaneamente, mas um tipo pode predominar em relação ao outro (FELLOWS, 2006).

O calor transmitido por convecção é regido por uma relação empírica conforme a Equação 2.13.

$$q = h_c \cdot A \cdot (T_{\infty} - T)$$
 (2.13)

Onde:

q = taxa de transferência de calor (J/s);

A =área superficial (m<sup>2</sup>);

 $T_{\infty}$  = temperatura da superfície (°C);

T = temperatura o fluido e

 $h_c$  = coeficiente de transferência de calor (W/m<sup>2</sup>K)

A convecção é um fenômeno complexo, envolvendo a geometria da embalagem, a rugosidade, espaço livre da embalagem, viscosidade, massa especifica, calor especifico, condutividade térmica e alterações estruturais em função da temperatura (KREITH, 1968).

Os alimentos aquecidos simplesmente por convecção são, por exemplo, sucos de frutas, sopas e produtos lácteos. Já os aquecidos por condução e convecção são os produtos sólidos imersos em salmoura ou xarope e sopas contendo partículas vegetais ou carne (PINTO NETO, 1989).

A temperatura do alimento nos diferentes estágios do processamento é determinada no ponto mais frio da embalagem utilizando termopares (JARDIM e VITALI, 1995). Existem vários fatores que influenciam esta determinação, entre eles:

características físicas do produto, geometrias da embalagem, espaço livre e características do processo.

A curva de penetração de calor representa a relação entre a temperatura e o tempo em um determinado ponto do produto. Os dados experimentais obtidos da curva de penetração de calor de um banho de aquecimento e do produto devem ser transformados apropriadamente para serem utilizados nos cálculos dos tempos de processo utilizando métodos matemáticos. Para construir as curvas de aquecimento e resfriamento o log da diferença entre a temperatura do banho de aquecimento e do alimento são plotados em função do tempo, utilizando escala linear (JARDIM e VITALI, 1995).

Existem vários parâmetros associados às condições de processamento e às propriedades de transferência de calor do alimento, entre eles os mais utilizados são: parâmetro do efeito da temperatura do aquecimento (fh) e o fator de atraso de temperatura (jh).

Os dados da porção linear da curva são descritos pela Equação de reta 2.14. O objetivo principal da curva de aquecimento é determinar os valores fh e jh, matematicamente definidos pelas Equações 2.15, 2.16 e 2.17.

$$\log(T_1 - T_m) = -t / fh + \log[jh(T_1 - T_0)]$$
(2.14)

Onde:

 $T_1$  = temperatura do meio de aquecimento (°C);

 $T_m$  = temperatura variável do produto (°C);

 $T_0$  = temperatura inicial do produto medida no ponto de aquecimento mais lento do recipiente (<sup>o</sup>C);

t = tempo (min);

fh = parâmetro do efeito da temperatura de aquecimento (min) e

jh = fator de atraso de temperatura

$$jh = \frac{T_h - T_a}{T_h - T_0}$$
(2.15)

$$fh = \frac{1}{inclinac\tilde{a}o}$$
(2.16)

$$fh = -2,303.\frac{m.Cp}{h.A}$$
 (2.17)

Onde jh é o lag para o aquecimento (fator de curvatura),  $T_h$  é a temperatura do meio de aquecimento;  $T_0$  é a temperatura no ponto zero,  $T_a$  é a temperatura obtida pelo intercepto da porção linear da curva de aquecimento com o eixo da escala logarítmica, também chamada de temperatura pseudo-inicial no aquecimento (JARDIM e VITALI, 1995).

O fh definido pela Equação 2.17 expressa o efeito combinado das propriedades de transferência de calor do alimento, da difusividade térmica e do tamanho da embalagem na elevação da temperatura no centro geométrico do alimento durante o processamento (STUMBO et al., 1973). fh é independente da posição do recipiente e da distribuição inicial da temperatura e numericamente é o inverso da inclinação da curva.

A relação de fh com o coeficiente de película, h, e com o coeficiente global de transferência de calor, U, está apresentada na Equação 2.18.

$$fh = \frac{m.Cp}{h.A} \Rightarrow h = \frac{m.Cp}{fh.A} \cong U$$
 (2.18)

Onde:

m = massa (kg);

Cp = capacidade de calor especifica (J/kg.K);

h = coeficiente de película (W/m<sup>2</sup>.K) e

U = coeficiente global de transferência de calor ( $W/m^2$ .K)

A Equação 2.18 aproxima o valor de U (coeficiente global de transferência de calor) para o coeficiente de película h. Dessa forma, nos ensaios de penetração de calor nas embalagens pode ser obtido U admitido como uma estimativa do valor de h (GUMERATO et al., 2007).

Ao se promover a agitação do produto num banho térmico ou numa autoclave, ou seja, promover a convecção forçada; permitimos que a taxa de transferência de calor aumente e dessa forma consegue-se reduzir o tempo de processamento, o custo de produção por economia de energia e aumento de produtividade (PINTO NETO, 1989).

Podem-se agitar as embalagens de várias maneiras, porém os principais são: o de rotação axial, o de translação, o de extremidade com extremidade ("cabeça sobre cabeça"), o de oscilação circular e o alternativo linear.

Na agitação "cabeça sobre cabeça", o eixo longitudinal da embalagem é disposto no plano vertical e radialmente ao eixo de rotação, sendo essa posição fixa durante todo ciclo da agitação.

Ao se promover este tipo de agitação a bolha no interior da embalagem promovida pelo espaço livre, aumenta as correntes de convecção no interior da embalagem. O trajeto destas bolhas de espaço livre dentro do recipiente depende da viscosidade do produto, da força centrifuga e da força peso do produto, e essas duas ultimas forças dependem da massa de produto, da rotação e da distância do centro da massa do eixo de rotação (PINTO NETO, 1989).

# **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### 3.1. MATERIAL

## 3.1.1. Amostras

Para a realização do presente estudo, foram utilizados uma amostra de mel de nabo e duas amostras de mel de eucalipto (euc1 e euc2) produzidos por abelhas do gênero *Apis mellifera*. As amostras foram procedentes de apiários situados na região de Bebedouro, São Paulo. Os méis foram fornecidos pela empresa processadora e exportadora de mel Apidouro, localizada em Bebedouro.

As amostras utilizadas foram do período de safra compreendido entre janeiro e março de 2009 (amostra de nabo e euc1) e entre dezembro e março de 2010 (amostra euc2).

Os méis foram acondicionados em frascos plásticos lacrados de 1 kg e mantidos em ambiente com temperatura média de 25±5°C e 65±5% Umidade Relativa, sem incidência de luz, até o momento dos ensaios.

Todas as amostras foram avaliadas com relação à composição físico-química, conteúdo e cinética de formação de HMF e atividade diastásica. Para o estudo de descristalização e cinética de degradação da diastase foi escolhido o mel de euc2 (Figura 3.1), por ser o mel mais novo, mais comercializado e com maiores problemas de cristalização, segundo a indústria fornecedora do mel. A cristalização do mel era homogênea, translúcida e formada naturalmente.



**Figura 3.1.** Mel de eucalipto (safra 2010) (a) acondicionado em vidro de 250g, (b) detalhe da cristalização natural

As amostras de mel utilizadas nos ensaios, a princípio, não sofreram aquecimento de qualquer espécie pelos produtores e mostraram padrões de pureza e qualidade atestadas e comprovadas experimentalmente pela empresa.

As determinações físico-químicas e estudo da descristalização do mel foram realizados no Laboratório de Frutas, Hortaliças e Produtos Açucarados do Departamento de Tecnologia de Alimentos da UNICAMP.

### 3.1.2. Preparo das amostras

Previamente a todas as determinações ocorreu um preparo das amostras que consistiu numa homogeneização do mel com bastão de vidro, por no mínimo 15 minutos, observando-se a homogeneidade do produto.

Para as determinações de caracterização do mel: teor de umidade, teor de sólidos solúveis, pH, acidez total, índice de formol, teor de cinzas, teor de açúcares totais e redutores, viscosidade, condutividade, cor, conteúdo de hidroximetilfurfural e atividade diastásica, uma alíquota de cada amostra foi coletada para determinação inicial, sem o efeito do tratamento térmico. Entretanto previamente as determinações físico-químicas, sofreram leve aquecimento (temperatura inferior a 50°C), até que os cristais de açúcar se dissolvessem completamente, em banho-maria sob constante agitação seguido de resfriamento sob água corrente em temperatura ambiente. Esse procedimento evitou qualquer alteração dos resultados por interferência da cristalização do mel, fundindo os

cristais e padronizando a amostra. Este tratamento térmico preliminar (brando) não é capaz de alterar significativamente os parâmetros de qualidade do mel (BOGDANOV, 1999) e é normalmente conduzido em análises de rotina pela indústria.

As amostras que foram utilizadas para o estudo da descristalização continuaram cristalizadas (cristalização homogênea) assim como chegaram da empresa processadora.

# 3.1.3. Características da embalagem

Para o estudo da descristalização do mel foi escolhida uma embalagem de vidro, por ser transparente e de fácil visualização dos fenômenos (Figura 3.2). O mel foi acondicionado no interior da embalagem (média 250g de mel) e preservou-se um espaço livre de 10% da altura (±1,3 cm).

A embalagem de vidro possuía as seguintes dimensões: D (diâmetro) = 5 cm, A (altura externa) = 8,5 cm e a (altura interna) = 7,1 cm (Figura 3.2). De forma que possuía a mesma relação altura/diâmetro que aquelas utilizadas na indústria processadora, ou seja, a relação 1,42 aproximadamente.



Figura 3.2. Dimensões da embalagem de vidro utilizada nos ensaios de descristalização

Na tampa metálica da embalagem realizou-se um furo e um termopar foi conectado e localizado no ponto frio, ponto de aquecimento mais lento. Realizou-se vedação para garantir que não entrasse água na embalagem imersa durante o ensaio.

# 3.2. METODOLOGIA

# 3.2.1. Determinações físico-químicas

# 3.2.1.1. Teor de umidade e de sólidos solúveis

O conteúdo de umidade por meio de um refratômetro eletrônico Leica AR200 a 20°C conforme indicado pela *International Honey Commission* (BOGDANOV, 2002) e segundo o método AOAC 969.38 (AOAC, 1998). Este método se baseia no fenômeno da refração (relação entre a velocidade da luz no vácuo e numa substância) que um raio de luz sofre ao incidir na solução de mel. O valor da umidade foi determinado através de uma tabela padrão que correlaciona o índice de refração do mel com o conteúdo de água (Tabela 3.1) (WEDMORE, 1955; BOGDANOV e LISCHER, 1993).

Conteúdo de água	Índice de Refração	Conteúdo de água	Índice de Refração
(g/100g)	(20ºC)	(g/100g)	(20ºC)
13,0	1,5044	19,0	1,4890
13,2	1,5038	19,2	1,4885
13,4	1,5033	19,4	1,4880
13,6	1,5028	19,6	1,4875
13,8	1,5023	19,8	1,4870
14,0	1,5018	20,0	1,4865
14,2	1,5012	20,2	1,4860
14,4	1,5007	20,4	1,4855
14,6	1,5002	20,6	1,4850
14,8	1,4997	20,8	1,4845
15,0	1,4992	21,0	1,4840
15,2	1,4987	21,2	1,4835
15,4	1,4982	21,4	1,4830
15,6	1,4976	21,6	1,4825
15,8	1,4971	21,8	1,4820
16,0	1,4966	22,0	1,4815
16,2	1,4961	22,2	1,4810
16,4	1,4956	22,4	1,4805
16,6	1,4951	22,6	1,4800
16,8	1,4946	22,8	1,4795
17,0	1,4940	23,0	1,4790
17,2	1,4935	23,2	1,4785
17,4	1,4930	23,4	1,4780
17,6	1,4925	23,6	1,4775
17,8	1,4920	23,8	1,4770
18,0	1,4915	24,0	1,4765
18,2	1,4910	24,2	1,4760
18,4	1,4905	24,4	1,4755
18,6	1,4900	24,6	1,4750
18,8	1,4895	24,8	1,4745
		25,0	1,4740

Tabela 3.1. Relação do conteúdo de água do mel com o índice de refração

Fonte: International Honey Comission (BOGDANOV, 2002)

A quantidade de sólidos solúveis (<sup>º</sup>Brix) também foi determinada pelo mesmo refratômetro digital, utilizando leitura com correção para temperatura de 20<sup>º</sup>C.

Para realização das medidas assegurou-se que as amostras de mel estavam totalmente descristalizadas para que os cristais não interferissem na leitura.

#### 3.2.1.2. pH e acidez total

A medida do pH baseou-se na determinação da concentração hidrogeniônica presente no mel. Esta propriedade foi medida utilizando uma solução contendo 10g de mel em 75mL de água destilada livre de dióxido de carbono. A acidez total baseou-se na neutralização da solução ácida de mel, mediante uso de hidróxido de sódio utilizando-se um potenciômetro Digimed – DM20 estabilizado a 20ºC e previamente calibrado. Ambos os métodos são baseados no método oficial AOAC 962.19 (AOAC, 1998) e modificados por Marchini et al. (2004).

## 3.2.1.3. Índice de formol

O índice de formol representa, predominantemente, os compostos aminados do mel, permitindo avaliar o seu conteúdo em peptídeos, proteínas e aminoácidos. A medida foi realizada através do cálculo da quantidade de hidróxido de sódio para a neutralização do íons H<sup>+</sup> do formol (MORAES, 1994; MORAES e TEIXEIRA, 1998). A Equação 3.1 apresenta o cálculo dos resultados.

Índice de formol 
$$(mL/kg)$$
 = volume NaOH 0,1N×10 $(peso \, da \, amostra)$  (3.1)

# 3.2.1.4. Teor de cinzas

Fundamentou-se no método de Pregnolato (1985) e consistiu na perda de peso quando o produto foi incinerado até no máximo 550°C na mufla Fornitec modelo 1961, com destruição da matéria orgânica, sem apreciável decomposição dos constituintes do resíduo mineral ou perda por volatilização. A Equação 3.2 apresenta o cálculo dos resultados:

Teor de cinzas (%) = 
$$\frac{m_1 - m_2}{m_3} \times 100$$
 (3.2)

44

Onde:

m<sub>1</sub> = peso do cadinho com as cinzas (g);

 $m_2 = peso do cadinho (g) e$ 

m<sub>3</sub> = peso da amostra (massa de mel) (g)

## 3.2.1.5. Teor de açúcares totais e redutores

O método para ambas as determinações de açúcares baseia-se na capacidade de açúcares redutores, como glicose e frutose, reduzirem o cobre presente na solução cuproalcalina (licor de Fehling), passando-o da forma Cu<sup>2+</sup> para Cu<sup>+</sup> (redução de íons cúpricos em cuproso), sendo que os açúcares são oxidados a ácidos orgânicos. O ponto de viragem é observado através do indicador azul de metileno. Este é o método padrão do CODEX ALIMENTARIUS (1993). Para expressar os valores de açúcares totais foi utilizada a Equação 3.3.

$$AT(\%) = \frac{1}{q} \times \left(\frac{496,4404}{V \times f + 0,605}\right)$$
(3.3)

Onde:

q = fator de diluição do mel = 0,275;

V = volume gasto da solução contida na bureta de Mohr e

F = fator de correção do licor = 0,997

Para os açúcares redutores foi utilizada a Equação (3.4).

$$AR(\%) = \frac{1}{q} \times \left(\frac{496,4404}{V \times f + 0,605}\right)$$
(3.4)

Onde:

q = fator de diluição do mel = 0,22;

V = volume gasto da solução contida na bureta de Mohr e

F = fator de correção do licor = 0,997

## 3.2.1.6. Viscosidade Aparente

O método utilizado foi de acordo com Marchini et al. (2004) que consiste na técnica de medição de torque originado pela resistência que o fluído exerce ao movimento rotacional. O viscosímetro utilizado foi Brookfield DV-III. As medições foram realizadas com volumes iguais de amostras, cuja temperatura de 25±1°C foi controlada em banho termostático. Quando as amostras atingiram a temperatura foram realizadas as leituras de torque efetuado após um tempo de 30 segundos, para evitar erros induzidos por possíveis efeitos de tempo.

#### 3.2.1.7. Condutividade

Segundo Bogdanov (2002) a condutividade elétrica fundamenta-se no fato de que soluções de sais conduzem a corrente elétrica entre dois eletrodos. A condutividade (µS/cm) foi medida em solução a 20% de matéria seca de mel. O condutivímetro Digimed CD-20 foi calibrado com água destilada e então se verificou a condutância, que através da Equação 3.5 foi convertida para condutividade elétrica.

Condutividade (
$$\mu$$
S/cm) =  $\left(\frac{condutância(mV/cm)}{2}\right) \times 1000$  (3.5)

## 3.2.1.8. Cor

A coloração do mel foi determinada através do espectrofotômetro Spectrophotometer Du-70 Beckman, operando em 560nm em célula de 1 cm e usando como branco a glicerina pura, para a medida da absorbância. A faixa de coloração foi interpretada de acordo com a escala Pfund (VIDAL e FREGOSI, 1984) apresentada na Tabela 3.2.

O método baseia-se nos diferentes graus de absorção da luz de vários comprimentos de onda, dependendo dos constituintes presentes na amostra de mel (MARCHINI et al., 2004).

Para a condução de tal análise se assegurou que todas as amostras estavam líquidas sem a presença de cristais, pois estes tendem a clarear o mel quando presentes.

Cor	Escala de	Faixa de cor
	Pfund	(leitura no espectrofômetro)
Branco d'água	1 a 8 mm	0,030 ou menos
Extra branco	8 a 17 mm	0,030 a 0,060
Branco	17 a 34 mm	0,060 a 0,120
Extra âmbar Claro	34 a 50 mm	0,120 a 0,188
Âmbar claro	50 a 85 mm	0,188 a 0,440
Âmbar	85 a 114 mm	0,440 a 0,945
Âmbar escuro	> 114 mm	> 0,945

Tabela 3.2. Escala de cores de Pfund para classificação de mel

Fonte: MARCHINI et al., 2004

## 3.2.1.9. Conteúdo de HMF

A determinação dos teores de HMF inicial das amostras e após o aquecimento para determinação da cinética de reação foi realizada pelo método proposto por White Junior et al. (1979) e indicado pela Legislação Brasileira (BRASIL, 2000).

Para os ensaios, todas as amostras de mel foram tratadas da mesma maneira sendo que as únicas variáveis foram a temperatura e o tempo de tratamento térmico. As amostras não sofreram agitação, ou seja, os ensaios conduzidos foram estáticos.

O método quantitativo se baseia na leitura, em diferentes escalas, da absorbância nos comprimentos de onda 284 e 336nm (MARCHINI et al., 2004). Utilizou-se espectrofotômetro Spectrophotometer Du-70 Beckman. Para o cálculo e expressão dos resultados utilizou-se a Equação 3.6.

$$[HMF](mg.kg^{-1}) = (A_{284} - A_{336})x149,5 x 5 x D / W$$
(3.6)

Sendo:

A<sub>284</sub> = absorbância em 284 nm;
A<sub>336</sub> = absorbância em 336 nm;
Constante 149,7 = fator de conversão de unidade;
Constante 5 = valor teórico do peso da amostra;
D = fator de diluição, caso fosse necessário e
W = peso em g da amostra de mel

Fator de conversão = 149,7 = (126x1000x10000)/(16830x10x5);
126 = peso molecular do HMF;
16830 = absorção molar do HMF em α=284nm;
1000 = conversão de g para mg;
10 = conversão de 5 para 50 mL;
1000 = conversão do mel de g para kg e
5 = valor teórico do peso da amostra

#### 3.2.1.10. Atividade diastásica

A medida da atividade diastásica foi baseada nos métodos descritos por Schade et al. (1958) e White e Pairent (1959), onde uma solução tamponada de amido e mel é mantida em banho-maria (à 40°C) o tempo necessário para se obter o ponto final específico (absorbância menor que 0,235nm) determinado por espectrofotometria.

Os valores de diastase foram obtidos plotando-se a absorbância lida versus o tempo em minutos. Através da adição da linha de tendência nos últimos três pontos do gráfico, determinou-se o tempo em que a reação alcançou a absorbância de 0,235. A atividade diastásica foi então obtida dividindo-se 300 pelo tempo em minutos (MARCHINI et al., 2004). Este número expressa a atividade diastásica como sendo o volume (em mL) de solução de amido a 1%, hidrolizada pela enzima presente em 1 g do mel, por 1 hora, a uma temperatura de 40°C.

#### 3.2.2. Propriedades do mel sob influência do aquecimento

As três amostras de mel (20g de cada) foram acondicionadas em tubos de ensaios fechado (de medidas 2 cm de comprimento, 1,5 cm de diâmetro interno e 14 cm de altura) e submetidas a aquecimento estático, em banho termostático Brookfield nas temperaturas controladas de 50, 70 e 90°C (Figura 3.3). De hora em hora, durante 6 horas de aquecimento as amostras foram retiradas do banho e resfriadas para a realização das seguintes determinações: pH, acidez total, índice de formol, cor, teores de açúcares totais e redutores (somente amostra euc2) e conteúdo de hidroximetilfurfural do mel. Este procedimento visou avaliar as características do mel sob influência da temperatura e do tempo de aquecimento. Para as análises físico-químicas utilizaram-se as mesmas metodologias empregadas no item 3.2.1 para caracterização inicial dos méis.



Figura 3.3. Foto do acondicionamento em banho termostático das amostras de mel em tubos fechados

Foi utilizado o programa SAS<sup>®</sup> 9.2 para o tratamento estatístico dos dados coletados. As diferenças entre as médias foram determinadas ao nível de 5% de significância usando teste de média de Tukey.

# 3.2.3. Determinação da cinética de formação de HMF

Para determinação da cinética de formação de HMF utilizaram-se os dados obtidos, no item 3.2.2, do conteúdo de HMF formado no decorrer do tempo sob influência das temperaturas de 50, 70 e 90°C.

A formação de HMF foi descrita pelo modelo cinético de primeira ordem (FROST e PEARSON, 1953). O efeito da temperatura na constante cinética foi determinado pela aplicação da Equação de Arrhenius (Equação 3.7) (FALLICO et al., 2004). Através da Equação de Arrhenius determinou-se a energia de ativação (Ea kcal mol<sup>-1</sup>) e sua correlação com z através da Equação 3.8.

$$\ln k = (-Ea/RT) + \ln A \tag{3.7}$$

$$z = \frac{4.6T^2}{Ea} \tag{3.8}$$

# 3.2.4. Determinação da cinética de degradação da diastase

Para determinar a cinética de degradação da diastase foi utilizada a amostra euc2, já que as outras amostras não possuíam atividade diastásica.

A cinética de degradação da diastase seguiu o mesmo procedimento realizado para a formação de HMF, entretanto as temperaturas empregadas para a obtenção dos parâmetros cinéticos foram: 58°C (aquecido por 0, 15 e 60 minutos), 75°C (aquecido por 0, 15, 20 e 30 minutos) e 95°C (aquecido por 0, 30 e 60 segundos). Os intervalos de aquecimento foram escolhidos de forma a se obter os extremos da atividade diastásica e os maiores valores de R<sup>2</sup> para as retas obtidas.

# 3.2.5. Avaliação da descristalização do mel

# 3.2.5.1. Descristalização em banho aquecido sob agitação

A descristalização do mel sob efeito do aquecimento e da agitação foi conduzida com as amostras de mel euc2 (Figura 3.1).

Um banho termostatizado marca MARCONI CPM45 foi adaptado para receber as embalagens com o mel.

A Figura 3.4(a) mostra o banho antes da montagem do sistema de agitação das embalagens. Este banho possuí controle de ajuste de temperatura como indica a figura. Na Figura 3.4(b) pode-se localizar no interior do banho as serpentinas de aquecimento que mantiveram a água aquecida na temperatura programada.





Figura 3.4. Banho termostatizado antes da montagem, (a) vista frontal e (b) vista superior

Foi instalada sobre o banho termostatizado uma cuba que recebia a água de aquecimento do banho, aproveitando seu sistema de circulação. Uma vez cheia de água, a cuba superior transbordava para o banho de aquecimento, que por sua vez mantinha a água na temperatura programada para os ensaios (Figura 3.5).



Figura 3.5. Banho termostatizado modificado para os ensaios

A este banho foi acoplado um eixo de rotação com variador de velocidade (adaptado de um rotavapor) e na extremidade do eixo instalou-se uma garra de aço inox para prender as amostras no seu interior. Esta garra era flexível e podia ser ajustada para a rotação extremidade sobre extremidade, "cabeça sobre cabeça" e também na forma axial.



Figura 3.6. Detalhe da garra acoplada ao eixo de rotação

A Figura 3.6 mostra a cuba de aço inox coberta de água (meio de aquecimento) e a embalagem de vidro contendo mel acoplado pelo sistema de garras. A embalagem de mel era presa por um dispositivo (Figura 3.7) de tamanho apropriado que fixava esta embalagem no interior do banho de forma que a amostra ficasse "suspensa" na água.



Figura 3.7. Detalhe do dispositivo que segurava a embalagem no interior do banho; (a) na posição vertical e (b) na posição horizontal

Esse dispositivo (Figura 3.7) consistia numa lata metálica aberta e perfurada que prendia a amostra de mel por um sistema de elásticos e grampos e este por sua vez era preso pelas garras do eixo de rotação do agitador. A Figura 3.8(a) mostra o sistema desligado pela vista superior e a Figura 3.8(b) o equipamento com circulação de água ligado (vista lateral).



**Figura 3.8.** (a) Vista lateral e (b) superior do sistema para acoplagem da embalagem de mel
O sistema foi montado de modo a garantir o controle da temperatura e da agitação das embalagens durante todos os ensaios de descristalização. A agitação promovida foi "cabeça sobre cabeça", sendo essa posição fixa durante todo ciclo de agitação. A Figura 3.9 mostra o sistema completo utilizado.



Figura 3.9. Imagem do equipamento completo contendo a cuba, banho de aquecimento, eixo do agitador, variador de rotação e aquisitor de dados

As amostras a serem aquecidas foram colocadas em embalagens de vidro para ao final do aquecimento se verificar a presença ou ausência de cristais no mel. Utilizou-se recipiente com mesma geometria (relação diâmetro/altura) dos tambores de mel utilizados na indústria, e um termopar foi instalado no ponto central das embalagens (ponto de aquecimento mais lento).

Em todos os ensaios houve o levantamento da história térmica de penetração de calor do mel e os dados de temperatura foram capturados por termopares tipo T AWG 25 e registrados através de um aquisitor de dados ALMEMO 2890-9 com 9 canais (Figura 3.10). Cada cabo termopar tipo T (Cu-Ct) foi conectado a uma tomada Omega modelo 812 (macho-e-fêmea) e esta última a um conector de temperatura para termopar T ALMEMO modelo ZA 9000FST2. A freqüência de aquisição dos dados foi de 15 segundos. Outro termopar foi conectado para aquisição da temperatura do banho ao longo do processo. A agitação foi ajustada com auxílio de um cronômetro utilizando-se o variador de velocidade do motor de agitação acoplado ao banho. A Figura 3.11 mostra com detalhe o equipamento utilizado para variação da velocidade de agitação das embalagens.



Figura 3.10. (a) Registrador de temperatura, b) saídas dos termopares



Figura 3.11. Variador de velocidade

Depois de finalizada a etapa de aquisição de dados, as temperaturas registradas foram transferidas através da interface serial ZA 1909 DK5 ALMEMO, do aquisitor de dados para um computador compatível com PC, utilizando o programa "Hyper Terminal", que está disponível no sistema Windows. Foi utilizada a configuração N-8-1 (nenhum bit de paridade no dispositivo periférico; oito bits de dados e um bit de parada), com controle de fluxo por Hardware e velocidade de transmissão de 9600 bauds, e conexão através do soquete A1 no aquisitor e COM1 no computador. Os dados foram recebidos e automaticamente transformados para forma de arquivo texto. Os arquivos de dados foram lidos pelo MS-Excel e manualmente convertidos em arquivos padrão no MS-Excel.

As variáveis independentes foram a temperatura e a velocidade de agitação, cujos ensaios foram organizados através de um planejamento considerando os resultados da cinética de formação de hidroximetilfurfural, cinética de destruição enzimática e também considerações de processo como, por exemplo, temperatura de aquecimento utilizada na indústria processadora de mel.

As codificações dos ensaios estão descritos na Tabela 3.3 e os ensaios foram realizados de forma aleatória. Foram realizados ao todo 12 ensaios, utilizando temperaturas de 58, 75 e 95°C e velocidade de agitação 0, 20, 30 e 40 rotações por minuto (rpm). As respostas esperadas foram os tempos no qual a diferença entre a temperatura do mel ( $T_m$ ) e a temperatura do banho ( $T_1$ ) foi de no máximo 0,5°C, ou seja, quando  $T_1$ - $T_m \le 0,5^{\circ}$ C; formação de HMF e degradação da enzima diastase ao final do ensaio. Estas informações, aliadas ao perfil de temperatura ao longo dos ensaios, permitiram avaliar a melhor relação temperatura e velocidade de agitação para a descristalização do mel, bem como calcular os coeficientes de troca térmica através das curvas de penetração de calor.

Para o controle da qualidade dos ensaios verificou-se a hermeticidade da embalagem (para que não entrasse água no seu interior), a localização adequada dos termopares, o controle do tempo inicial dos experimentos e a velocidade de agitação do eixo. Os ensaios que apresentaram perturbações no decorrer do tempo, desvios das temperaturas ou da velocidade de agitação foram descartados e o ensaio foi repetido.

Agitação	Tempera	Temperatura de aquecimento (°C)		
(rpm)	58	75	95	
0	Ensaio 1	Ensaio 5	Ensaio 9	
20	Ensaio 2	Ensaio 6	Ensaio 10	
30	Ensaio 3	Ensaio 7	Ensaio 11	
40	Ensaio 4	Ensaio 8	Ensaio 12	

**Tabela 3.3.** Planejamento dos ensaios representando as variáveis temperatura e velocidade de agitação

#### 3.2.5.2. Cálculo dos parâmetros de transferência térmica

A partir dos resultados da história térmica do banho de aquecimento e das amostras de mel, foi efetuado o cálculo dos parâmetros fh (constante de velocidade de aquecimento) e jh (fator de atraso térmico ou fator de curvatura) para o aquecimento baseado em Stumbo (1973).

Inicialmente foi feita uma avaliação das curvas de penetração de calor de cada ensaio (temperatura em função do tempo), elaborando-se os gráficos de  $log_{10}(T_1-T_m)$  ao longo do tempo, sendo  $T_1$  a média da temperatura do banho de aquecimento e  $T_m$  a temperatura do mel ao longo dos ensaios. Foram selecionadas as melhores seqüências de pontos da fase de aquecimento em cada ensaio, a partir da porção retilínea das curvas (maior resultado do  $R^2$  = coeficiente de determinação múltipla) obtido pela regressão linear de pelo menos 30% dos pontos obtidos. O gráfico  $log_{10}(T_1-T_m)$  versus tempo resultou numa porção linear cujo inverso da inclinação (inverso do coeficiente angular) é denominado fh (que representa o tempo para que a diferença entre a temperatura do mel e do meio de aquecimento percorra um ciclo logarítmico) e apresenta relação com os coeficientes de troca térmica. A Equação 3.9 representa a relação de fh com a curva de aquecimento e é definido pela Equação 3.10.

$$\log(T_{1} - T_{m}) = -t / fh + \log[jh(T_{1} - T_{0})]$$
(3.9)

$$fh = -2,303.\frac{m.Cp}{h.A}$$
(3.10)

Para certos tipos de produtos e certas condições de aquecimento, os dados de tempo e temperatura não são representados corretamente por uma única linha reta e duas ou mais linhas são requeridas para descrever corretamente o processo (TEIXEIRA NETO, 1995). Dessa forma, para os ensaios que apresentaram curvas quebradas foi realizada média ponderada dos valores de fh encontrados para cada ensaio (no máximo duas retas).

Além do fh também foi determinado o jh, encontrado pela extrapolação da curva de aquecimento até se encontrar a temperatura pseudo-inicial do produto  $(T_a)$ . jh foi calculado conforme Equação 3.11. Este parâmetro é independente da condutividade e dependente da geometria, posição do recipiente e temperatura inicial do produto.

$$jh = \frac{T_1 - T_a}{T_1 - T_0}$$
(3.11)

# 3.2.5.3. Formação de HMF e degradação da diastase ao final dos ensaios

A partir da cinética de formação de HMF e da cinética de degradação enzimática foram previstos o conteúdo de HMF e a atividade diastásica ao final do processo de descristalização do mel (de todos os ensaios).

Para encontrar as concentrações finais foi necessário estabelecer um tempo equivalente de processo para que os ensaios pudessem ser comparados entre si. Utilizou-se uma analogia com o conceito de letalidade de microrganismos e tempo de esterilização térmica. Dessa forma, F seria o tempo de processo, em minutos, equivalente a uma determinada temperatura para um valor selecionado de z. Nos processos de esterilização, geralmente a temperatura de referencia é  $121^{\circ}$ C e o valor de z é  $10^{\circ}$ C, neste caso o valor de F é chamado F<sub>0</sub> (TEIXEIRA NETO, 1995).

O valor de F por analogia com  $F_0$  é calculado pela Equação 3.12. O valor de "processamento" para formação de HMF (L HMF) e "processamento" para degradação da diastase (L DIAST) foi calculado a partir da Equação 3.13. Utilizaram-se os parâmetros cinéticos z encontrados a partir das cinéticas de reações e  $T_r = 75^{\circ}C$ .

$$F = \sum T L.\Delta t \tag{3.12}$$

Onde:  $TL = 10^{[(T-T_r)/z]}$  (taxa letal) (3.13)

## 3.2.5.4. Avaliação da descristalização após o aquecimento

A avaliação da descristalização das amostras que sofreram o processo de aquecimento foi baseada no método proposto por Tosi et al. (2002), onde a busca pela presença de cristais foi realizada por observação visual a olho nu utilizando-se lâmpada incandescente de 200W localizada a uma distância de 0,5m de lado (ângulo reto com o visual). Os resultados das observações foram referidos como: cristalização evidente (++), pouca cristalização (+), cristalização não observada, ou seja, mel descristalizado (-) e incerteza de descristalização (+/ -).

As amostras com incerteza de descristalização (+/-) foram avaliadas por microscopia óptica.

A microscopia é provavelmente uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização da estrutura, especialmente do conteúdo cristalino em alimentos (STANLEY et al., 1998; AGUILERA e STALEY, 1999; AGUILERA, 2005). Entretanto a utilização da microscopia em mel pode ser bastante dificultada pela presença de outros componentes sólidos.

Desta forma, a fim de se evitar a confusão entre os materiais sólidos encontrados como parte de abelhas, cristais, pólen entre outros; foram utilizadas três referências bibliográficas para identificar os materiais observados microscopicamente (BARTH, 1970; 1989 e BARTH e MELHEM, 1988). O procedimento para análise microscópica foi adaptado da metodologia referenciada por Jeffery (1987) que utilizou óleo mineral para a dispersão do fondant.

Com a ajuda de uma espátula, uma pequena porção da amostra foi misturada com óleo mineral, realizando-se um esfregaço da mistura em lâmina Pefecta lisa 26x76mm, espessura 1 a 1,2mm. Cobriu-se a lâmina com lamínula Perfecta cód. 503 24x24 mm e ela foi ajustada no microscópio Olympus CX41. Com a utilização de óleo de imersão e lente de aumento de 100X, foram capturadas aleatoriamente 15 imagens de cada amostra (divididas em média por 3 lâminas preparadas), as quais foram armazenadas e utilizadas para a análise do material. Para uma análise representativa e randômica dos cristais na amostra, uma primeira visualização das imagens foi feita, posteriormente um campo de visão foi escolhido e a imagem capturada. Pelo movimento da lâmina em ambas as direções (x e y) novos campos de visão foram selecionados e novas imagens capturadas.

## 3.2.5.5. Descristalização do mel pelo processo convencional

Para efeitos de comparação entre o processo convencional (praticado pelas indústrias processadoras de mel) com o processo de descristalização proposto, realizouse uma simulação das condições empregadas na indústria. A proposta foi avaliar e fazer uma comparação entre os processos.

Mel cristalizado sob as mesmas condições (amostra euc2) foi colocado em embalagem de vidro (com termopar localizado no ponto frio da embalagem) e introduzido em estufa Tecnal TE394/1 com circulação forçada de ar a temperatura de 58°C (Figura 3.12). A temperatura escolhida foi a mesma empregada na indústria para descristalizar o mel. O ensaio conduzido foi estático. Foram avaliados os mesmos parâmetros conforme os itens 3.2.5.1, 3.2.5.2 e 3.2.5.3.



Figura 3.12. Simulação em estufa da descristalização do mel de euc2 realizada pelo processo convencional a 58ºC

## 3.2.5.6. Ampliação de escala dos parâmetros de penetração de calor

A partir dos parâmetros de penetração de calor do ensaio de descristalização proposto, ampliou-se a escala dos parâmetros para uma embalagem maior.

No caso de mudança no tamanho da embalagem, o parâmetro jh não será modificado, pois não depende do recipiente, enquanto que o fh varia com as modificações de embalagem (JARDIM e VITALI, 1995).

No caso de mudança no tamanho do recipiente, considerando um recipiente 1 de dimensões a1, 11 e um recipiente 2 de dimensões a2, 12 (medido em cm), obtêm-se segundo Jardim e Vitali (1995), para produtos aquecidos por convecção a Equação 3.14 que relaciona os valores dos parâmetros fh1 e fh2 dos recipientes 1 e 2, respectivamente.

$$fh_1 / fh_2 = a_1 l_1 / (a_1 + l_1) \times (a_2 + l_2) / a_2 l_2$$
(3.14)

## 3.2.5.7. Agitação da embalagem de forma axial

Realizou-se ainda para efeito de comparação com o ensaio proposto de descristalização outro ensaio com as mesmas condições e metodologias utilizadas, porém ao invés de realizar a agitação "cabeça sobre cabeça" alterou-se a garra do banho de aquecimento de forma que a amostra girasse axialmente.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE MEL

Os dados obtidos para caracterização das amostras de mel estão apresentados na Tabela 4.1. Os resultados representam as propriedades iniciais das amostras sem interferência do tratamento térmico.

Tabela 4.1. Composição inicial das amostras de mei				
Parâmetros	Amostras de Mel			
	Nabo	Eucalipto 1	Eucalipto 2	
Umidade (%)	$19,5 \pm 0,5$	17,8 ± 0,5	15,5 ± 0,3	
Brix (%)	$80,5 \pm 0,7$	81,6 ± 0,9	82,8 ± 0,3	
рН	$3,64 \pm 0,06$	$4,03 \pm 0,07$	$3,67 \pm 0,01$	
Acidez (meq/kg)	$38,00 \pm 0,02$	$16,70 \pm 0,02$	13,50 ± 0,01	
Índice de formol <sup>b</sup> (mL/kg)	$6,9 \pm 0,4$	$10,2 \pm 5,4$	6,1 ± 0,1	
Cinzas (%)	0,14 ± 0,02	$0,15 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,02$	
Açúcares totais (%)	$72,3 \pm 0,4$	$75,6 \pm 0,8$	$74,2 \pm 0,5$	
Açúcares redutores (%)	$71,6 \pm 0,8$	$74,6 \pm 0,5$	$72,7 \pm 0,3$	
Viscosidade aparente (cP)	15.981 ± 12	19.987 ± 22	9.050 ± 14	
Condutividade (µS/cm)	429,00 ± 0,01	602,00 ± 0,01	265,00 ± 0,01	
Coloração (mm)	Âmbar claro	Âmbar claro	Âmbar claro	
HMF(mg/kg)	$60,2 \pm 0,3$	$69,4 \pm 0,4$	$2,70 \pm 0,3$	
Atividade diastásica (DN) <sup>c</sup>	0	0	10,3	

**Tabela 4.1.** Composição inicial das amostras de mel<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Resultados representam a média de três medidas ± desvio padrão

<sup>b</sup> Resultados representam a média de seis medidas ± desvio padrão

 $^{\rm c}$  DN (diastase number), correspondente com Gothe number, ou g de amido hidrolisado. h $^{-1}$  a 40°C por 100g de mel.

Os dados obtidos nas determinações de caracterização das amostras (Tabela 4.1) estão em concordância com os resultados reportados na literatura para diversos tipos de méis monoflorais (PERSANO et al., 2000; MARCHINI et al., 2004).

O conteúdo de umidade encontrado nos méis estudados situou-se entre 15,4% (mel de euc2) e 20,1% (mel de nabo), representando este último um mel com umidade acima do permitido pela Legislação Brasileira (Tabela 4.2). Umidade acima de 21% é indicativo de que o mel foi extraído prematuramente ou foi acondicionado em ambiente de

alta umidade podendo sofrer posterior deterioração microbiológica (SUBRAMANIAN et al., 2007).

Marchini et al. (2003) encontraram valores de umidade de diversas variedades de mel de eucalipto variando de 21,8 a 24,4% enquanto Zappalà et al. (2005) encontraram para méis de eucalipto valores de umidade entre 15,5 e 16,5%. Segundo Ajlouni e Sujirapinyokul (2010), méis de eucalipto geralmente possuem baixo teor de umidade, próximos ao teor encontrado para o mel euc2.

Os valores encontrados para o pH variaram de 3,64 (mel de nabo) e 4,03 (mel de euc1) e a acidez variou de 13,5 meq ácido/kg (mel de euc2) a 38,0 meq ácido/kg (mel de nabo) o que demonstra que estão dentro da faixa de variação estabelecida pelas normas vigentes que é de 3,30 a 4,60 para o pH e máximo de 50 meq ácido/kg mel para a acidez como pode ser observado na Tabela 4.2.

Flechtmann et al. (1963) obtiveram valores para o pH variando de 2,3 a 4,4 em méis produzidos em São Paulo. No trabalho de Mohamed et al. (1982) foram encontrados valores variando de 5,3 a 6,5, enquanto que Salgado et al. (2008) encontraram valores variando de 3,19 a 5,22 para méis provenientes da região de Botucatu-SP. A faixa de acidez total encontrada por Salgado et al. (2008) foi de 11 a 50 meq ácido/kg.

T drametros	Normas vigentes
Umidade (%)	Máximo 20% *
рН	3,30 - 4,60 *
Acidez (meq/kg)	Máximo 50 *
Índice de Formol (mL/kg)	
Cinzas (%)	Máximo 0,600 *
Açúcares Totais (%)	
Açúcares Redutores (%)	Máximo 65 *
Viscosidade (cP)	
Condutividade (µS/cm)	Máximo 800 **
Coloração (mm)	
HMF(mg/kg)	Máximo 60 *
Atividade diastásica (Gothe)	Mínimo 8 *

Tabela 4.2. Valores dos parâmetros estabelecidos pelas normas vigentesParâmetrosNormas vigentes

\* especificações da norma brasileira (BRASIL, 2000)

\*\* especificações das normas internacionais (BOGDANOV et al., 2002)

O índice de formol, utilizado para comprovar a autenticidade do mel, não possui limites estabelecidos pelas normas atuais. Entretanto quando o valor encontrado é muito baixo pode indicar a presença de produtos artificiais, e quando muito alto, mostra que as abelhas foram alimentadas com hidrolisado de proteínas (MARCHINI et al., 2004). Marchini et al., obtiveram valores de índice de formol que estão entre 4 e 29mL/kg. Os valores médios encontrados neste trabalho variaram de 6,1 a 10,2 mL/kg.

O teor de cinzas constitui um parâmetro bastante utilizado nas determinações que visam verificar a qualidade do mel e expressa o conteúdo de minerais presentes nele, estes por sua vez influem diretamente na coloração do mel (WHITE JUNIOR, 1984). Silva et al. (2004) encontraram valores para o teor de cinzas variando de 0,06 a 0,14% para méis provenientes da região do Piauí e Marchini et al. (2003) estudando a composição de diversas variedades de mel de eucalipto encontraram variações de 0,11 a 0,20% de cinzas. Nas determinações realizadas neste trabalho o teor de cinzas variou de 0,14 a 0,23%, próximos a faixa encontrada por Marchini et al. (2003) e dentro dos padrões previstos pela norma brasileira (Tabela 4.2).

Os valores observados para açúcares totais e redutores no presente trabalho estão próximos aos determinados por Komatsu et al. (2002) que encontraram o valor médio de 74,6% e 72,1%, respectivamente para açúcares totais e redutores.

A viscosidade aparente dos méis estudados variou de 9050 a 19987 cP. Marchini e Moreti (2001) encontraram valores médios para viscosidade de 9050 cP (*Eucalyptus citriodora*), 10700 cP (*E. uruphylla*), 17900 cP (*E. grandis*), 19200 cP (*E. camaldulensis*) e 11550 cP (*E. tereticornis*), similares ao encontrados neste trabalho. Os valores de viscosidade para as 21 amostras de méis analisadas por Arruda (2003) variaram de 1620 a 6770 cP, apresentando-se mais fluidos que os méis analisados no presente trabalho.

Pelas normas internacionais (Tabela 4.2), os valores de condutividade elétrica das amostras analisadas se encontraram dentro da faixa especificada (máximo de 800  $\mu$ S/cm), sendo encontrado um valor mínimo de 265  $\mu$ S/cm para a amostra euc2 e máximo de 602  $\mu$ S/cm para a amostra euc1. Borque (1982) encontrou, para méis espanhóis não manipulados, média de 4,4 x 10<sup>-4</sup> S/cm e Marletto et al. (1977), média de 6,2 x 10<sup>-4</sup> S/cm para méis italianos.

A variação de cor entre os méis brasileiros é muito ampla podendo ser encontradas desde amostras com coloração extra-branco a âmbar escuro, sendo que prevalecem os méis de cores claras. Stonoga (1990) encontrou cores de méis variando entre extra-âmbar claro a âmbar. As amostras analisadas no presente estudo apresentaram a coloração âmbar claro.

Os valores de HMF inicial obtidos foram de 2,67mg/kg para a amostra euc2, 60,2mg/kg para a amostra nabo e de 69,4mg/kg para a amostra euc1. Méis recentemente colhidos em geral apresentam conteúdo de HMF baixo, entretanto para alguns poucos tipos de méis, como mel de urze (CRANE, 1983) este conteúdo pode ser elevado. Telles e Paredes (1972) determinaram o conteúdo de HMF em amostras de mel recentemente colhidos do favo e encontraram valores médios de 4,80 mg/kg. Spetoli et al. (1984), analisando méis de diferentes origens florais da Itália, encontraram uma média para o conteúdo de HMF menor que 15 mg/kg. Thrasyvoulou (1987) concluiu que somente a avaliação do HMF não é um critério seguro e decisivo para detectar o aquecimento excessivo do mel. Segundo o autor, méis gregos poderiam ser considerados próprios para consumo e industrialização, mesmo contendo naturalmente um elevado teor de HMF no mel ainda fresco.

As determinações de atividade diastásica revelaram que a única amostra com atividade enzimática presente era a amostra euc2, apresentando 10,3 unidades Gothe. Este valor se encontra dentro da faixa de variação (9 a 18 unidades Gothe) encontrada por Marchini et al. (2003), para amostras de mel de cinco espécies diferentes de eucaliptos. Poucos tipos de méis apresentam atividade diastásica baixa e geralmente quando o teor se encontra abaixo dos limites permitidos o mel é fortemente suspeito de aquecimento excessivo, armazenamento inadequado, envelhecimento ou adulteração. As amostras euc1 e nabo por serem da safra 2009, provavelmente perderam sua atividade enzimática devido ao prolongado tempo de estocagem. Tosi et al. (2008) estudando o comportamento da diastase encontraram valores iniciais variando de 11,2 a 25,8 unidades Gothe. O valor médio inicial da atividade diastásica encontrado para os méis armazenados na Paraíba, de florada silvestre foi de 18,72 Gothe (MELO et al., 2003). O resultado obtido para a amostra euc2 vem de acordo com os valores encontrados por Zappalà et al. (2005) que variaram de 7,7 a 27,9 unidades Gothe para 14 amostras recém-colhidas analisadas.

De acordo com a Legislação Brasileira (BRASIL, 2000) a amostra euc2 é a única que se encontra totalmente dentro dos padrões. As amostras de mel de nabo e euc1 ultrapassam o teor máximo de HMF permitido (60 mg/kgmel) e também o mínimo de conteúdo enzimático (8 Gothe) expresso em atividade diastásica. Alguns méis podem

66

apresentar baixa atividade diastásica, entre 3 e 8 unidades Gothe, porém esses tipos de méis devem apresentar conteúdo de HMF menor que 15mg/kg (TOSI et al., 2008).

No Brasil, a cultura do eucalipto é bastante importante para a produção da celulose, madeira e energia. Além disso, dentre as plantas fornecedoras de alimento para as abelhas, o eucalipto é considerado um dos melhores e mais abundantes (MARCHINI et al., 2003). Dessa forma o mel de eucalipto é muito comercializado, difundido e apreciado pelos consumidores.

A partir dos resultados de caracterização dos méis foi escolhida a amostra euc2 para a análise de descristalização térmica sob agitação por possuir baixo conteúdo de HMF e apresentar atividade diastásica presente. Além de representar o estado de cristalização mais recorrente na indústria processadora de mel e um dos tipos de méis mais comercializados.

## 4.2. AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO MEL APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

### 4.2.1. pH, acidez e índice de formol

Para o aquecimento do mel a 50°C, os parâmetros químicos permaneceram praticamente constantes para todas as amostras analisadas, havendo pequenas alterações durante o aquecimento (Tabela 4.3).

Observou-se para todas as amostras um pequeno aumento do pH após 5 horas de aquecimento (amostra nabo e euc1) e 3 horas de aquecimento (amostra euc2), onde as médias variaram entre si estatisticamente ao nível de 5% de significância. Para as amostras de eucalipto as médias de acidez total não variaram significativamente, enquanto para a amostra de nabo a acidez total diminuiu com o tempo de aquecimento. Não houve diferença significativa entre as médias para o índice de formol de todas as amostras analisadas com o aquecimento.

Fallico et al. (2004) estudaram o aquecimento de quatro tipos de méis por 144 horas. O valor do pH permaneu praticamente constante, com exceção do mel de Chestnut, que foi diminuído. Para as amostras de eucalipto aquecidas a 50°C, Fallico et al. (2004), observaram que o pH não se alterou durante o intervalo entre 48 e 144 horas de aquecimento, enquanto a acidez foi aumentada.

	uquoon		
Horas de	nH**	Acidez total**	Índice Formol
aquecimento	pri	(meq.kg⁻')	**(mL.kg⁻')
nabo			
0	3,56b* ± 0,01	38,5a ± 0,7	6,50a ± 0,01
1	3,61ab ± 0,05	38,5a ± 0,7	6,75a ± 0,01
2	3,57b ± 0,00	37,2ab ± 0,3	6,75a ± 0,01
3	3,62ab ± 0,01	37,8ab ± 0,3	6,25a ± 0,01
4	3,64ab ± 0,01	36,5b ± 0,7	6,50a ± 0,01
5	3,68a ± 0,01	33,0c ± 0,0	6,15a ± 0,01
6	3,68a ± 0,01	32,3c ± 0,0	5,75a ± 0,01
D.M.S.***	0,09	1,83	0,02
euc1			
0	3,98b ± 0,01	18,4a ± 0,6	6,50a ± 0,02
1	4,02ab ± 0,05	19,0a ± 0,0	6,25a ± 0,01
2	4,01ab ± 0,02	18,5a ± 0,0	5,50a ± 0,01
3	4,04ab ± 0,04	18,0a ± 1,4	6,25a ± 0,01
4	4,08ab ± 0,01	17,5a ± 0,7	6,00a ± 0,02
5	4,09a ± 0,00	18,8a ± 0,3	6,25a ± 0,01
6	4,09a ± 0,03	18,8a ± 0,3	5,75a ± 0,02
D.M.S	0,11	2,99	1,64
euc2			
0	$3,65b \pm 0,03$	13,2a ± 0,1	6,50a ± 0,02
1	3,74a ± 0,04	$13,1a \pm 0,1$	6,25a ± 0,01
2	3,71ab ± 0,02	13,6a ± 0,1	5,50a ± 0,01
3	3,74a ± 0,02	$13,3a \pm 0,1$	6,25a ± 0,01
4	3,75a ± 0,01	13,9a ± 0,1	6,00a ± 0,02
5	3,73a ± 0,02	13,3a ± 0,0	6,25a ± 0,01
6	3,75a ± 0,01	13,3a ± 0,0	6,25a ± 0,01
D.M.S.	0,05	0,06	1,11

**Tabela 4.3.** Valores de pH, acidez total e índice de formol das amostras de mel durante aquecimento a 50°C

\*As médias com as mesmas letras em uma mesma coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 0,05 de probabilidade, \*\* Resultados representam a média de três medidas ± desvio padrão,\*\*\*D.M.D. Diferença mínima significativa obtida da análise estatística

Os resultados obtidos para as variações no pH, acidez total e índice de formol decorrentes do aquecimento a 70ºC estão apresentados na Tabela 4.4.

Da mesma forma que observado para o aquecimento a 50°C, a amostra de mel de nabo aquecida a 70°C manteve a mesma tendência de modificação das suas características. O pH aumentou ao longo do aquecimento e a acidez e índice de formol foram diminuídos. Porém a diminuição das médias de acidez não foi significativa pelo teste de Tukey. Freitas et al. (2010) estudando o comportamento dos parâmetros físico-químicos do mel de abelha sem ferrão após tratamento térmico a 70°C observaram a mesma tendência de crescimento do pH e decréscimo da acidez. Uma possível explicação apresentada por Freitas et al. (2010) seria a volatilização dos ácidos orgânicos presentes com o tratamento térmico, o que resultaria na diminuição da acidez e um conseqüente aumento do pH.

Fallico et al. (2004) estudando o aquecimento a 70°C de méis apresentaram resultados contrários aos de Freitas et al. (2010), pois além do aumento do pH a acidez também foi aumentada com o tempo de aquecimento, com exceção da amostra de mel de Chestnut em que o pH foi diminuído no decorrer do tempo. Para as amostras analisadas por Fallico et al. (2004) a tendência de aumento do pH foi significativa após 4 horas de aquecimento dos méis.

As amostras de mel euc1 e euc2 seguiram a mesma tendência observada por Fallico et al. (2004), ou seja, ambos, pH e acidez total, foram aumentados com o tempo de aquecimento. O pH não sofreu mudanças significativas a 0,05% de significância para a amostra de mel euc1.

Todas as amostras apresentaram decaimento do índice de formol, não sendo significativo para a amostra de mel euc1.

<u> </u>	aqueen		<u> </u>
Horas de	nH	Acidez total	Indice Formol
aquecimento	pri	(meq.kg <sup>-</sup> ')	(mL.kg⁻')
nabo			
0	3,66c* ± 0,01	31,0a ± 0,0	6,50a ± 0,00
1	3,66c ± 0,01	30,8a ± 0,3	6,50a ± 0,02
2	3,67bc ± 0,00	29,0a ± 1,4	6,30b ± 0,00
3	3,67bc ± 0,01	28,5a ± 0,7	6,30b ± 0,01
4	3,69ab ± 0,01	31,0a ± 0,0	6,00c ± 0,00
5	3,69ab ± 0,01	28,5a ± 0,7	5,90d ± 0,02
6	3,71a ± 0,01	29,5a ± 0,7	5,70e ± 0,01
D.M.S.***	0,03	3,17	0
euc1			
0	4,05a ± 0,07	15,0b ± 0,0	15,00a ± 0,02
1	4,06a ± 0,06	16,0ab ± 1,4	14,50a ± 0,01
2	3,99a ± 0,01	17,8ab ± 0,3	15,20a ± 0,01
3	4,02a ± 0,02	16,2ab ± 0,3	15,00a ± 0,01
4	4,02a ± 0,01	17,0ab ± 0,0	15,00a ± 0,02
5	4,05a ± 0,01	18,2a ± 1,1	14,40a ± 0,01
6	4,06a ± 0,04	17,2ab ± 0,3	14,50a ± 0,02
D.M.S.	0,17	3,15	2,53
euc2			
0	3,67b ± 0,04	13,5d ± 0,0	6,00a ± 0,03
1	3,68b ± 0,01	13,5d ± 0,0	6,00a ± 0,01
2	3,71b ± 0,02	13,4d ± 0,1	5,50ab ± 0,00
3	3,73ab ± 0,00	14,1c ± 0,0	5,50ab ± 0,02
4	3,74ab ± 0,01	14,2bc ± 0,0	5,50ab ± 0,00
5	3,74ab ± 0,02	14,4b ± 0,0	4,00b ± 0,01
6	3,82a ± 0,02	15,0a ± 0,1	4,00b ± 0,00
D.M.S.	0,06	2,17	1,11

 Tabela 4.4. Valores de pH, acidez total e índice de formol das amostras de mel durante aquecimento a 70°C

\*As médias com as mesmas letras em uma mesma coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 0,05 de probabilidade, \*\* Resultados representam a média de três medidas ± desvio padrão, \*\*\*D.M.D. Diferença mínima significativa obtida da análise estatística

Os dados das amostras aquecidas à 90°C, apresentado na Tabela 4.5 seguiram a mesma tendência de modificação apresentada por Fallico et al. (2004) a temperatura de aquecimento de 100°C. Todas as amostras apresentaram aumento dos valores de pH e acidez total. O índice de formol seguiu a tendência de queda com o decorrer do tempo de aquecimento como observado em todas as temperaturas deste estudo.

As amostras de nabo, euc1 e euc2 partindo de acidez inicial de 25,1, 15,0 e 12,1 meq/kg, após 6 horas de aquecimento passaram a 28,4, 17,2 e 13,6 meq/kg, respectivamente. Após 24 horas de aquecimento a 100°C o mel de eucalipto estudado por Fallico et al. (2004) teve sua acidez total dobrada de 32 meq/kg inicial para 65 meq/kg. O pH permaneceu o mesmo.

A amostra euc2 não diferiu significativamente para o parâmetro acidez total e índice de formol.

	aquecin	nento a 90-0	
Horas de	рН**	Acidez total**	Índice Formol
aquecimento	<b>P</b>	(meq.kg <sup>-</sup> ')	**(mL.kg <sup>-</sup> ')
nabo			
0	3,69a* ± 0,00	25,1d ± 0,0	6,75ab ± 0,01
1	3,68a ± 0,01	25,1d ± 0,1	7,35ab ± 0,00
2	3,74a ± 0,08	26,4c ± 0,0	7,60a ± 0,00
3	3,80a ± 0,00	27,4b ± 0,0	7,50ab ± 0,02
4	3,82a ± 0,01	28,1a ± 0,1	6,85ab ± 0,00
5	2,76b ± 0,01	27,6b ± 0,0	5,90ab ± 0,00
6	3,77a ± 0,00	28,4a ± 0,0	5,65b ± 0,00
D.M.S.***	0,14	0,43	1,94
euc1			
0	4,05b ± 0,07	15,0b ± 0,0	9,10a ± 0,00
1	4,16ab ± 0,05	16,0ab ± 0,0	9,00a ± 0,00
2	4,23a ± 0,04	17,8ab ± 0,0	6,50bc ± 0,01
3	4,26a ± 0,01	16,2ab ± 0,0	7,50b ± 0,01
4	4,24a ± 0,03	17,0ab ± 0,0	6,00cd ± 0,02
5	4,24a ± 0,01	18,3ab ± 0,0	5,75cd ± 0,01
6	4,26a ± 0,01	17,2ab ± 0,0	5,25d ± 0,01
D.M.S.	0,16	0,16	1,16
euc2			
0	3,68b ± 0,02	12,1a ± 0,0	7,20a ± 0,01
1	3,69b ± 0,02	13,0a ± 0,1	6,90a ± 0,08
2	3,71b ± 0,01	13,2a ± 0,3	7,20a ± 0,00
3	3,88ab ± 0,02	13,1a ± 0,0	7,10a ± 0,01
4	3,89ab ± 0,02	12,1a ± 0,0	7,20a ± 0,01
5	3,90ab ± 0,01	13,5a ± 0,1	6,80a ± 0,01
6	3,92ab ± 0,01	13,6a ± 0,2	6,80a ± 0,06
D.M.S.	0,15	0,61	1,12

**Tabela 4.5.** Valores de pH, acidez total e índice de formol das amostras de mel durante aquecimento a 90ºC

\*As médias com as mesmas letras em uma mesma coluna não diferem estatisticamente pelo

teste de Tukey ao nível de 0,05 de probabilidade,

\*\* Resultados representam a média de três medidas ± desvio padrão,

\*\*\*D.M.D. Diferença mínima significativa obtida da análise estatística

#### 4.2.2. Teor de açúcares totais e redutores

A determinação do teor de açúcares em função do tempo de aquecimento foi conduzida somente com a amostra euc2. Os resultados observados se encontram nas Tabela 4.6, Tabela 4.7 e Tabela 4.8 para o tratamento a diferentes temperaturas.

Os teores de açúcares totais e redutores apresentaram leve diminuição com a elevação da temperatura, porém não houve diferença entre as médias ao nível de 5% de significância pelo teste de Tukey.

O decaimento da quantidade de açúcares pode ser explicado por uma possível degradação ou por reações de transformação com o aquecimento. Ao elevar a temperatura das amostras, acelera-se o processo de formação de hidroximetilfurfural. Essa reação envolve os açúcares do mel e é catalisada por ácidos.

Cavia et al. (2002) analisaram a evolução dos açúcares redutores frutose e glicose no mel no período de 1 ano. O pH do mel pode promover a reversão por hidrólise de açúcares maiores em monossacarídeos, entretanto, o mesmo estudo conduzido por Cavia et al. (2002) não encontrou nenhuma correlação estatística entre o pH das amostras de mel com a evolução do conteúdo de açúcares redutores.

Horas de aquecimento	Açúcar Total (%)**	Açúcar Redutor (%)**
0	74,34a* ± 0,21	72,52a ± 0,33
1	74,25a ± 0,11	71,77a ± 0,78
2	74,15a ± 0,21	71,66a ± 0,78
3	73,80a ± 0,11	71,49a ± 0,16
4	74,15a ± 0,21	71,55a ± 0,24
5	73,80a ± 0,42	71,49a ± 0,16
6	73,65a ± 0,11	71,21a ± 0,08
 D.M.S.***	2,33	1,30

Tabela 4.6. Teores de açúcares totais e redutores do mel euc2 aquecido a 50°C

\*As médias com as mesmas letras em uma mesma coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 0,05 de probabilidade, \*\* Resultados representam a média de três medidas ± desvio padrão.

\*\*\*D.M.D. Diferença mínima significativa obtida da análise estatística

Horas de aquecimento	Açúcar Total (%)**	Açúcar Redutor (%)**
0	74,34a*± 0,21	72,52a ± 0,33
1	73,88a ± 0,43	71,66a ± 0,56
2	74,03a ± 0,22	72,52a ± 0,33
3	74,41a ± 0,75	70,76a ± 0,08
4	73,88a ± 0,43	70,60a ± 0,16
5	73,88a ± 0,42	70,49a ± 0,31
6	72,84a ± 0,21	70,00a ± 0,23
D.M.S.***	2,33	0,61

Tabela 4.7. Teores de açúcares totais e redutores do mel euc2 aquecido a 70°C

\*As médias com as mesmas letras em uma mesma coluna não diferem

estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 0,05 de probabilidade.

\* \* Resultados representam a média de três medidas ± desvio padrão

\*\*\*D.M.D. Diferença mínima significativa obtida da análise estatística

Horas de aquecimento	Açúcar Total (%)**	Açúcar Redutor (%)**
0	74,34a* ± 0,21	72,52a ± 0,33
1	73,43a ±0,21	70,05a ± 0,15
2	74,03a ± 0,21	69,94a ± 0,30
3	73,88a ±0,42	69,78a ± 0,08
4	73,28a ±0,42	69,83a ± 0,30
5	73,28a ±0,42	69,78a ± 0,33
6	73,35a ±0,32	69,62a ± 0,08
D.M.S.***	1,99	2,36

Tabela 4.8. Teores de açúcares totais e redutores do mel euc2 aquecido a 90°C

\*As médias com as mesmas letras em uma mesma coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 0,05 de probabilidade, \*\* Resultados representam a média de três medidas ± desvio padrão,

\*\*\*D.M.D. Diferença mínima significativa obtida da análise estatística

## 4.2.3. Análise de Cor

Todas as amostras aquecidas (durante 6 horas) a 50 e 70°C resultaram na mesma coloração inicial âmbar claro correspondente à escala de cores de Pfund de 50 a 85 mm. Já o aquecimento dos méis a temperatura de 90°C produziu escurecimento das amostras, conforme pode ser observado na Tabela 4.9. As amostras passaram da coloração âmbar claro para âmbar, correspondente a escala de cores Pfund de 85 a 114 mm.

Tempo (h)	Aquecimento a 90ºC			
Tempo (II)	Nabo	Euc1	Euc2	
1	âmbar claro	âmbar claro	âmbar claro	
2	âmbar claro	âmbar	âmbar	
3	âmbar claro	âmbar	âmbar	
4	âmbar	âmbar	âmbar	
5	âmbar	âmbar	âmbar	
6	âmbar	âmbar	âmbar	

Tabela 4.9. Coloração do mel determinado espectrofometricamente\*

\* Resultados representam a média de três medidas

As cores encontradas estão dentro das variações estabelecidas pelas normas vigentes, entretanto, a cor é a característica sensorial que mais influência o consumidor na sua decisão de compra e também no seu preço. Como decorrência, o *International Trade Fórum* (1979) considerou a cor como uma das características do mel que tem particular importância no mercado internacional. Assim, méis de coloração clara possuem maior valor de mercado do que aqueles de coloração escura.

Gupta et al. (1992) estudaram a influência de diferentes tratamentos e condições de estocagem nas características físico-químicas e sensoriais de mel indiano. A coloração do mel foi significativamente afetada pela temperatura e período de estocagem aos quais foi submetido. Neste mesmo trabalho foi verificada deterioração máxima da coloração quando o mel foi estocado a 40°C, entretanto a cristalização do mel foi completamente eliminada devido à fusão dos cristais. Avaliando-se amostras estocadas a temperatura refrigerada de 5°C o mel não apresentou alteração significativa da cor e manteve suas características sensoriais.

#### 4.2.4. Conteúdo de HMF

As amostras aquecidas foram analisadas espectrofotometricamente e quantificadas com relação ao conteúdo de HMF formado. Os resultados para as três amostras analisadas estão expressos nas Tabela 4.10, Tabela 4.11 e Tabela 4.12. Encontra-se também disponível nestas tabelas o logaritmo natural da concentração de HMF que foi utilizado para a construção dos gráficos da cinética de formação do composto (item 4.3). O tempo 0 na tabela representa o conteúdo inicial sem o efeito do tratamento térmico.

	Aqueciment	to a 50ºC	Aquecimen	to a 70ºC	Aquecimento	o a 90ºC
Tempo (s)						
	HMF* (mg/kg)	InHMF (mg/kg)	HMF* (mg/kg)	InHMF (mg/kg)	HMF* (mg/kg)	InHMF (mg/kg)
0	60,2 ± 0,1	4,1	$60,2 \pm 0,1$	4,2	$60,2 \pm 0,1$	4,2
3600	60,4 ± 0,2	4,1	68,9 ± 2,1	4,2	118,7 ± 1,2	4,8
7200	61,1 ± 0,1	4,1	75,2 ± 1,1	4,3	193,1 ± 0,1	5,3
10800	64,0 ± 3,9	4,2	77,8 ± 1,1	4,4	157,2 ± 0,8	5,1
14400	65,0 ± 1,8	4,2	84,1 ± 3,5	4,4	200,2 ± 1,7	5,3
18000	66,6 ± 0,2	4,2	89,8 ± 1,0	4,5	$230,2 \pm 0,2$	5,4
21600	66,7 ± 0,2	4,2	92,4 ± 2,3	4,5	280,6 ± 0,9	5,6

**Tabela 4.10.** Conteúdo de HMF da amostra de mel de nabo sob influência de três temperaturas de aquecimento

\*Média de 3 leituras ± DP.

Tabela 4.11. Conteúdo de HMF da amostra de mel de euc1 sob influência de três
temperaturas de aquecimento

	Aqueciment	to a 50ºC	Aquecimen	to a 70ºC	Aquecimento	o a 90ºC
Tempo (s)	HMF* (mg/kg)	InHMF (mg/kg)	HMF* (mg/kg)	InHMF (mg/kg)	HMF* (mg/kg)	lnHMF (mg/kg)
0	69,4 ± 0,1	4,2	69,4 ± 0,1	4,2	69,4 ± 0,1	4,2
3600	70,9 ± 1,3	4,3	72,2 ± 0,9	4,3	114,9 ± 2,2	4,7
7200	71,8 ± 1,7	4,3	75,6 ± 0,3	4,3	163,2 ± 1,2	5,1
10800	73,3 ± 0,9	4,3	79,5 ± 0,1	4,4	213,2 ± 0,5	5,4
14400	77,5 ± 0,6	4,4	82,3 ± 1,7	4,4	286,3 ± 0,6	5,7
18000	75,7 ± 2,3	4,3	89,0 ± 0,4	4,5	312,7 ± 2,2	5,7
21600	78,6 ± 1,8	4,4	102,8 ± 1,7	4,6	$384,7 \pm 0,9$	6,0

\*Média de 3 leituras ± DP.

 Tabela 4.12. Conteúdo de HMF da amostra de mel de euc2 sob influência de três temperaturas de aquecimento

		tempera	liuras de aque	CITIENTO			
	Aquecimento a 50ºC		Aquecimen	to a 70ºC	Aquecimento a 90ºC		
rempo (s)	HMF* (mg/kg)	InHMF (mg/kg)	HMF* (mg/kg)	lnHMF (mg/kg)	HMF* (mg/kg)	InHMF (mg/kg)	
0	$2,7 \pm 0,1$	1,0	3,6 ± 0,1	1,3	2,7 ± 0,1	1,0	
3600	$2,9 \pm 0,3$	1,1	5,6 ± 0,2	1,7	13,8 ± 0,6	2,6	
7200	$3,0 \pm 0,1$	1,1	$5,9 \pm 0,2$	1,8	29,3 ± 0,6	3,4	
10800	$2,3 \pm 0,1$	0,8	8,4 ± 0,1	2,1	$49,4 \pm 0,6$	3,9	
14400	$3,0 \pm 0,2$	1,1	$6,9 \pm 0,6$	1,9	76,3 ± 0,2	4,3	
18000	3,1 ± 0,3	1,1	$9,3 \pm 0,5$	2,2	128,2 ± 0,4	4,9	
21600	$3,2 \pm 0,4$	1,2	$9,9 \pm 0,5$	2,3	$185,2 \pm 0,1$	5,2	

\*Média de 3 leituras ± DP.

Com o passar do tempo de aquecimento todas as amostras tiveram o conteúdo de HMF aumentados. Após 6 horas de tratamento térmico a 50, 70 e 90°C a amostra mel de nabo atingiu 66,7, 92,4 e 280,6 mg HMF/kg mel, respectivamente. A amostra euc1 atingiu 78,6, 102,8 e 384,7mg HMF/kg mel e por fim a amostra euc2 atingiu 3,2, 9,9 e 185,2 mg HMF/kg mel, respectivamente.

Fallico et al. (2004) estudaram o aquecimento de diversas variedades de méis nas temperaturas de 50, 70 e 100°C. Realizando análises físico-químicas, de tempo em tempo, observou-se o incremento de HMF principalmente nas amostras aquecidas em temperaturas de 70 e 100°C. Para o mel de eucalipto com HMF inicial nulo observou a formação de 12 mgHMF/kg após 108 horas de aquecimento a 50°C, após 48 horas formação de 290 mgHMF/kg a 70°C e após 4 horas, formação de 219mg HMF/kg a temperatura de 100°C.

Freitas et al. (2010), a partir de amostra de mel de abelha indígena com conteúdo inicial de 39,4 mgHMF/kg mel, obtiveram, após 24 horas de aquecimento a 70°C um aumento de 43,4% no teor de HMF.

Singh e Bath (1998) estudaram a relação entre o aquecimento e a formação de HMF em diferentes tipos de méis. O tempo e a temperatura de aquecimento demonstraram efeito significativo na formação de HMF.

A partir dos dados obtidos pode-se fazer o levantamento da cinética de formação do HMF (item 4.3).

## 4.3. CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE HMF

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos da formação de HMF foi utilizada a seguinte correlação de cinética química utilizando a lei da velocidade, equação que relaciona a velocidade de uma reação com a concentração dos reagentes:

 $\begin{array}{l} \mbox{Velocidade} = k \ [A]^m \ [B]^n \\ \mbox{Velocidade} = -d[M]/dt = k[M] \quad (equação de 1^a ordem em M) \\ d[M]/[M] = -kdt \\ ln[M] = -kt + constante \\ ln[M] = -kt + ln[M]_0 \quad ou \quad ln([M]/[M]_0) = -kt \eqno(4.1) \end{array}$ 

Desta forma, encontra-se para a cinética de formação de HMF as Equações 4.2 e 4.3, derivadas da Equação 4.1.

$$\ln[HMF] = -kt + \ln[HMF]_0 \tag{4.2}$$

ou t = 
$$(\ln[HMF] - \ln[HMF]_0) / k$$
 (4.3)

Os resultados de In[HMF] encontrados nas Tabela 4.10, 4.11 e 4.12 foram plotados em função do tempo e obteve-se dessa forma, para as três amostras de mel analisadas, os seguinte gráficos da formação de HMF com o passar do tempo em três diferentes temperaturas (Figura 4.1, 4.2 e 4.3).



Figura 4.2. Cinética de formação de HMF (InHMF x t) do mel de euc1 aquecido a 50, 70 e 90ºC



**Figura 4.3.** Cinética de formação de HMF (InHMF x t) do mel de euc2 aquecido a 50, 70 e 90ºC

Através das Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 analisaram-se por regressão linear as equações de reta encontradas. Foram determinadas as constantes de velocidades de reação (k) através da Equação 4.2. Aplicando-se o modelo de Arrhenius foi encontrada a energia de ativação (Ea). A cinética de formação do HMF pôde ser determinada (Tabela 4.13), sendo possível quantificar o aumento da velocidade de formação de HMF com o aumento da temperatura de aquecimento do mel.

**Tabela 4.13.** Parâmetros cinéticos da reação de formação de HMF para as amostras demel estudadas aquecidas a 50ºC, 70ºC e 90ºC

Ea		50ºC			70ºC			90ºC	
(kcal/mol)	$k_1$	$D_1$	$R_1^2$	$k_2$	$D_2$	$R_2^2$	$k_3$	$D_3$	$R_3^2$
	(s <sup>-1</sup> )	(min)		(s <sup>-1</sup> )	(min)		(s <sup>-1</sup> )	(min)	
14,46	4x10 <sup>-6</sup>	9596	0,95	3x10⁻⁵	1279	0,97	4x10 <sup>-4</sup>	98	0,98
16,13	5x10 <sup>-6</sup>	7677	0,93	2x10 <sup>-5</sup>	1919	0,98	8x10 <sup>-5</sup>	480	0,96
19,52	7x10 <sup>-6</sup>	5483	0,90	4x10 <sup>-5</sup>	960	0,91	2x10 <sup>-4</sup>	192	0,92
	Ea (kcal/mol) 14,46 16,13 19,52	Ea (kcal/mol) k <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> ) 14,46 4x10 <sup>-6</sup> 16,13 5x10 <sup>-6</sup> 19,52 7x10 <sup>-6</sup>	Ea $50^{\circ}$ C(kcal/mol)k1D1(s <sup>-1</sup> )(min)14,46 $4x10^{-6}$ 959616,13 $5x10^{-6}$ 767719,52 $7x10^{-6}$ 5483	$\begin{array}{ccc} {\sf Ea} & 50^{\circ}{\sf C} \\ (kcal/mol) & k_1 & D_1 & {\sf R_1}^2 \\ & (s^{-1}) & (min) \end{array} \\ \hline 14,46 & 4x10^{-6} & 9596 & 0,95 \\ 16,13 & 5x10^{-6} & 7677 & 0,93 \\ 19,52 & 7x10^{-6} & 5483 & 0,90 \end{array}$	$\begin{array}{c c} Ea & 50^{\circ}C \\ (kcal/mol) & k_1 & D_1 & R_1{}^2 & k_2 \\ & (s{}^{-1}) & (min) & & (s{}^{-1}) \\ \end{array} \\ \begin{array}{c c} 14,46 & 4x10{}^{-6} & 9596 & 0,95 & 3x10{}^{-5} \\ 16,13 & 5x10{}^{-6} & 7677 & 0,93 & 2x10{}^{-5} \\ 19,52 & 7x10{}^{-6} & 5483 & 0,90 & 4x10{}^{-5} \end{array}$	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $

A partir da constante cinética k das amostras obteve-se o parâmetro D (Tabela 4.13) para cada temperatura através da relação entre a constante de velocidade k e o tempo de redução decimal D (Equação 4.4). Ambas as constantes D e k são dependentes da temperatura.

$$D(min) = (2,303 / k) / 60$$
(4.4)

A Tabela 4.14 obtida de Fallico et al. (2004) exemplificam o aumento da velocidade da reação com o aumento da temperatura de aquecimento para diversos tipos de méis, a influência da temperatura na formação do HMF também pode ser observada no presente trabalho. A constante de velocidade cinética (k) para o mel euc2, por exemplo, a 50°C de aquecimento foi de 7x10<sup>-6</sup>s<sup>-1</sup>, a 70°C de aquecimento sobe para 4x10<sup>-5</sup>s<sup>-1</sup> e a 90°C de aquecimento a constante chega a 2x10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup>. Fallico et al. (2004) obtiveram a energia de ativação utilizando cinética de reação de 1<sup>ª</sup> ordem e aplicação do modelo de Arrhenius, os valores obtidos variaram de 32,5 a 43,6 kcal/mol. No presente estudo obteve-se para a energia de ativação os valores de 14,5, 16,1 e 19,5kcal/mol para as amostras de nabo, euc1 e euc2, respectivamente.

Amostras	T (ºC)	k (s⁻¹)	Ea (kcal/mol)
	100	2,05 x 10 <sup>-7</sup>	
Mel de laranja	70	5,63 x 10 <sup>-9</sup>	32,5
	50	2,29 x 10 <sup>-10</sup>	
	100	1,47 x 10 <sup>-7</sup>	
Mel de "sulla"	70	4,14 x 10 <sup>-9</sup>	33,4
	50	1,36 x 10 <sup>-10</sup>	
	100	1,92 x 10 <sup>-7</sup>	
Mel de eucalipto	70	4,34 x 10 <sup>-9</sup>	33,7
	50	1,68 x 10 <sup>-10</sup>	
	100	2,92 x 10 <sup>-7</sup>	
Mel de "chestnut"	70	1,73 x 10 <sup>-9</sup>	43,6
	50	-	

**Tabela 4.14.** Parâmetros cinéticos para formação de HMF em diferentes tipos de méis obtidos por Fallico et al. (2004)

Considerando-se as amostras de mel estudadas, é possível efetuar um tratamento térmico para fins de descristalização sem um aumento expressivo na formação do HMF dependendo da temperatura a ser empregada no aquecimento do mel. Utilizando a Equação 4.3, para um conteúdo inicial de 2,7 mg/kg de HMF, o mel de euc2, por exemplo, poderia ser aquecido a 50°C por aproximadamente 123 horas, a 70°C por 21,5 horas e a 90°C por 8,6 horas, até alcançar o limite de 60mg/kg de HMF.

A partir dos parâmetros cinéticos da amostra euc2 foi possível relacionar a energia de ativação Ea com o índice z. Através da Tabela 4.15 e da Figura 4.4 obteve-se a Equação 4.5 por regressão linear. A partir da correlação entre as Equações 4.5 e 4.6 foi encontrada a energia de ativação e o índice térmico z, utilizando a Equação 4.7.

T (ºC)	k (s <sup>-1</sup> )	ln k (s⁻¹)	Ť (K)	1/T (K <sup>-1</sup> )
50	0,000007	-11,869	323	0,0031
70	0,00004	-10,127	343	0,0029
90	0,0002	-8,517	363	0,0028

 Tabela 4.15. Constante cinética obtida da formação do HMF no mel

 de euc2 aquecido a diferentes temperaturas



Figura 4.4. Representação da equação de Arrhenius para a formação de HMF da amostra euc2 aquecida a diferentes temperaturas

y = -9823,1x + 18,533	$(R^2 = 0,9999)$	(4.5)
$\ln k = \ln A - (Ea/R)(1/T)$		(4.6)
Ea = 9823,1*1,987/1000 Ea = 19,519 kcal/mol (Ea HN	1F)	

como :  $z = 4,6*T^2/Ea$  (4.7)

#### Temos z = 27,7 $^{\circ}$ C (HMF)

O índice térmico, *z*, é o número de graus (Celsius) necessários para reduzir o valor de D, em 10 graus, ou seja, representa o intervalo de temperatura que ocasiona uma variação de 10 vezes na velocidade de uma transformação (TEIXEIRA NETO e VITALI, 1996). Quanto menor o valor de *z*, maior é a dependência da temperatura, ou seja, a temperatura afeta mais o parâmetro analisado se o z for pequeno. Por outro lado, quanto maior o valor de *z*, menor será a dependência do valor de D com a temperatura.

Ea, z e  $Q_{10}$  expressam, de formas diferentes, como a velocidade de uma transformação depende da temperatura. Para a amostra euc2 encontraram-se os valores de 19,5 kcal/mol para a energia de ativação e 27,7°C para o valor z. Para os ensaios do presente trabalho encontrou-se um valor de  $Q_{10}$  (equação 4.2) igual a 2,3, ou seja, a cada 10°C de aumento na temperatura a velocidade de formação do HMF aumentou cerca de 2,3 vezes.

Para Crane (1983) cada 10°C extras na temperatura de aquecimento do mel, aumentam a velocidade de produção de HMF cerca de 4,5 vezes; por exemplo, um aumento que leva cem dias a 30°C leva cerca de 20 dias a 40°C, 4 dias a 50°C, 1 dia a 60°C e somente umas poucas horas a 70°C.

Tosi et al. (2002) encontraram os seguintes parâmetros cinéticos para a formação do HMF em mel utilizando cinética de formação de 1ª ordem: 2,83s<sup>-1</sup> para a constante de velocidade de reação (k) e 54kcal/mol para a energia de ativação (Ea). Valores estes, maiores que os obtidos para as amostras analisadas no presente estudo. Os mesmos autores aqueceram o mel nas temperaturas de 100°C mais 10°C de aumento a cada ensaio até 160°C e obtiveram o valor de Q<sub>10</sub> igual a 1,3 aproximadamente.

Um z de 27,7°C encontrado para o estudo da cinética de formação de HMF pode ser considerado um z de médio a grande. Perdas de vitaminas, mudanças na cor, perdas da qualidade sensorial, escurecimento e cozimento se encontram dentro desta faixa (WILKINSON et al., 1981; 1982; KESSLER e FINK, 1986; HAYAKAWA e TIMBRES, 1977; KOZEMBEL, 1988).

Na Tabela 4.16 há alguns grupos de constituintes em alimentos e seus parâmetros cinéticos de destruição térmica ou inativação térmica. A tabela apresenta valores de *z*, energia de ativação Ea e número de reduções decimais, na temperatura de referência,  $D_{TC}$ . Esses resultados servem como comparação com constituintes específicos nos alimentos, como HMF e a diastase no mel. Os parâmetros encontrados de z e Ea para as

amostras de nabo, euc1 e euc2 estão dentro das faixas de parâmetros cinéticos obtidos para resistência térmica de vitaminas, cor, textura e sabor e também resistência térmica de enzimas (Tabela 4.16).

Constituintos	D (minuto)	<b>z</b> (9 <b>°</b> )	Ea
Constituintes		2(0)	(kcal/mol)
Vitaminas	100-1000	25-30	20-30
Cor, textura e sabor	5-500	25-45	10-30
Enzimas	1-10	7-55	12-100
Esporos microbianos	0,1-5,0	7-12	100-120
Esporos C. botulinum	0,21	10	71,13
Células vegetativas	0,002-0,02	4-7	53-83

Tabela 4.16. Resistência térmica de vários constituintes de produtos alimentícios

Fonte: adaptado de TEIXEIRA NETO e VITALI, 1996

# 4.4. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA DIASTASE

As amostras aquecidas foram analisadas e quantificadas com relação à atividade diastásica (Tabela 4.17). Com o tempo de aquecimento as amostras aquecidas a 58°C durante 1 hora tiveram sua atividade diastásica diminuída de 9,9 unidades Gothe para 8,8. Por outro lado, o aquecimento a 75°C por 30 minutos provocou o decaimento para 6,8 unidades Gothe e a 95°C em 1 minuto de aquecimento a atividade diastásica chegou a 7,9 unidades Gothe.

	Aquecimen	to a 58ºC	Aquecimen	to a 75ºC	Aquecimer	nto a 95ºC
Tempo (s)	Diastase (Gothe)	In DN	Diastase (Gothe)	In DN	Diastase (Gothe)	In DN
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0	9,90	2,29	9,90	2,29	9,90	2,29
30	-	-	-	-	9,10	2,22
60	-	-	-	-	7,97	2,08
900	9,70	2,27	8,69	2,16	-	-
1200	-	-	7,72	2,04	-	-
1800	-	-	6,79	1,92	-	-
3600	8,81	2,18	-	-	-	-

 Tabela 4.17. Atividade diastásica da amostra euc2 sob influência de três temperaturas e tempo de aquecimento\*

\*Média de 3 leituras ± DP.

Tosi et al. (2004) observaram o decaimento da diastase em duas amostras de mel. Obtiveram um valor de diastase abaixo do limite permitido a 140°C por 30 segundos (com diastase inicial de 14,6 unidades Gothe) e a 100°C por 30 segundos (com diastase inicial de 9,0 unidades Gothe). No presente estudo, em 1 hora de aquecimento a 58°C a diastase do mel ainda se encontrava dentro dos parâmetros estabelecidos pela legislação (Tabela 4.2). Para as amostras aquecidas a 75°C o mesmo limite foi superado em 20 minutos e para 90°C em 1 minuto.

Tosi et al. (2008) estudaram a atividade diastásica do mel modificada pelo aquecimento. Seis amostras de mel com atividade diastásica inicial entre 25,8 e 11,2 unidades Gothe foram analisadas. A 100°C a atividade enzimática chegou a zero em todos os ensaios. Durante o aquecimento isotérmico, todas as amostras tiveram um decaimento da atividade diastásica em períodos curtos de tempo. Entretanto nas temperaturas médias de 60 e 70°C as amostras após um período longo de aquecimento tiveram sua atividade diastásica retomada. Os autores concluíram desta forma que o comportamento da diastase como um parâmetro de determinação de aquecimento do mel foi incerto. No presente trabalho não foi observado a retomada da atividade diastásica dos méis aquecidos no período de tempo estudado.

A partir dos dados da Tabela 4.17 construíu-se o gráfico de variação da atividade diastásica com o tempo de aquecimento (Figura 4.5).



Figura 4.5. Cinética de degradação da diastase (InDN x t) da amostra de mel euc2 aquecido a 58°C, 75°C e 95°C

Por meio da redução da atividade diastásica apresentada na Figura 4.5 nas três diferentes temperaturas analisadas obteve-se as constantes de velocidades de reação (k) através da Equação 4.2. De forma semelhante à cinética de formação de HMF (item 4.3) aplicou-se a equação de Arrhenius para determinar a energia de ativação (Ea) (Tabela 4.18). Através da Equação 4.4 obteve-se a correlação com D.

Desta forma, a cinética de degradação da diastase pôde ser determinada, sendo possível quantificar o aumento da velocidade de degradação da diastase com o aumento da temperatura de aquecimento do mel.

Tabela 4.18. Parâmetros cinéticos da reação de degradação da diastase em mel de euc2aquecido a 58ºC, 75ºC e 95ºC

Amostra	Ea		58ºC			75ºC			95ºC	
de mel	(kcal/mol)	k <sub>1</sub> (s⁻¹)	D <sub>1</sub> (min)	$R_1^2$	k₂ (s⁻¹)	D <sub>2</sub> (min)	$R_2^2$	k <sub>3</sub> (s⁻¹)	D <sub>3</sub> (min)	$R_3^2$
euc2	31,37	3x10⁻⁵	1279,44	0,99	2x10 <sup>-4</sup>	191,92	0,97	3,6x10 <sup>-3</sup>	10,66	0,97

Utilizando a Equação 4.3, para uma atividade diastásica inicial de 9,9 unidades Gothe, o mel de euc2 poderia ser aquecido a 58ºC por aproximadamente 21,2 horas, a 75ºC por 3,2 horas e a 95°C por 10 minutos, até alcançar o limite de 8 unidades Gothe para a atividade diastásica.

Assim, nota-se que a atividade diastásica é bem mais sensível ao aumento da temperatura do mel comparada à formação do HMF, sendo desta forma o parâmetro limitante ao aquecimento no processo de descristalização.

A partir dos parâmetros cinéticos de degradação da diastase da amostra euc2 foram obtidos a Ea e z. Através da Tabela 4.19 e da Figura 4.6 obteve-se a Equação de reta 4.8 por regressão linear. A partir da correlação entre as Equações 4.8 e 4.9 foi encontrada a energia de ativação e o índice térmico z, utilizando a Equação 4.10.

	a diferentes temperaturas									
T(ºC)	k (s⁻¹)	ln k (s⁻¹)	T (K)	1/T (K <sup>-1</sup> )						
58	0,00003	-10,414	331	0,0030						
75	0,0002	-8,5172	348	0,0029						
95	0,0036	-5,6268	368	0,0027						

 Tabela 4.19. Constante cinética obtida da degradação da diastase no mel euc2 aquecido a diferentes temperaturas



Figura 4.6. Representação da equação de Arrhenius para a degradação da diastase da amostra euc2 aquecida a diferentes temperaturas

-2

y = -15788x + 37,135	$(R^2 = 0,9895)$	(4.8)
In k = In A - (Ea/R)(1/T)		(4.9)
Ea = 15788*1,987/1000 Ea = 31,370 kcal/mol (Ea	DN)	
como:		

 $z = 4,6*T^{2}/Ea$ (4.10)

Temos z = 17,8  $^{\circ}$ C (DN)

Foram encontrados os valores de 31,4 kcal/mol para a energia de ativação e 17,8°C para o valor z da diastase, sendo este considerado um valor z médio. Valores pequenos se encontram dentro da faixa de 5 a 10ºC, relacionados à morte de microrganismos. O coeficiente Q<sub>10</sub> encontrado foi de aproximadamente 4,3.

A Tabela 4.20 exemplifica alguns parâmetros cinéticos de degradação térmica de enzimas para diversos alimentos. Podemos perceber que o valor z encontrado para a degradação da diastase se encontra dentro da faixa de variação de degradação térmica

enzimática (8,3 a 30,0°C), sendo maior que os obtidos para degradação da catalase e lipoxigenase e menor que os obtidos para a peroxidase, pectinaesterase e da lisina. O contrário ocorre para o valor da energia de ativação encontrado para degradação da diastase, sendo maior que o obtido para a peroxidase, pectinaesterase e lisina e menor que os valores obtidos para a catalase e peroxidase.

Tabela 4.20. 1 arametros cineticos de degradação termica enzimatica						
Produto	T <sub>r</sub> (℃)	D (min)	z (℃)	Ea (kcal/mol)	Referências	
Peroxidase						
Milho na espiga <b>Catalase</b>	80,0	30,0	30,0	19,02	Aylward e Haisman (1969)	
Espinafre <b>Lipoxigenase</b>	80,0	0,02	8,3	68,48	Aylward e Haisman (1969)	
Ervilha	80,0	0,09	8,7	65,42	Aylward e Haisman (1969)	
Pectinesterase						
Goiaba <b>Lisina</b>	96,1	0,59	29,8	20,93	Nath e Ranganna (1983)	
Leite	121,0	548,4	27,3	26,05	Kessler e Fink (1986)	

# 4.5. AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS TÉRMICOS DE DESCRISTALIZAÇÃO DO MEL

## 4.5.1. Estudo da descristalização em banho térmico agitado

As amostras foram acondicionadas no interior do banho de forma perpendicular ao eixo de rotação, agitação "cabeça sobre cabeça", como mostrado na Figura 3.6. O sistema montado garantiu o controle da temperatura do banho e da amostra de mel.

A partir do registro das temperaturas ao longo do tempo elaboraram-se tabelas do levantamento da história térmica dos ensaios (Anexo1). Destas tabelas construíram-se as curvas de penetração de calor: temperatura em função do tempo e log da diferença de temperatura em função do tempo. A partir da avaliação destes gráficos calcularam-se os parâmetros de penetração de calor dos 12 ensaios realizados. Os resultados estão listados na Tabela 4.21.

Agitação	Temperatura de aquecimento (ºC)							
(rpm)		58		75	95			
	fh	53,44	fh	28,43	fh	18,00		
	jh	1,18	jh	0,95	jh	0,67		
0	R <sup>2</sup>	0,99	$R^2$	0,98	R <sup>2</sup>	0,99		
	t total**	86,00	t total	41,00	t total	32,25		
	fh	36,96	fh	15,96	fh	14,10		
	jh	0,84	jh	0,60	jh	0,53		
20	R <sup>2</sup>	0,91	R <sup>2</sup>	0,92	R <sup>2</sup>	0,98		
	t total	22,50	t total	22,25	t total	24,00		
	fh	14,28	fh	13,89	fh	9,59		
	jh	0,63	jh	0,51	jh	0,08		
30	R <sup>2</sup>	0,99	R <sup>2</sup>	0,94	R <sup>2</sup>	0,97		
	t total	21,25	t total	18,50	t total	11,25		
	fh	4,28	fh	3,54	fh	0,92		
	jh	1,00	jh	1,01	jh	0,06		
40	R <sup>2</sup>	0,91	$R^2$	0,87	$R^2$	0,99		
	t total	1,75	t total	7,00	t total	8,75		

**Tabela 4.21.** Parâmetros fh\* e jh dos ensaios de descristalização do mel euc2 aquecido a 58°C, 75°C e 95°C sob agitação

\* fh = minutos

\*\* tempo total Tm=T1 (min)

Através da Tabela 4.21 pode-se verificar os valores de fh, jh, R<sup>2</sup> e tempo total de aquecimento (T1-Tm  $\leq 0,5^{\circ}$ C), obtido dos ensaios. O tempo total decresceu para uma mesma temperatura à medida que se aumentava a velocidade de rotação. Por exemplo, à 58°C e ensaio estático obteve-se o maior tempo de espera entre T1-Tm  $\leq 0,5^{\circ}$ C, 86 minutos; já a 30 rpm o tempo caiu para 21,25 minutos. A 40 rpm foi tão rápido que só levou 1,8 minutos para o centro térmico alcançar a temperatura do banho de aquecimento. O mesmo ocorreu nas demais temperaturas, porém para o ensaio estático o valor de espera de aquecimento foi menor que a 58°C, 28,43 minutos para 75°C e 18 minutos para 95°C.

A Figura 4.7 ilustra a comparação entre os fh obtidos dos gráficos  $\log_{10}(T_1-T_m)$  ao longo do tempo (ensaios 1 a 12) que se encontram no Anexo 1.



**Figura 4.7.** Valores do parâmetro fh da amostra de mel euc2 aquecidos a 58ºC, 75ºC e 95ºC sob diferentes velocidades de rotação

De acordo com Figura 4.7, observa-se que com o aumento da velocidade de agitação da embalagem de mel em banho aquecido ocorre diminuição de *fh*, o que implica na melhoria da transferência de calor durante o aquecimento. Quanto menor o *fh*, maior a inclinação, mais rápido é o aquecimento (INCROPERA e DEWITT, 1985). Os resultados apresentados também apontam para um decréscimo do valor de *fh* à medida que se aumenta a temperatura de aquecimento.

Considerando uma mesma rotação, verifica-se que o aumento da temperatura levou a diminuição dos valores de fh. Por exemplo, a 20 rpm e 58°C, o fh foi de 36,7 min; a 75°C foi de 16 min e a 95°C, 14,10 min. No aquecimento a 75°C ocorre, por exemplo, uma redução de 43,9% no valor de fh entre o ensaio estático e agitado a 20 rpm.

Os valores de jh apresentaram a mesma tendência de decréscimo conforme se aumentava a temperatura e a rotação. Entretanto a 40 rpm essa tendência não foi verificada.

Terra (2000), estudando o processo térmico em embalagem contendo carne em cubos, verificou que com o aumento da velocidade de rotação do processo de esterilização de 0 para 10 rpm, houve uma diminuição no valor de fh em aproximadamente 52,8%. Verificou que não houve alterações do jh em função da agitação. Concluiu que processos de aquecimento rotativos são vantajosos em função da

redução do tempo de processo, com aumento da retenção de nutrientes e conseqüentes economias de processo e possibilidade de aumento da produção.

Clifcorn et al. (1950) estudaram o mesmo tipo de agitação "cabeça sobre cabeça" em latas contendo água com espaço livre fixo de 8 mm. As variáveis era a rotação e a distância do centro da massa ao eixo de rotação. Verificaram que o tempo de aquecimento diminuía com o aumento da rotação, chegando a um valor mínimo, denominado ótimo. Segundo os autores, realizando experimentos com produtos de viscosidade diferentes, observaram que a aplicação desse tipo de agitação deveria se mostrar interessante para recipientes de grande capacidade e para produtos viscosos.

# 4.5.2. Avaliação dos parâmetros de qualidade do mel ao final dos ensaios térmicos

A partir dos resultados obtidos para a cinética de formação do HMF (item 4.3) e cinética de degradação da diastase (item 4.4) encontrou-se as seguintes Equações 4.11, 4.12 e 4.13 para determinação da concentração do HMF e Equações 4.14, 4.15 e 4.16 para a concentração da diastase em função do tempo.

[HMF 58ºC]= exp (-0,000014t + 0,9829)	(4.11)

- $[HMF 75^{\circ}C] = \exp(-0,000062t + 0,9819)$ (4.12)
- $[HMF 95^{\circ}C] = \exp(-0.000286t + 0.9828)$ (4.13)

[DN 58ºC]= exp (-0,00003t + 2,2925)	(4.14)

- $[DN 75^{\circ}C] = \exp(-0.0002t + 2.3101)$ (4.15)
- $[DN 95^{\circ}C] = \exp(-0.0036t + 2.3033)$ (4.16)

Nas Equações de 4.11 a 4.16 a variável t é o tempo em que se deseja obter a concentração do parâmetro HMF ou diastase.

Após os ensaios de aquecimento do mel (de 1 a 12), avaliou-se a concentração final do HMF formado nas amostras e também a destruição da diastase.

Calcularam-se os valores de "processamento" para o HMF (L HMF) e para a diastase (L DIAST) de cada ensaio (Anexo1) utilizando a Equação 3.13 e considerando-se os valores de z (HMF) =  $27,7^{\circ}$ C e z (DIAST) =  $17,8^{\circ}$ C, ambos a Tr =  $75^{\circ}$ C.

A partir dos dados obtidos realizou-se a somatória dos valores de "processamento" e multiplicou-se pelo intervalo de tempo entre as temperaturas. Dessa forma obtiveram-se os valores de F ( $\Sigma L^*\Delta t$ ).

Com os resultados de tempo equivalente (t) calculou-se a concentração final dos parâmetros de qualidade do mel: HMF e diastase utilizando as Equações de 4.11 a 4.16. Ambos os valores, ∑L\*∆t e o valor final para os parâmetros (HMF<sub>F</sub>) e diastase (DN<sub>F</sub>) se encontram disponíveis na Tabela 4.22.

	qualidade (HMF e diastase) da amostra de mei euc2											
Agitação		T (ºC)										
(rpm)	58				75			95				
	HMF <sup>a</sup>		DIASTASE <sup>b</sup>		HMF		DIASTASE		HMF		DIASTASE	
0	∑L*∆t <sup>c</sup>	HMF <sub>F</sub>	∑L*∆t <sup>c</sup>	DN <sub>F</sub>	∑L*∆t <sup>c</sup>	HMF <sub>F</sub>	∑L*∆t <sup>c</sup>	DN <sub>F</sub>	∑L*∆t <sup>c</sup>	HMF <sub>F</sub>	∑L*∆t <sup>c</sup>	DN <sub>F</sub>
0	720,0	2,70	264,0	9,82	1812,0	3,00	1608,0	7,30	6390,0	16,60	14034, 0	0,0
00	∑L*∆t <sup>c</sup>	$HMF_F$	∑L*∆t <sup>c</sup>	$DN_F$	$\Sigma L^* \Delta t^c$	$HMF_F$	$\Sigma L^* \Delta t^c$	$DN_F$	∑L*∆t <sup>c</sup>	$HMF_F$	$\Sigma L^* \Delta t^c$	$DN_F$
20	216,0	2,68	84,0	9,88	804,0	2,81	642,0	8,90	4260,0	9,03	8880,0	0,0
	∑L*∆t <sup>c</sup>	$HMF_{F}$	∑L*∆t <sup>c</sup>	$DN_F$	∑L*∆t <sup>c</sup>	$HMF_{F}$	∑L*∆t <sup>c</sup>	$DN_F$	∑L*∆t <sup>c</sup>	$HMF_{F}$	∑L*∆t <sup>c</sup>	$DN_F$
30	204,0	2,68	78,0	9,88	696,0	2,79	570,0	8,99	2826,0	5,99	6546,0	0,0
40	∑L*∆t <sup>c</sup>	$HMF_{F}$	∑L*∆t <sup>c</sup>	$DN_F$	∑L*∆t <sup>c</sup>	$HMF_{F}$	∑L*∆t <sup>c</sup>	$DN_{F}$	∑L*∆t <sup>c</sup>	$HMF_{F}$	∑L*∆t <sup>c</sup>	$DN_F$
40	18,0	2,67	6,0	9,90	348,0	2,73	324,0	9,44	2214,0	5,03	5160,0	0,0

**Tabela 4.22.** Valores de "processamento" e concentração final dos parâmetros de<br/>qualidade (HMF e diastase) da amostra de mel euc2

a HMF medido em mg/kg

b Diastase final = DN (diastase number), correspondente com Gothe number

c  $\sum L^{*}\Delta t = F$ , tempo de processo equivalente (s), onde  $\Delta t$ = intervalo de tempo em cada temperatura

Os valores de HMF<sub>F</sub> para as temperaturas de aquecimento de 58 e 75°C não sofreram alterações expressivas, variando de 2,7 a 3,0 mg/kg. Para a temperatura de 95°C e tempo de 32,25 minutos de aquecimento, no ensaio estático houve a maior formação observada de 16,6 mgHMF/kg partindo de um HMF inicial de 2,7 mg/kg. Nesta mesma temperatura não foi verificada a presença de atividade diastásica em todos os ensaios analisados.

Além dos ensaios aquecidos a 95ºC, a atividade diastásica somente foi menor que os limites permitidos, no ensaio estático a 75ºC (7,30 unidades Gothe).

## 4.5.3. Avaliação da descristalização após aquecimento

Os resultados das observações visual da descristalização do mel das amostras aquecidas nos ensaios estão indicados na Tabela 4.23.

Agitação	Temperatura					
(rpm)	58℃	58℃ 75℃				
0	-	-	-			
20	+/-	-	-			
30	+	-	-			
40	++	+/-	-			

Tabela 4.23. Observação visual da descristalização do mel euc2 aquecid	lo
a diferentes temperaturas e sob influência da agitação	

As amostras com a codificação (-) apresentaram-se completamente fluidas e descristalizadas após o banho de aquecimento térmico, ou seja, sua aparência era translúcida e sem nenhum sinal de cristais presente. A Figura 4.8 exemplifica a amostra totalmente descristalizada após o aquecimento a 75°C em banho sob agitação de 20 rpm (ensaio 6).



Figura 4.8. Amostra euc2 aquecida a 75ºC e sob agitação a 20 rpm totalmente descristalizada e fluida

As amostras que apresentaram codificação (++) e (+) a cristalização ainda estava presente, de maneira mais intensa (++) ou pouco intensa (+), indicando que o aquecimento não foi suficiente para descristalizar o mel sob estas condições. A uma
agitação de 40 rpm o centro térmico do mel rapidamente atingiu as temperaturas do banho de aquecimento (58°C, 75°C e 95°C), porém a amostra ainda permaneceu cristalizada quando a temperatura empregada no banho foi de 58°C.

Para aquelas amostras onde houve incerteza do resultado observado visualmente (+/-), empregou-se a metodologia de observação microscópica. A 58°C e agitação de 20 rpm (Ensaio 2) observou-se uma pequena quantidade de cristais dispersos (Figura 4.9 e Figura 4.10) e também aglomerados (Figura 4.11). A 75°C e 40 rpm (Ensaio 8) o mel estava descristalizado, observaram-se somente pequenos resíduos de pólen de abelhas (Figura 4.12).

Os círculos de borda grossa e coloração preta representam bolhas de ar oclusas na amostra de mel.



Figura 4.9. Microfotografia de cristais de açúcar dispersos na amostra euc2 submetido à agitação de 20 rpm e aquecimento à 58ºC



Figura 4.10. Ampliação microscópica de um dos cristais encontrados na amostra euc2 submetido à agitação de 20 rpm e aquecimento à 58ºC



Figura 4.11. Microfotografia da aglomeração de cristais da amostra euc2 submetida à agitação de 20 rpm e aquecimento à 58ºC



**Figura 4.12.** Microfotografia de grão de pólen encontrado na amostra euc2 submetido à agitação de 40 rpm e aquecimento à 75ºC.

A presença de resíduos de pólen nas amostras de mel é totalmente aceitável, por ser considerado um material natural produzido pelas abelhas e que geralmente é de difícil separação do mel já que alguns pólens podem ser muito pequenos e observados somente microscopicamente. Pela legislação brasileira (BRASIL, 2000) o mel deve necessariamente apresentar grãos de pólen.

Entretanto na indústria processadora, durante a etapa de filtração do mel, esse material é separado assim como outros sólidos como ceras e partes de insetos, pois se presentes representam núcleos formadores de cristalização que poderão propiciar ou acelerar a cristalização do mel.

### 4.5.4. Comparação da descristalização pelo processo convencional

A partir do levantamento da história térmica do mel (Anexo 2) construíram-se as curvas de penetração de calor da temperatura em função do tempo e do log da diferença das temperaturas em função do tempo. A partir da avaliação destes gráficos calcularam-se os parâmetros de penetração de calor para o ensaio em estufa (Ensaio 13). Na Tabela 4.24 encontra-se os resultados obtidos.

 Tabela 4.24. Parâmetros de penetração de calor dos ensaios de descristalização do mel euc2 aquecidos em estufa a 58ºC (simulação do processo convencional)

 Parâmetros
 Valoros

Farametros	valutes
fh (min) =	82,16
jh =	1,166
R2 =	0,996

O tempo total até  $T_1-T_m \le 0,5^{\circ}$ C para o processo convencional foi de 153 minutos. Comparando-se com o ensaio estático também a 58°C, porém tendo como meio de aquecimento a água esse mesmo tempo foi de 86 minutos, ou seja, 1,8 vezes mais rápido que o aquecimento em estufa. O fh obtido para o ensaio em estufa foi de 82 minutos enquanto que em banho (ensaio 1) o fh encontrado foi de 53 min, ou seja, 35% menor. Dessa forma o aquecimento foi mais rápido para o ensaio em água que no ar. Os valores de jh foram próximos e R<sup>2</sup> o mesmo.

Utilizando a Equação 2.18 foi obtida a relação dos coeficientes de transferência de calor entre os ensaios. Sendo a massa, o calor específico e a área os mesmos entre as amostras a seguinte relação (Equação 4.17) é encontrada:

$$h_1 = h_2 \cdot \frac{fh_2}{fh_1} \tag{4.17}$$

Onde:

 $h_1$  = coeficiente convectivo no ensaio em água (ensaio 1),  $h_2$  = coeficiente convectivo no ensaio em ar,  $fh_1$  = parâmetro de aquecimento na água e  $fh_2$  = parâmetro de aquecimento no ar

Substituindo os valores de fh, à seguinte expressão (Equação 4.18) é obtida:

$$h_1 = 1,54.h_2$$
 (4.18)

Ou seja, o coeficiente de transferência de calor para o ensaio na água é da ordem de 1,54 vezes maior que o ensaio com convecção de ar em estufa.

Ao se comparar o ensaio em estufa com o estudo de aquecimento a 58ºC e agitação de 40 rpm este coeficiente de transferência de calor passa a ser 19,2 vezes maior, Equação 4.19.

$$h_1 = 19, 2.h_3$$
 (4.19)

Onde:

 $h_3$  = coeficiente convectivo do ensaio 4

Vaz et al. (2011) observaram que independente do meio de aquecimento existe uma relação entre os coeficientes de transferência de calor obtidos e a velocidade do meio. Quanto maior a velocidade da agitação, maior a turbulência e consequentemente maior o h. Além disso, observaram que existe uma grande diferença entre os valores de h para o ar, obtidos em experimentos com secadores, comparados com os valores de h para a água, sendo estes notavelmente maiores.

O mesmo procedimento do item 4.5.2 foi realizado utilizando-se as Equações 4.11 e 4.14 para encontrar as concentrações finais de HMF e diastase para o processo convencional. Os valores finais para os parâmetros  $HMF_F$  e diastase ( $DN_F$ ) se encontram disponíveis na Tabela 4.25.

**Tabela 4.25.** Valores de "processamento" e concentração final dos parâmetros de qualidade (HMF e diastase) da amostra de mel euc2 aquecida em estufa a 58ºC (simulação do processo convencional)

Ensaio	HMF <sup>a</sup>		DIAST	ASE⁵
Convencional	∑L*Δt <sup>c</sup> (s)	$HMF_{F}$	∑L*∆t (s)	DIAST F
(em estufa)	1314,0	2,72	492,0	9,75

a HMF medido em mg/kg

b Diastase final = DN (diastase number), correspondente com Gothe number, ou g de amido hidrolisado.  $h^{-1}$  a 40°C por 100g de mel.

c  $\sum L^* \Delta t = F_0$ , tempo de processo equivalente (s), onde  $\Delta t$ = intervalo de tempo

em cada temperatura

Comparando-se os resultados dos ensaios estáticos realizados em estufa e em banho a 58°C, verifica-se que o valor de HMF<sub>F</sub> aumentou de 2,70 para 2,72 mgHMF/kg e a diastase diminuiu de 9,82 para 9,75 unidades Gothe no ensaio em estufa, comprovando a eficiência do processo pelo aquecimento em banho térmico com água ao invés de circulação forçada de ar.

## 4.6. PROCESSO DE DESCRISTALIZAÇÃO PROPOSTO

Tendo como base os resultados obtidos na avaliação dos processos térmicos de descristalização do mel (item 4.5) concluí-se que o aquecimento a 95ºC não foi um tratamento térmico adequado ao mel. Apesar de liquefazê-lo completamente, eliminando

os cristais presentes, o mel perdeu demasiadamente a atividade diastásica, parâmetro este, considerado muito importante na qualidade do mel, como já discutido anteriormente.

O aquecimento a 58°C, apesar de não interferir significativamente nas propriedades de qualidade é um processo muito demorado. Quando empregada agitação, a descristalização foi incompleta e, dessa forma, cristais de açúcar ainda estavam presentes no tempo total de aquecimento estudado. Dessa forma o tratamento foi considerado ineficiente para a completa descristalização do mel.

Além disso, comparando-se os tratamentos realizados a 58ºC em estufa (processo convencional) e em banho térmico estático, observou-se que o coeficiente de transferência de calor na água foi 1,5 vezes maior que no ar. Quando se aplicou agitação, este coeficiente aumentou, o que demonstra que os ensaios agitados em água foram mais eficientes que o método empregado em indústrias processadoras que utilizam o ar como meio de transferência de calor.

Entre os ensaios a 75ºC agitados os coeficientes encontrados a 20 e 30 rpm foram bastante próximos, o que não justifica o emprego da rotação maior. A 40 rpm a descristalização foi bastante rápida, porém deve-se analisar com mais cuidado a relação entre o aquecimento, agitação e a viscosidade do mel. Além disso, altas velocidades poderiam dificultar uma possível aplicação prática em indústrias processadoras, considerando o tamanho real dos tambores de mel.

O ensaio 6 (75ºC e 20 rpm) foi o que forneceu os melhores resultados globais, ou seja, as amostras ao final do ensaio estavam completamente descristalizadas e não apresentaram perdas significativas de qualidade.

Neste ensaio foi possível observar que 5 minutos após o aquecimento, a uma temperatura de 61,7°C o mel já se encontrava descristalizado. A partir deste ponto não era mais necessário o aquecimento do mel, ou seja, poderia se parar o ensaio antes da chegada da temperatura do mel em 75°C. Obtendo-se desta forma melhores resultados dos parâmetros de qualidade.

Utilizando a Equação 2.18 foi obtido para o ensaio 6 (75ºC e 20 rpm) um coeficiente global de transferência de calor igual a:

 $h \cong U = 54,25 \text{ W/m}^2.^{\circ}\text{C}$ 

Considerando m = 0,25 kg, Cp = 0,75kcal/kg<sup> $\circ$ </sup>C ou 3138 J/kg.K, A = 0,0151m<sup>2</sup> e fh = 957,6 s

96

O coeficiente de transferência de calor previsto para água com convecção forçada é da ordem de 280 a 1200W/m<sup>2</sup>K. O valor encontrado para o coeficiente de transferência de calor do ensaio 6 se encontra abaixo deste valor e se encaixa melhor dentro de limites considerados para convecção natural de líquidos. A Tabela 4.26 apresenta valores típicos para o coeficiente de transferência de calor por convecção.

Considerando o ensaio 8 onde a temperatura empregada foi a mesma, porém aumentou-se a velocidade de rotação para 40 rpm, houve um incremento do h de 4 vezes obtendo-se o valor de 200,8 W/m<sup>2</sup>K. Este valor para o coeficiente de transferência de calor se encontra dentro da faixa de valores para convecção forçada em líquidos (Tabela 4.26).

Tabela 4.26. Valores para coeficiente de tra	ansferência de calor
Tipo de convecção	h (W/m².K)
Convecção natural em gases	2-15
Convecção natural em líquidos	50-1000
Convecção forçada em gases	15-250
Convecção forçada em líquidos	100-20000
Convecção com mudanças de fases	2500-100000
Fonte: INCROPERA E DEWITT, 1985	

Como pode ser observado na Tabela 4.26 o coeficiente de transferência de calor aumenta quando ocorrem mudanças de fase e convecções forçadas e diminui no caso de

convecções naturais.

Os coeficientes de transferência de calor, h, encontrados para os ensaios são relativamente baixos devido à baixa condutividade térmica do mel. A baixa condutividade térmica aliada à alta viscosidade pode provocar um rápido sobre-aquecimento com perdas de suas características, o que exige agitação cuidadosa e preocupação com os parâmetros de qualidade.

### 4.6.1. Ampliação de escala dos parâmetros de penetração de calor

Finalmente escolhendo o ensaio 6 (75ºC e 20 rpm) como sendo aquele que melhor se adequou às características peculiares do mel e de processamento ampliou-se a escala dos parâmetros de penetração de calor para uma embalagem maior, já que aquelas utilizadas na indústria possuem capacidade para 280 kg.

Considerando ainda o material de embalagem utilizado nos ensaios, no caso o vidro, quando os cálculos forem extrapolados para o processo industrial, a transferência de calor será melhorada já que o mel estará acondicionado em tambores metálicos.

Utilizando as dimensões da embalagem de vidro, utilizada no ensaio proposto, (a1 = 7,1cm,  $I_1$ = 5 cm) e as dimensões dos tambores de mel, utilizados pelas indústrias (a<sub>2</sub> = 85 cm,  $I_2 = 60$  cm), foi obtido através da Equação 3.14 o parâmetro de aquecimento para a nova embalagem, fh2, igual a 191,33 min. O parâmetro de aquecimento  $fh_1 = 15,96$  min foi encontrado através das curvas de penetração de calor (item 4.5.1) do ensaio 6.

Com este novo parâmetro de aquecimento pode-se aplicar na Equação 2.14 um novo fh<sub>2</sub> para encontrar o tempo total requerido para este processo utilizando-se uma embalagem maior. O jh utilizado foi o mesmo, já que este não se altera com a mudança de embalagem.

Assim obtêm-se tempo total de 270 min ou 4,5 horas de aquecimento para um processo real da indústria. Desta forma tem-se um processo mais rápido do que o empregado atualmente na indústria (4 a 7 dias de aquecimento do mel para descristalização).

Da mesma forma que ocorrido nos ensaios no laboratório, este tempo na indústria será máximo, pois a descristalização total do mel poderá ocorrer antes e desta forma não será necessário atingir a temperatura final do banho de aquecimento.

#### 4.6.2. Ensaio com agitação axial

As condições de temperatura e agitação utilizadas para o ensaio com agitação axial foi 75°C e 20 rpm de forma a comparar com o ensaio de descristalização proposto.

Encontraram-se a partir dos resultados do levantamento de história térmica (Anexo os seguintes parâmetros para esta condição de agitação (Tabela 4.27).

euc2 aquecic	lo a 75ºC e 20	rpm com agitação axial
	Parâmetros	Valores
	fh (min) =	19,37
	jh =	2,02
	R2 =	0,99

Tabela 4.27. Parâmetros o	le penetração de	calor do ensaio	de descristalização	do mel de
euc2 ao	quecido a 75ºC e	20 rpm com agit	tação axial	

O fh e jh encontrados foram maiores que aqueles obtidos para o mesmo ensaio 75ºC e 20 rpm, agitados "cabeça sobre cabeça" demonstrando a melhor eficiência do processo quando agitados desta forma. Além disso, o tempo total do aquecimento para o ensaio axial foi 2,5 vezes mais demorado (55,5 min).

O mesmo procedimento do item 4.5.2 foi realizado utilizando-se as Equações 4.11 e 4.14 para encontrar as concentrações finais de HMF e diastase do mel para o processo axial. Os valores finais para os parâmetros  $HMF_F$  e diastase ( $DN_F$ ) se encontram disponíveis na Tabela 4.28.

ayılaçao axial							
Ensaio	HMF <sup>a</sup>		DIASTASE				
Agitação axial	$\Sigma L^* \Delta t^c$ (s)	$HMF_{F}$	∑L*∆t (s)	DIAST F			
	1933,2	3,01	1680,0	7,20			

**Tabela 4.28.** Valores de "processamento" e concentração final dos parâmetros de qualidade (HMF e diastase) da amostra de mel euc2 aquecido a 75ºC e 20 rpm em agitação axial

a HMF medido em mg/kg

b Diastase final = DN (diastase number), correspondente com Gothe number,

ou g de amido hidrolisado.  $h^{-1}$  a 40°C por 100g de mel.

c  $\sum L^*\Delta t = F_0$ , tempo de processo equivalente (s), onde  $\Delta t$ = intervalo de tempo em cada temperatura

Comparados ao ensaio 6, tendo como diferença somente a forma de agitação, ao aquecer o mel na forma axial, verificou-se elevação do conteúdo de HMF de 2,81 para 3,01 mg/kgHMF. A atividade diastásica nesta forma de agitação passa a limites abaixo dos permitidos pela legislação, de 7,20 unidades Gothe, ou seja, é reduzida em 20% do valor do ensaio "cabeça sobre cabeça".

Clifcorn et al (1950) realizaram ensaios com latas 400x700 e 603x700, e compararam com os resultados obtidos da agitação das mesmas embalagens em rotação "cabeça sobre cabeça" e rotação axial. Confirmaram o desempenho superior no caso da agitação "cabeça sobre cabeça", particularmente em rotações não muito altas.

Naveh e Kopelman (1980) estudaram a transferência de calor em latas de 105 x 122 mm, contendo um fluido newtoniano muito viscoso, o xarope de glicose a 84ºBrix. Utilizaram várias formas de agitação das latas, como a rotação axial e a rotação "cabeça sobre cabeça" e verificaram que os experimentos com rotação "cabeça sobre cabeça", eram 2 a 3 vezes maiores do que os com rotação axial. A faixa de rotações utilizada nos experimentos variou de 0 a 120 rpm e o aumento da rotação causava sempre um aumento no coeficiente de transferência de calor.

# 5 CONCLUSÃO

A combinação de tempo-temperatura e velocidade de rotação para a descristalização do mel é crucial para manter a atividade diastásica acima e o conteúdo de HMF abaixo dos limites máximos permitidos.

O aquecimento do mel a temperaturas de 50 e 70ºC não produziu importantes alterações na sua composição inicial. Entretanto a 90ºC as alterações começam a se evidenciar como, por exemplo, as alterações de coloração e rápida degradação enzimática.

A reação de formação para o HMF se ajustou ao modelo cinético de primeira ordem com Ea de 19,52 kcal/mol, z de 27,7°C e Q<sub>10</sub> de 2,32. A cinética de degradação térmica da diastase também se ajustou ao mesmo modelo com Ea de 31,4 kcal/mol, z de 17,8°C e Q<sub>10</sub> de 4,27. Desta forma, foi possível verificar que a cada 10°C no aumento da temperatura, a velocidade de degradação da diastase aumenta quase o dobro comparado à formação de HMF. Sendo assim a degradação da diastase é o fator limitante de aquecimento no processo de descristalização do mel.

A agitação dos recipientes de mel em banho com água durante o processo térmico demonstrou ser melhor que o processo estacionário utilizando ar como meio de transferência de calor.

Comparando-se os ensaios estáticos a 58°C tendo como variável o meio de transferência de calor (água e ar) obteve-se um valor 35% menor de fh e tempo total de processo 1,8 vezes mais rápido no ensaio em água. O coeficiente de transferência de calor (h) para o ensaio na água foi da ordem de 1,5 vezes maior que o ensaio com convecção forçada de ar em estufa.

Ao realizar a agitação do mel em banho aquecido, verificou-se a melhoria da transferência de calor. Em termos práticos, o processo foi otimizado pela diminuição do tempo de processamento, maior eficiência da descristalização do mel e melhoria dos parâmetros de qualidade em função do aumento da velocidade de penetração do calor.

Utilizando um processamento a temperatura de 75°C/22 min e agitação "cabeça sobre cabeça" a 20 rpm foi possível obter um mel totalmente descristalizado, líquido e de

propriedades adequadas para bombeamento e filtração durante o processamento sem perdas significativas da qualidade do mel.

A agitação "cabeça sobre cabeça" se mostrou mais eficiente comparada à agitação axial, uma vez que os parâmetros de qualidade não ultrapassaram os limites máximos permitidos como ocorreu no ensaio axial.

Atualmente a indústria processadora de mel leva de 4 a 7 dias para descristalizar o mel em salas com circulação forçada de ar. O ensaio proposto de aquecimento do mel a 75ºC e agitação a 20 rpm para um processo industrial levaria um tempo máximo de 4,5 horas de processo.

### 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para o estudo em escala real de processamento, seria interessante a realização de um protótipo do equipamento para descristalização do mel com as dimensões, parâmetros de penetração e variáveis reais para um processo industrial.

Como novas variáveis de estudo poderiam ser analisados o espaço livre da embalagem, já que este parâmetro quando alterado pode favorecer ou não a penetração de calor ao produto, além disso, outros materiais de embalagem poderiam ser testados, inclusive o material empregado na indústria processadora de mel.

# 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEMEL. Associação brasileira dos exportadores de mel. 2009. Disponível em:<<u>http://www.abemel.com.br/</u>. Acesso em: 28 de junho de 2010.

AGUILERA, J.M.; STANLEY, D.W. **Microstructural principles of food processing and engineering**. 2ed. Gaithersburg: Aspen Publishers, 1999.

\_\_\_\_\_. Why food microstructure? **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 3-11, 2005.

AGRONLINE. Noticias sobre **Mercado do mel**. Disponível em: <<u>http://www.agronline.com.br/agronoticias/noticia.php?id=1798>.</u> Acesso em 20 setembro de 2010.

AJLOUNI, S.; SUJIRAPINYOKUL, P. Hydroxymethylfurfuraldehyde and amylase contents in Australian honey, Elsevier Ltd, **Food Chemistry**, v. 119, p. 1000-1005, 2010.

A.O.A.C. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistry. 16th ed. Maryland, 1998.

ARRUDA, C.M.F. de. Características físico-químicas e polínicas de amostras de méis de *Apis mellifera L.*, 1758 (*Hymenoptera apidae*) da região da chapada do Araripe, município de Santana do Cariri, estado do Ceará. 2003. 96p. Dissertação (Mestrado em Ciências, área de concentração: Entomologia) – Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura, "Luis de Queiroz", Piracicaba, São Paulo, 2003.

AYLWARD, F.X.; HAISMAN, D.R. Oxidation systems in fruits and vegetables. **Advances Food Research**, v. 17, n. 1, 1969.

BARTH, O.M. Análise microscópica de amostras de mel. **Anais** da Academia Brasileira de Ciências, 1970, v.42, n.2, p.351-366.

\_\_\_\_\_. **O pólen no mel brasileiro**. Rio de Janeiro: Luxor, 1989. 159p.

\_\_\_\_\_; MELHEN, T.S. **Glossário ilustrado de palinologia**. Campinas: Universidade de Campinas. 1988. 75p.

BELITZ, H.; GROSCH, W. **Química de los alimentos.** 2ed. Zaragoza: Editorial ACRIBIA, S.A., 1997. 1087p.

BHANDARI, B.; D'ARCY, B; CHOW, S. Rheology of Australian honeys. Journal of Food Engineering, v. 41, p. 65-68, 1999.

BILLING, G.D; MIKKELSEN, K.V. Advanced molecular dynamics and chemical kinetics. New York, N.Y.: J. Wiley, 1997. 288 p., il. ISBN 047112740X (enc.).

BOGDANOV, S; LISCHER, P. Interlaboratory trial of the International Honey Commission: Phadebas and Schade diastase determination methods, moisture by refractometry and invertase activity: Report for the participants. 1993.

\_\_\_\_\_.; MARTIN, P.; LÜLLMANN, C. Harmonised methods of the European Honey Commission. **Apidologie**, p. 1-59, 1997.

\_\_\_\_\_. Honey quality and international regulatory standards: review by International Honey Comission. **Bee World**, v. 80, n. 2, p. 61-69, 1999.

\_\_\_\_\_. Harmonized Methods of the International Honey Commission. Bern, Switzerland: Swiss Bee Research Centre, 2002. Disponível em: < http://www.alp.admin.ch/themen/00502/00555/00564/index.html?lang=de&download=M3w BUQCu/8ulmKDu36WenojQ1NTTjaXZnqWfVpzLhmfhnapmmc7Zi6rZnqCkkIN0fHI+bKbXr Z2lhtTN34al3p6YrY7P1oah162apo3X1cjYh2+hoJVn6w== >. Acesso em: 10 jun. 2010.

BORQUE, C. Tipificacion de las principales mieles monoflorales espanolas. **Anales del Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias**, Agricola, n. 20, p. 145-151, 1982.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Laboratório Oficial de Referência – Lanara – **Métodos** analíticos oficiais para controle de produtos de origem animal e seus ingredientes. Métodos físicos e químicos. Brasília, D.F., 1981.

\_\_\_\_\_. Ministério da Agricultura. Instrução Normativa n. 11, de 20 de outubro de 2000. Regulamento técnico de Identidade e Qualidade do Mel. **Diário Oficial da União**, Brasília, D.F., 2000. Seção 1, n. 204, 23p.

CAMARGO, J.M.F. Manual de Apicultura. São Paulo: Agronômica Ceres, 1972, 252p.

CAMARGO, R.C.R. 2010. **Produção orgânica de mel no Brasil** – realidade e gargalos. Embrapa meio ambiente. Brasil 2010. Disponível em: <<u>www.xibla.com.br/PDF/Ricardo%20Camargo.pdf</u>>. Acesso em: 07 de Novembro de 2011. CAMPOS, G. et al. Classification of honey as floral or honeydew honey. **Food Science and Technology**, Campinas-São Paulo, v. 23, n. 1, p. 1-5, 2003.

CAVIA, M.M.; FERNANDEZ-MUINO, M.A.; GOMEZ-ALONSO, E. et al. Evolution of fructose and glucose in honey over one year : influence of induced granulation. **Food Chemistry**, v. 78, p. 157-161, 2002.

CIRILLI, G. et al. Caratteristiche chimiche e nutritive del miele. **Industrie Alimentari**, v. 12, n. 4, p. 74-76, 1973.

CLIFCORN, L.E.; PETERSON, G.T.; BOYD, J.M.; ONEILL, J.H. A new principle for agitating in processing of canned foods. **Food technology**, Chicago, v. 4, n. 11, p. 450-460, 1950.

CODEX ALIMENTARIUS. **Codex Standard for Honey**: CODEX STAN 12-1981. Ref. Nr. CL 1993/14-SH FAO e WHO, Roma, 1993. Revisto em 2001. 8p.

CORNEJO, L.G. **Tecnologia de miel**. In: SEEMANN, P.; NEIRA, M. Tecnologia de la producción apicola. Valdivia: Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Agrárias,1988. p. 145-171.

CRANE, E. Honey: a comprehensive survey. London: Heinemann, 1975. 608p.

CRANE, E. **History of Honey**. In: Honey a comprensive survey. 2ed. London: Heinemann, 1976. p. 439 – 488. 608p.

\_\_\_\_\_. O livro do Mel. São Paulo: Editora Nobel, 1983, 226p.

\_\_\_\_\_. **Bees and beekeeping**: science, practice and word resources. Oxford: Heinemann Newnes, 1990. 614p.

DONER, L.W. The sugar of honey: a review. Journal of the Science of Food and Agriculture, v.28, p. 443-456, 1977.

EMBRAPA. **Produção de mel.** Introdução e histórico. Desenvolvido em julho 2003. Disponível em: <u>http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mel/SPMel/historico.htm></u> Acesso em: 27 de setembro de 2010. \_\_\_\_\_. **Mel: Características e Propriedades**. Documentos ISSN 0104-866X, Dezembro, 2006, 30p.

FALLICO, B.; ZAPPALÀ, M.; ARENA, E.; VERZERA, A. Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys. **Food Chemitry**, v.85, p. 305-313, 2004.

FELICIOTTI, E.; ESSELEN, W. B. Thermal destruction rates of thiamine in pureed meats and vegetables. **Food Technology**, v. 11, n. 2. p. 77-84, 1957.

FELLER-DEMALSY, M.J.; VICENTE, B.; BEAULIEU, F. Teneur en mineraux et origine geographique des miels du Canada. **Apidology**, Paris, v. 20, n. 1, p. 77-91, 1989.

FELLOWS, P.J. **Tecnologia do Processamento dos Alimentos**. 2 ed. Porto Alegre: Artmed., 2006. p. 41-59.

FENNEMA, O.R., DAMODARAN, S., PARKIN, K.L. **Química de Alimentos** de Fennema. 4ª edição. Porto Alegre: Artmed, 2010. 900p.

FLECHTMANN, C.H.W.; CALDAS FILHO, C.F.; AMARAL, E. et al. Análises de méis do estado de São Paulo. **Boletim de Indústria Animal**, v. 21, p. 65-73, 1963.

FORMOSINHO, S.J.; VARANDAS, A.J.C. **Estrutura e reatividade molecular**. Uma introdução com base no modelo da caixa potencial. Lisboa, Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, 1985.

FREITAS, W.E. de S.; AROUCHA, E.M.M.; SOARES, K.M.P.; MENDES, F.I.B., et al. Parâmetros físico-químicos do mel de abelha sem ferrão (*Melipona subnitida*) após tratamento térmico. **Acta Veterinaria Brasilica**, v.4, n. 3, p.153-157, 2010.

FROST, A.A.; PEARSON, R.G. Kinetics & mechanism. New York: Wiley, 1953.

GONÇALVES, L.S. Retrospecto sobre a apicultura brasileira. In: Simpósio sobre a apicultura. Jaboticabal, 1984. **Anais:** Campinas: Fundação Cargil, 1984, 112p. p. 56-70.

GUMERATO, H.F.; SCHMIDT, F.L.; GOLDONI, J.S. Transferência de calor transiente na agitação linear intermitente de latas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 3, p. 649-657, 2007.

GUPTA, J.K.; KAUSHIK, R.; JOSHI, V.K. Influence of different treatments, storage temperature and period on some physico-chemical characteristics and sensory qualities of Indian honey. **Journal of Food Science and Technology**, v.29, n. 2, p.84-87, 1992.

GUPTE, S.M. EL-BISI, H.M.; FRANCIS, F.J. Kinetics of thermal degradation of chlorophyll in spinach pureé. **Journal of Food Science**, v. 29, p. 379-381, 1964.

HADORN, H.; ZURCHER, K. Eine einfache kinetische Methode zur Bestimmung der Diastasezahl in Honig. **Detsche Lebensmittel Rundschau**, v. 68, p. 209-216, 1972.

HAYAKAWA, K.I.; TIMBRES. Influence of heat treatment on the quality of vegetables: organoleptic quality. **Journal of Food Science**, v. 42, n. 5, p.1286-1289, 1977.

HORN, H et al. alunos da disciplina: Análise de mel da Universidade de Hoheinheim, Alemanha. Méis brasileiros: resultados de análises físico-químicas e palinológicas. In: Congresso Brasileiro de Apicultura, 11, Teresina, 1996. **Anais...** Teresina: Confederação Brasileira de apicultura, 1996. p. 403-429.

HUANG, A. S.; VON ELBE, J. H. Kinetics of the degradation and regeneration of betanine. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 1115-1120 + 1129, 1985.

IBARZ, A., CASERO, T., MIGUELSAZ, R.; PAGÓN, J. Cinéticas de formación de hidroximetilfurfural en concentrado de zumo de pera almacenado a diferentes temperatures. **Alimentaria**, v.199, p.81-84, 1989.

INCROPERA, F.P.; DEWITT, D.P. Fundamentals of heat and mass transfer. 2. ed. New York: J. Wiley, c1985. 802p.

INTERNATIONAL TRADE FORUM. Upswing in the honey market. International Trade Forum, Geneva, v. 13, n. 3, p. 21-31, 1977. Em: **Apicultural Abstracts**, v. 30, n. 3, p. 214, 1979.

IORICH, N. As abelhas farmacêuticas com asas. São Paulo. Mir Moscovo, 1981, 228p.

JARDIM, D.C.P.; VITALI, A.A. **Método matemático para cálculo da penetração de calor e da letalidade do processo térmico**. In: Princípios de esterilização de alimentos. Manual Técnico n. 10 2ed. Campinas: ITAL, 1995. 123p.

JEFFERY, M.S. **Particle size technology of fondant**. In: Particle Size Technical Seminar. 41<sup>st</sup> P.M.C.A. Production Conference, 1987, p. 23-25. 97p.

JEURING, H.J.; KUPPERS, F.J. High Performance Liquid Chromatography of Furfural and Hydroxymethylfurfural in Spirits and Honey. **Journal Association of Official Analytical Chemists**, v. 63, n. 6, p.1215-1218, 1980.

KEARSLEY, M.W.; KATSABOXAKIS, K.Z. Stability and use of natural colors in foods red beef powder, copper chlorophyll powder and cochineal. **Journal of Food Technology**, v. 15, p. 501-514, 1980.

KESSLER, H.G.; FINK, R. Changes in heated and stored milk with an interpretation by reaction kinetics. **Journal of Food Science**, v. 51, n. 5 p.1105-1111+1155, 1986.

KOMATSU, S.S.; MARCHINI, L.C.; MORETI, A.C.C.C. Análises físico-químicas de amostras de méis de flores silvestres de eucalipto e de laranjeira, produzidos por *Apis mellifera L.*, 1758 (Hymenoptera, apidae) no estado de São Paulo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 143-146, 2002.

KOZEMBEL, M.F. Modeling the kinetics of cooking and precooking potatoes. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 3, p.753-755, 1988.

KREITH, F. **Principles of Heat transfer**. 2ed. Scranton Intenational Textbook Company, 1968.

LATHROP, P. J.; LEUNG, H. K. A research note. Rates of ascorbic acid degradation during thermal processing of canned peas. **Journal of Food Science**, v. 45, p.152-153, 1980.

LAZARIDOU, A; BILIARDERIS, C.G.; BACANDRITSOS, N.; SABATINI, A.G. Composition, thermal and rheological behavior of selected Greek honey. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 64, p. 9-21, 2004.

LENGLER, S. **Inspeção e controle de qualidade do mel**. 2000. 34p. Disponível em: <<u>www.sebraem.com.br/apicultura/inspeção></u>. Acesso em: ago 2010.

LEVY, P. Entrevista a **CEARAPI**, Brasilian Organic Honey. 2010. Disponível em:<<u>http://www.planetaorganico.com.br/entrev-cearapi.htm</u>>. Acesso em: 10 de Outubro de 2011.

LOUISE, J.K.; DURLING, L.F.B.; BJÖRN, E.H. Evaluation of the DNA damaging effect of the heatinduced food toxicant 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in various cell lines with different activities of sulfotransferases. **Food and Chemical Toxicology**, v.47, p.880-884, 2009.

MARCHINI, L.C. Um padrão nacional para o mel. 2000. **Pesquisa FAPESP** on line. São Paulo, Novembro de 2000. Disponível em: <<u>http://revistapesquisa.fapesp.br/?art=1134&bd=1&pg=1&lg</u>=>. Acesso em: 04 de Novembro de 2011.

; MORETI, A.C.C.C. Características físico-químicas de amostras de mel de cinco diferentes espécies de eucaliptos. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIENCIAS DE ALIMENTOS, 4., Campinas, 2001. **Resumos**. Campinas: R. Vieira Gráfica e Editora Ltda, 2001. p. 42.

\_\_\_\_\_; MORETI, A.C.C.C.; NETO, S.S. Características de amostras de mel e desenvolvimento de enxames de Apis mellifera L., 1758 (Hymenopetra, Apidae), em cinco diferentes espécies de eucaliptos. **Boletim Ceppa**, Curitiba, 2003, v. 21, n. 1, p. 193-206, jan./jun. 2003.

\_\_\_\_\_; SODRÉ, G.S.; MORETI, A.C.C.C. **Mel Brasileiro**. Composição e Normas. Ribeirão Preto: A. S. Pinto, 2004. 111p.

MARLETTO, F. et al. Caractterizzazione dei mieli. **Industrie Alimentari**, v. 16, n. 3, p. 111-115, 1977.

MECTEC. 2011. Equipamentos para produção de mel. Disponível em: <u>http://www.i-mec-tec.com/tudo-sobre-mel.php</u>. Acesso em novembro de 2011.

MELO, Z.F.N., DUARTE, M.E.M., MATA, M.E.R.M.C. Estudo das alteracoes do hidroximetilfurfural e da atividade diastásica em méis de abelha em diferentes condições de armazenamento. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Paraíba, v. 5, n. 01, p. 89- 99, 2003.

MIRAGLIO, A. M. et al, 2002. **Honey health and therapeutic qualities.** In: Compendium Honey, 2002. The National Honey Board. Disponível em: <u>www.nhb.org/tchfood</u>. Acesso em: ago de 2011.

MITSCHKA, P. **Simple conversion of Brookfield RVT**: readings into viscosity functions. Rheologica: Acta, Prague,1983, v.21, n.2, p. 409-421.

MNKENI, A.P.; BEVERIDGE, T. Thermal destruction of pteroylglutamic acid in buffer and model food systems. **Journal of Food Science**, v. 47, p. 2038-2041 + 2063, 1982.

MOHAMED, M.A.; AHMED, A.A.; MAZID, M.M. Studies on Libyan honeys. Journal of Food Quality, v. 4, p. 185-201, 1982.

MORAES, R.M. de; **Análise de mel** (manual técnico); Pindamonhangaba: Centro de Apicultura Tropical, IZ/SAA, 1994.

\_\_\_\_\_; TEIXEIRA, E.W. **Análise de mel** (Manual técnico)-Pindamonhangaba: Centro de Apicultura Tropical, 1998.

MULLEY, E.A., STUMBO, C.R.; HUTING, W.M. Kinetics of thiamine degradation by heat. **Journal of Food Science**, v. 40, p. 935-988, 1975.

NATH, N.; RANGANNA, S. Determination of a thermal process schedule for guava (*Psidium guajava* Linn.). **Journal of Food Technology**, v. 18, p. 301-316, 1983.

NAVEH, D.; KOPELMAN, I.J. Effect of some processing parameters on the heat transfer coefficient in a rotating autoclave. **Journal of Food Processing Engineering**, v. 4, p. 67-77, 1980.

NORONHA, P.R.G. Caracterização de méis cearenses produzidos por abelhas africanizadas: parâmetros químicos, composição botânica e colorimetria. 1997. 197p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1997.

NOZAL, M.J. et al. High-performance liquid chromatographic determination of methyl anthranilate, hydroxymethylfurfural and related compounds in honey. **Journal of Chromatography A.**, v. 917, n. 1-2, p. 95-103, 2001.

PAIXÃO, V.C. **O mel: produção, tecnologia, comercialização**. Coleção Técnica Agrária. Lisboa: Clássica Editora, 1956. 196p.

PAMPLONA, B.C. **Exame dos elementos químicos inorgânicos encontrados em méis brasileiros de** *Apis mellifera* **e suas relações físico-biológicas**. 1989. 131p. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Instituto de Biologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

PEGORARO, A. **Técnicas para boas práticas apícolas**. Curitiba: Layer Studio Gráfico e Editora, 2007. 127p.

PEREIRA, E.A,; QUEIROZ, A.J. de M.; FIGUEIREDO, R.M.F. Comportamento reológico de mel da abelha uruçu. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 5, n. 2, 2003.

PERSANO, O.; SABATINI, L.; ACCORTI, M.; COLOMBO, R.; MARCAZZAN, G.; PIAZZA, M.G.; PULCINI, P. I mieli uniflorali nuove chede di caratterizzazione. Ministero Politiche Agricole e Forestalli, p.29-67, 2000.

PINTO NETO, M. Estudo da transferência de calor no aquecimento de fluidos Newtonianos com partículas sólidas em latas cilíndricas com rotação axial. 1989. Dissertação apresentada (mestrado em Engenharia de alimentos) – Universidade Estasual de Campinas. Campinas, 1989.

PREGNOLATO, W. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz, v.1. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3 ed. 533p. São Paulo: **Instituto Adolfo Lutz**, 1985.

QUAST, D.G.; OKADA, M.; GUTIERREZ, J.A.F. **Transferência de calor durante o resfriamento de polpas de frutas em latas de 20 kg.** Campinas: Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos, n.49, p. 151-177, 1977.

\_\_\_\_\_; DA SILVA, S. D. Temperature dependence of the cooking rate of dry legumes. **Journal of Food Science**, v. 42, n. 2, p. 370-374, 1977.

RAO, M.A. Rheology of liquid foods – a review. **Journal of Texture Studies**, v. 8, n. 2, p. 135-168, 1977.

RODRÍGUEZ, G.O.; FERRER, B.S.; FERRER, A.; RODRÍGUEZ, B. Characterization of honey produced in Venezuela. **Food Chemistry**, v. 84, p. 499-502, 2004.

ROOT, A.I. **EI ABC e XYZ de la apicultura**. Buenos Aires, Argentina: Ed Hemisferio Sur S.A., 1984, 722p.

SABATINI A.G.; PERSANO-ODDO, L.; PIAZZA, M.G.. Glucide spectrum in the main Italian unifloral honeys. 1: Fructose and glucose. **Apicoltura**, v. 5, p. 35-46, 1989.

SALGADO, T.B.; ORSI, R.O.; FUNARI, S.R.C. et al. Análises físico-química de méis de abelhas *Apis mellifera L*. comercializados na região de Botucatu, São Paulo, Brasil. **PUBVET**, v.2, n. 20, 2008.

SCHIRMER, R.L. Abelhas Ecológicas. São Paulo: Nobel, 1986. 218p.

SILVA, C.L. da; QUEIROZ, A.J.M.; FIGUEIREDO, R.M.F. de. Caracterização físicoquímica de méis produzidos no estado do Piauí para diferentes floradas. **Revista Brasileira Engenharia Agrícola Ambiental**, Campina Grande, v. 8, n. 2/3, p. 260-265, 2004. SILVA, R.A., MAIA, G.A.; SOUZA, D.H.M., COSTA, J.M.C. Composição e propriedades terapêuticas do mel de abelha. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v.17, n.1, p.113-120, 2006.

SILVA, M.L. **Diagnóstico do sistema de produção e quiidade do mel de** *Apis mellifera*. 2007. 97p. Dissertação para obtenção do título Magister Scientiae. Minas Gerais: Viçosa, 2007.

SINGH, N.; BATH, P.K. Relationship between heating and hydroxymetilfurfural formation in different honey types. **Journal Food Science and Technology**, v. 35, p. 154-156, 1998.

SEEMANN, P.; NEIRA, M. **Tecnología de la produccion apícola**. Valdivia: Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Agrarias Empaste, 1988. 202p.

SCHADE, J.E.; MARSH, G.L.; ECKERT, J.E. Diastase activity and hidroxymethylfurfural in honey and their usefulness in detecting feat adulteration. **Food Research**, v. 23, p. 446-463, 1958.

SPETTOLI, P. et al. Physico-chemical characteristics of East Friuli honeys. Industrie Alimentari, v. 22, n. 210, p. 849-858, 1983. Food Science and Technology Abstracts, v. 16, n. 11, p. 135, 1984.

STANLEY, D.W.; AGUILERA, J.M.; BAKER, K.W.; JACKMAN, R.L. **Structure/property** relationships of foods as affected by processing and storage. In: RAO, M.A. & HARTER, R. W., eds. Phase/State Transitions in Foods. New York: Marcel Dekker, 1998, p.1-56.

STONOGA, V.I. **Características de qualidade dos méis da região metropolitana de Curitiba.** 1990. 206p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1990.

STUMBO, C.R. **Thermobacteriology in Food Process**. 2 ed. London: Academic Press. 300p. 1973.

SUBRAMANIAN, R., HEBBAR, H. UMESH; RASTOGI, N.K. Processing of Honey: A Review. **International Journal of Food Properties**, v. 10, n. 1, p. 127-143, 2007.

SUZUKI, K., KUBOTA, K., OMICHI, M.; OSAKA, H. Kinetic studies on cooking of rice. **Journal of Food Science**, v. 41, p. 1180-1183, 1976.

TEIXEIRA NETO, R.O.; VITALI, A.A. **Reações de transformação e vida-de prateleira de alimentos processados**. 1996. Manual técnico - ITAL, Campinas, 2<sup>ª</sup> edição, n. 6, 1996.

\_\_\_\_\_. **Avaliação dos processos térmicos utilizando o método genérico**. Em: Princípios de esterilização de alimentos. Manual Técnico n.10, 2ed. 1995, p.47-60.

TEIXIDÓ, E. et al. Analysis of 5-hydroxymethylfurfural in foods by gas chromatographymass spectrometry. **Journal of Chromatography A.**, v. 1135, n. 1, p. 85-90, 2006.

TELLES, M.G.; PAREDES, O. Effect of temperature and time on the quality of bee's honey. **Tecnologia de Alimentos**, v.7, n. 1, p. 21-23, 1972.

TERRA, L.M. Alternativa para otimização do processamento térmico de embalagens institucionais contendo cubos de carne em seu caldo. 2000. 177p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2000.

THRASYVOULOU, A.T. The use of HMF and diastase as criteria of quality of greek honey. **Journal of Agricultural Research**, v. 25, n.3, p. 186-195, 1987.

TOMASIN, R. Efeitos terapêuticos do homogeneizado de Aloe vera e mel sobre o crescimento e atividade celular do carcinossarcoma de Walker 256. 2010. 136p. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Biologia, Campinas, São Paulo. 2010.

TOSI, E.; CIAPPINI, M.; RÉ, E.; LUCERO, H. Honey thermal treatment effects on hydroxymethylfurfural content. **Food Chemitry**, v.77, p.71-74, 2002.

\_\_\_\_\_; RÉ, E., LUCERO, H., BULACIO, L. Effect of honey higt-temperature shot-time heating on parameters related to quality, crystallization phenomena and fungal inhibition. **Lebensm.-Wiss.u.-Technol.**, v. 37, p. 669-678, 2004.

\_\_\_\_\_; MARTINET, R.; ORTEGA, M.; LUCERO, H.; RÉ, E. Honey diastase activity modified by heating. **Food Chemistry**, v.106, p. 883-887, 2008.

TROPEA, C.; YARIN, A.L.; FOSS, J.F. Springer handbook of experimental fluid mechanics. Springer, 2007, 676p.

USDA. UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Release**, Release 16. Disponível em: <<u>http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/cgi-binlist nut edit.pl</u>>. Acesso em: 29 ago de 2011.

VAZ, L.G.; VITALI, A.A.; BERTO, M.I. **Determinação experimental de coeficientes de transferência de calor em processos térmicos**. 5º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica. Campinas. Agosto de 2011.

VERÍSSIMO, M.T. da L. **Análise dos méis de Santa Catarina.** São Paulo: Apicultura no Brasil, 1987, v.4, n.9, 39p.

VIDAL, R.; FREGOSI, E.V. de. **Mel**: características, análises físico-químicas, adulterações e transformações. Barretos: Instituto Tecnológico Científico "Roberto Rios", 1984. 95p.

ZAMBERLAN, L. et al. O comportamento do consumidor de produtos agroalimentares: uma avaliação de atitudes no consumo de mel. In: ENEGEP XVI, 2006, Fortaleza, CE, Brasil, 9 a 11 de Outubro de 2006. **Anais...** Fortaleza: ENEGEP, 2006.

ZAPPALÀ, M.; FALLICO, B.; ARENA, E.; VERZERA, A. Methods for the determination of HMF in honey: a comparison. **Food Control**, v.16, p.273-277, 2005.

WEDMORE. The accurate detemination of the water content of honeys. **Bee Word**, v. 36, p.197-206, 1955.

WHITE, J.W.; PAIRENT, F.W. Report on the Analysis of Honey. J. Assoc. Off. Agric. Chemists, v. 42, p. 341-348, 1959.

\_\_\_\_\_; WHITE JUNIOR, J.W.; RUDYJ, O.N. The protein content of honey. **Journal of Apicultural Research**, v.17, n.4, p. 234-244, 1978.

\_\_\_\_\_.; WHITE JUNIOR, J.W. Honey. **Advances in food research**. New York, v. 24, p. 287-374, 1978.

\_\_\_\_\_; WHITE JUNIOR, J.W. La miel. In: Dadant, C. La colmena y La abeja melífera. Montevideo: Hemisfério Sur, 1979a, p.635-682, 936p.

\_\_\_\_\_; WHITE JUNIOR, J.W. **Physical Characteristics of honey**. In Honey – A Comprehensive Survey; Eva, C., Ed.Heinemann: London, 1979b, p. 207-239.

WHITE JUNIOR, J.W., KUSHNIR, I.; DONER, L.W. Spectrophotometric Method for Hydroxymethylfurfural in Honey. **Journal Association of Official Analytical Chemists**, v. 62, n. 3, p. 509-514, 1979.

\_\_\_\_\_; Honey. In: **The hive and the honey bee**. Hamilton: Dadant & Sons, 1984. p. 491-530.

WIESE, H. Nova Apicultura. 6ed. Porto Alegre: Agropecuária, 1985. 493p.

WILKINSON, S. A.; EARLE, M. D. and CLELAND, A. C. Kinetics of vitamin A degradation in beef liver puree on heat processing. **Journal Food Science**, v. 46, n. 1. p. 32-34, 1981.

\_\_\_\_\_; EARLE, M. D. and CLELAND, A. C. Effects of food composition, pH, and copper on the degradation of vitamin A in beef liver puree during heat processing. **Journal Food Science**, v. 47, n. 3. p. 844-848, 1982.

WINKLER, O. Beitrag zum Nachweis und zur Bestimmung von Oxymethylfurfurol in Honig und Kunsthonig. **Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A.**, v. 102, n. 3, p. 161-167, 1955.

#### ANEXO 1 – Levantamento da história térmica do mel – Ensaios de 1 a 12

As Tabelas de 1 a 12 foram obtidas dos ensaios de descristalização do mel e consistem de dados de levantamento da história térmica do mel nos ensaios de 1 a 12 conforme planejamento. Após cada tabela encontram-se os gráficos de temperatura em função do tempo, log da diferença da temperatura em função do tempo e também os gráficos de "processamento" do HMF e da diastase construídas a partir das últimas duas colunas das tabelas (Figuras 1 a 47).

Tempo	Tempo <sup>a</sup>	Tm⁵	T1 <sup>c</sup>	(T1-Tm)	log(T1-Tm)	L (HMF) <sup>d</sup>	L (DIAST) <sup>e</sup>
(hh:mm:ss)	(min)	(°C)	(°C)				
09:26:29	0,00	29,60	57,80	28,08	1,45	0,0	0,0
09:26:44	0,25	29,50	57,80	28,18	1,45	0,0	0,0
09:26:59	0,50	29,50	57,70	28,18	1,45	0,0	0,0
09:27:14	0,75	29,50	57,70	28,18	1,45	0,0	0,0
09:27:29	1,00	29,50	57,70	28,18	1,45	0,0	0,0
09:27:44	1,25	29,60	57,70	28,08	1,45	0,0	0,0
09:27:59	1,50	29,60	57,60	28,08	1,45	0,0	0,0
09:28:14	1,75	29,60	57,60	28,08	1,45	0,0	0,0
09:28:29	2,00	29,60	57,60	28,08	1,45	0,0	0,0
09:28:44	2,25	29,60	57,60	28,08	1,45	0,0	0,0
09:28:59	2,50	29,70	57,60	27,98	1,45	0,0	0,0
09:29:14	2,75	29,70	57,60	27,98	1,45	0,0	0,0
09:29:29	3,00	29,70	57,50	27,98	1,45	0,0	0,0
09:29:44	3,25	29,70	57,60	27,98	1,45	0,0	0,0
09:29:59	3,50	29,80	57,50	27,88	1,45	0,0	0,0
09:30:14	3,75	29,80	57,50	27,88	1,45	0,0	0,0
09:30:29	4,00	29,90	57,50	27,78	1,44	0,0	0,0
09:30:44	4,25	29,90	57,50	27,78	1,44	0,0	0,0
09:30:59	4,50	30,00	57,50	27,68	1,44	0,0	0,0
09:31:14	4,75	30,10	57,50	27,58	1,44	0,0	0,0
09:31:29	5,00	30,20	57,50	27,48	1,44	0,0	0,0
09:31:44	5,25	30,30	57,50	27,38	1,44	0,0	0,0
09:31:59	5,50	30,50	57,50	27,18	1,43	0,0	0,0
09:32:14	5,75	30,70	57,50	26,98	1,43	0,0	0,0
09:32:29	6,00	30,90	57,50	26,78	1,43	0,0	0,0
09:32:44	6,25	31,10	57,40	26,58	1,42	0,0	0,0
09:32:59	6,50	31,30	57,50	26,38	1,42	0,0	0,0
09:33:14	6,75	31,50	57,50	26,18	1,42	0,0	0,0
09:33:29	7,00	31,70	57,50	25,98	1,41	0,0	0,0
09:33:44	7,25	32,00	57,50	25,68	1,41	0,0	0,0

**Tabela 1.** Ensaio 1. Levantamento da história térmica do ensaio estático a T=58°C.

09:33:59	7,50	32,30	57,50	25,38	1,40	0,0	0,0
09:34:14	7,75	32,50	57,50	25,18	1,40	0,0	0,0
09:34:29	8,00	32,80	57,50	24,88	1,40	0,0	0,0
09:34:44	8,25	33,10	57,50	24,58	1,39	0,0	0,0
09:34:59	8,50	33,30	57,50	24,38	1,39	0,0	0,0
09:35:14	8,75	33,60	57,50	24,08	1,38	0,0	0,0
09:35:29	9,00	33,90	57,50	23,78	1,38	0,0	0,0
09:35:44	9,25	34,10	57,50	23,58	1,37	0,0	0,0
09:35:59	9,50	34,40	57,50	23,28	1,37	0,0	0,0
09:36:14	9,75	34,70	57,50	22,98	1,36	0,0	0,0
09:36:29	10,00	35,00	57,50	22,68	1,36	0,0	0,0
09:36:44	10,25	35,30	57,50	22,38	1,35	0.0	0.0
09:36:59	10,50	35,60	57,50	22,08	1,34	0.0	0.0
09:37:14	10,75	35,80	57,50	21,88	1,34	0.0	0.0
09:37:29	11.00	36.10	57.50	21.58	1.33	0.0	0.0
09:37:44	11.25	36.40	57.50	21.28	1.33	0.0	0.0
09:37:59	11.50	36.70	57.50	20.98	1.32	0.0	0.0
09:38:14	11.75	36.90	57.50	20.78	1.32	0.0	0.0
09:38:29	12.00	37.20	57.50	20.48	1.31	0.0	0.0
09:38:44	12.25	37.40	57.50	20.28	1.31	0.0	0.0
09:38:59	12.50	37.70	57.50	19.98	1.30	0.0	0.0
09:39:14	12.75	37.90	57.50	19.78	1.30	0.0	0.0
09:39:29	13.00	38.20	57.50	19.48	1.29	0.0	0.0
09:39:44	13.25	38.40	57,50	19.28	1.29	0.0	0.0
09:39:59	13.50	38.60	57.60	19.08	1.28	0.0	0.0
09.40.14	13 75	38,90	57,50	18 78	1 27	0,0	0,0
09.40.29	14 00	39 10	57,60	18.58	1 27	0,0	0,0
09.40.44	14 25	39.30	57,50	18,38	1.26	0 1	0,0
09:40:59	14 50	39,50	57,50	18 18	1,26	0 1	0,0
09.41.14	14 75	39,70	57,50	17.98	1,25	0.1	0,0
09.41.29	15.00	39,90	57,50	17 78	1,25	0.1	0,0
09.41.44	15,00	40 10	57,50	17,58	1,25	0.1	0,0
09:41:59	15,50	40.30	57,50	17,38	1 24	0.1	0,0
09:42:14	15,00	40,50	57,50	17 18	1 24	0.1	0,0
09.42.29	16,00	40 70	57 40	16.98	1,23	0.1	0,0
09.42.44	16,00	40,90	57,50	16 78	1,22	0.1	0,0
09:42:59	16,50	41 10	57,50	16.58	1 22	0.1	0,0
09:43:14	16,00	41.30	57,50	16,38	1 21	0.1	0,0
09.43.29	17.00	41 50	57,50	16 18	1 21	0.1	0,0
09:43:44	17,00	41.60	57,50	16.08	1 21	0.1	0,0
09:43:59	17,20	41 80	57,50	15.88	1,21	0.1	0,0
09:40:00	17,00	42 00	57,50	15,68	1,20	0.1	0,0
09:44:29	18.00	42,00	57,50	15 58	1 19	0.1	0,0
09:44:20	18 25	42,30	57,00	15,38	1,19	0.1	0,0
09:44:59	18 50	42,60	57,40 57.40	15,00	1,13	0,1	0,0
09:44:00	18 75	42,00	57,40 57.40	14 98	1,10	0,1	0,0
09.45.20	19.00	42 QN	57,50	14 78	1 17	0.1	0,0
09.45.44	19.25	43.20	57 50	14 48	1 16	0.1	0,0
09.45.59	19 50	43 40	57 50	14 28	1 15	0.1	0,0
09.46.14	19 75	43 60	57 40	14 08	1 15	0.1	0,0
09.46.29	20.00	43.80	57,40	13.88	1 14	0.1	0,0
00.40.20	20,00	-0,00	J, TU	10,00	1,17	0,1	0,0

							1
09:46:44	20,25	44,00	57,40	13,68	1,14	0,1	0,0
09:46:59	20,50	44,20	57,40	13,48	1,13	0,1	0,0
09:47:14	20,75	44,50	57,40	13,18	1,12	0,1	0,0
09:47:29	21,00	44,70	57,40	12,98	1,11	0,1	0,0
09:47:44	21,25	45,00	57,50	12,68	1,10	0,1	0,0
09:47:59	21,50	45,10	57,40	12,58	1,10	0,1	0,0
09:48:14	21,75	45,40	57,40	12,28	1,09	0,1	0,0
09:48:29	22,00	45,50	57,40	12,18	1,09	0,1	0,0
09:48:44	22,25	45,80	57,40	11,88	1,07	0,1	0,0
09:48:59	22,50	46,00	57,40	11,68	1,07	0,1	0,0
09:49:14	22,75	46,10	57,40	11,58	1,06	0,1	0,0
09:49:29	23,00	46,30	57,40	11,38	1,06	0,1	0,0
09:49:44	23,25	46,50	57,40	11,18	1,05	0,1	0.0
09:49:59	23.50	46.60	57.40	11.08	1.04	0.1	0.0
09:50:14	23.75	46.70	57.50	10.98	1.04	0.1	0.0
09:50:29	24.00	46.90	57.50	10.78	1.03	0.1	0.0
09:50:44	24.25	47.00	57.50	10.68	1.03	0.1	0.0
09:50:59	24 50	47 20	57 40	10.48	1 02	0 1	0,0
09:51:14	24 75	47.30	57 40	10.38	1.02	0 1	0,0
09:51:29	25.00	47 40	57,50	10.28	1 01	0 1	0,0
09:51:44	25 25	47.50	57,50	10.18	1,01	0.1	0,0
09:51:59	25 50	47,60	57,50	10,10	1,01	0,1	0,0
09:52:14	25,50	47 70	57,50	9 98	1,00	0,1	0,0
00.52.14	25,75	47,70	57,50	0,88	0.00	0,1	0,0
09:52:23	20,00	47,00	57,50	9,00	0,00	0,1	0,0
09.52.44	20,25	47,90	57,50	9,70	0,33	0,1	0,0
09.52.59	20,50	40,00	57,50	9,00	0,99	0,1	0,0
09.53.14	20,75	40,00	57,50	9,00	0,99	0,1	0,0
09.53.29	27,00	40,10	57,50	9,56	0,90	0,1	0,0
09.53.44	27,20	40,20 40.20	57,50	9,40	0,98	0,1	0,0
09:53:59	27,50	48,30	57,50	9,38	0,97	0,1	0,0
09:54:14	27,75	48,30	57,50	9,38	0,97	0,1	0,0
09:54:29	28,00	48,40	57,50	9,28	0,97	0,1	0,0
09:54:44	28,25	48,40	57,50	9,28	0,97	0,1	0,0
09:54:59	28,50	48,50	57,50	9,18	0,96	0,1	0,0
09:55:14	28,75	48,60	57,50	9,08	0,96	0,1	0,0
09:55:29	29,00	48,70	57,50	8,98	0,95	0,1	0,0
09:55:44	29,25	48,70	57,50	8,98	0,95	0,1	0,0
09:55:59	29,50	48,80	57,50	8,88	0,95	0,1	0,0
09:56:14	29,75	48,90	57,50	8,78	0,94	0,1	0,0
09:56:29	30,00	48,90	57,50	8,78	0,94	0,1	0,0
09:56:44	30,25	49,00	57,50	8,68	0,94	0,1	0,0
09:56:59	30,50	49,10	57,50	8,58	0,93	0,1	0,0
09:57:14	30,75	49,20	57,50	8,48	0,93	0,1	0,0
09:57:29	31,00	49,30	57,50	8,38	0,92	0,1	0,0
09:57:44	31,25	49,40	57,60	8,28	0,92	0,1	0,0
09:57:59	31,50	49,40	57,50	8,28	0,92	0,1	0,0
09:58:14	31,75	49,50	57,50	8,18	0,91	0,1	0,0
09:58:29	32,00	49,60	57,60	8,08	0,91	0,1	0,0
09:58:44	32,25	49,70	57,60	7,98	0,90	0,1	0,0
09:58:59	32,50	49,70	57,50	7,98	0,90	0,1	0,0
09:59:14	32,75	49,80	57,60	7,88	0,90	0,1	0,0

							1
09:59:29	33,00	49,90	57,60	7,78	0,89	0,1	0,0
09:59:44	33,25	50,00	57,50	7,68	0,89	0,1	0,0
09:59:59	33,50	50,00	57,60	7,68	0,89	0,1	0,0
10:00:14	33,75	50,10	57,60	7,58	0,88	0,1	0,0
10:00:29	34,00	50,20	57,60	7,48	0,87	0,1	0,0
10:00:44	34,25	50,20	57,60	7,48	0,87	0,1	0,0
10:00:59	34,50	50,30	57,60	7,38	0,87	0,1	0,0
10:01:14	34,75	50,40	57,60	7,28	0,86	0,1	0,0
10:01:29	35,00	50,50	57,60	7,18	0,86	0,1	0,0
10:01:44	35,25	50,50	57,60	7,18	0,86	0,1	0,0
10:01:59	35,50	50,60	57,50	7,08	0,85	0,1	0,0
10:02:14	35,75	50,70	57,60	6,98	0,84	0,1	0,0
10:02:29	36,00	50,70	57,50	6,98	0,84	0,1	0,0
10:02:44	36,25	50,80	57,40	6,88	0,84	0,1	0.0
10:02:59	36,50	50,80	57,50	6,88	0,84	0,1	0.0
10:03:14	36.75	50.90	57.50	6.78	0.83	0.1	0.0
10:03:29	37.00	50.90	57.50	6.78	0.83	0.1	0.0
10:03:44	37.25	51.00	57.50	6.68	0.82	0.1	0.0
10:03:59	37.50	51.10	57,50	6,58	0.82	0.1	0.0
10:04:14	37.75	51.10	57,50	6,58	0.82	0.1	0.0
10.04.29	38.00	51 20	57 50	6 48	0.81	0 1	0,0
10:04:44	38 25	51,20	57,50	6 48	0.81	0 1	0,0
10:04:59	38.50	51,20	57,50	6,38	0.81	0.1	0,0
10:05:14	38 75	51,30	57,50	6,38	0.81	0.1	0,0
10:05:29	39.00	51 40	57,50	6,00	0.80	0.1	0,0
10:05:44	39.25	51 50	57,60	6.18	0,00	0,1	0,0
10:05:59	39 50	51.60	57 50	6.08	0.78	0,1	0,0
10:06:14	39 75	51,60	57,50	6.08	0,78	0,1	0,0
10:06:29	40.00	51 70	57,50 57,60	5 98	0,78	0,1	0,0
10:06:44	40,00	51 70	57,50	5 98	0,78	0,1	0,0
10:00:44	40,23	51,70	57,50 57,60	5,88	0,70	0,1	0,0
10:00:00	40,30	51 90	57,00 57,60	5,00	0,77	0,1	0,0
10:07:14	40,75	51,90	57,00	5,70	0,70	0,1	0,1
10:07:23	41,00	52.00	57,50	5,70	0,70	0,1	0,1
10:07:44	41,25	52,00	57,00	5,00	0,75	0,1	0,1
10:07:59	41,50	52,10	57,00	5,50	0,75	0,1	0,1
10.00.14	41,75	52,10	57,50	5,50	0,75	0,1	0,1
10.00.29	42,00	52,20	57,60	5,40 5,20	0,74	0,2	0,1
10.00.44	42,20	52,30	57,50	5,30	0,73	0,2	0,1
10.06.59	42,50	52,30	57,50	5,30	0,73	0,2	0,1
10.09.14	42,75	52,40	57,50	5,20 5.00	0,72	0,2	0,1
10.09.29	43,00	52,40	57,40	5,20 ⊑ 10	0,72	0,2	0,1
10:09:44	43,25	52,50	57,50	5,18	0,71	0,2	0,1
10:09:59	43,50	52,50	57,40	5,18	0,71	0,2	0,1
10:10:14	43,75	52,60	57,30	5,08	0,71	0,2	0,1
10:10:29	44,00	52,70	57,50	4,98	0,70	0,2	0,1
10:10:44	44,25	52,70	57,40	4,98	0,70	0,2	0,1
10:10:59	44,50	52,80	57,50	4,88	0,69	0,2	0,1
10:11:14	44,75	52,90	57,50	4,78	0,68	0,2	0,1
10:11:29	45,00	52,90	57,60	4,78	0,68	0,2	0,1
10:11:44	45,25	52,90	57,60	4,78	0,68	0,2	0,1
10:11:59	45,50	53,00	57,70	4,68	0,67	0,2	0,1

10.12.11	45 75	F2 10	57 60	1 59	0 66	0.2	0.1
10.12.14	45,75	53,10	57,00	4,50	0,00	0,2	0,1
10:12:29	46,00	53,10	57,70	4,58	0,66	0,2	0,1
10:12:44	46,25	53,20	57,70	4,48	0,65	0,2	0,1
10:12:59	46,50	53,20	57,80	4,48	0,65	0,2	0,1
10:13:14	46,75	53,20	57,80	4,48	0,65	0,2	0,1
10:13:29	47,00	53,30	57,80	4,38	0,64	0,2	0,1
10:13:44	47,25	53,30	57,80	4,38	0,64	0,2	0,1
10:13:59	47,50	53,40	57,90	4,28	0,63	0,2	0,1
10:14:14	47,75	53,40	57,90	4,28	0,63	0,2	0,1
10:14:29	48,00	53,40	57,90	4,28	0,63	0,2	0,1
10:14:44	48.25	53.50	57.90	4.18	0.62	0.2	0.1
10:14:59	48.50	53.50	57.90	4.18	0.62	0.2	0.1
10.15.14	48 75	53 60	57,90	4 08	0.61	0,2	0 1
10:15:29	49.00	53,60	57,90	4 08	0.61	0.2	0 1
10:15:44	10,00	53 60	57,00	4,00	0,61	0.2	0,1
10:15:50	40,20	52,60	58.00	4,00	0,01	0,2	0,1
10.15.59	49,50	53,00	50,00	4,00	0,01	0,2	0,1
10.10.14	49,75	53,70	57,90	3,98	0,60	0,2	0,1
10.10.29	50,00	53,70	57,90	3,90	0,60	0,2	0,1
10:16:44	50,25	53,80	58,00	3,88	0,59	0,2	0,1
10:16:59	50,50	53,80	57,90	3,88	0,59	0,2	0,1
10:17:14	50,75	53,80	57,90	3,88	0,59	0,2	0,1
10:17:29	51,00	53,90	57,90	3,78	0,58	0,2	0,1
10:17:44	51,25	53,90	57,90	3,78	0,58	0,2	0,1
10:17:59	51,50	53,90	57,90	3,78	0,58	0,2	0,1
10:18:14	51,75	53,90	57,90	3,78	0,58	0,2	0,1
10:18:29	52,00	53,90	57,80	3,78	0,58	0,2	0,1
10:18:44	52,25	53,90	57,90	3,78	0,58	0,2	0,1
10:18:59	52,50	54,00	57,90	3,68	0,57	0,2	0,1
10:19:14	52,75	54,10	57,90	3,58	0,55	0,2	0,1
10:19:29	53,00	54,20	57,80	3,48	0,54	0,2	0,1
10:19:44	53,25	54,20	57,90	3,48	0,54	0,2	0,1
10:19:59	53,50	54,20	57,80	3,48	0,54	0,2	0,1
10:20:14	53,75	54,30	57,90	3,38	0,53	0,2	0,1
10:20:29	54,00	54,30	57,90	3,38	0,53	0,2	0,1
10:20:44	54,25	54,40	57,80	3,28	0,52	0,2	0,1
10:20:59	54,50	54,50	57.80	3,18	0,50	0,2	0.1
10:21:14	54.75	54.50	57.80	3.18	0.50	0.2	0.1
10:21:29	55.00	54.50	57.80	3.18	0.50	0.2	0.1
10:21:44	55.25	54.60	57,80	3.08	0.49	0.2	0.1
10:21:59	55.50	54.60	57,70	3.08	0.49	0.2	0.1
10:22:14	55 75	54 60	57.80	3.08	0.49	0,2	0 1
10:22:29	56.00	54 70	57,80	2 98	0.47	0.2	0 1
10:22:20	56 25	54 70	57,30	2 98	0.47	0.2	0 1
10:22:59	56 50	54 80	57,70	2,88	0.46	0.2	0,1
10:22:00	56 75	54,80	57,70	2,00	0,40	0,2	0,1
10.23.14	57.00	54,80	57,70	2,00	0,40	0,2	0,1
10.20.20	57.00	51 QO	57 80	2,00	0,40	0,2	0,1
10.20.44	57 50	54,30 51 00	57,00	2,10	0,44	0,2	0,1
10.20.09	57,50	54,30 51 00	57,70	2,10	0,44	0,2	0,1
10.24.14	57,75	54,90 55 00	57,70	2,10	0,44	0,2	0,1
10.24.29	50,00	55,00	57,70	2,00	0,43	0,2	0,1
10.24.44	J0,∠J	55,00	57,80	∠,७ŏ	0,43	∪,∠	U, I

10.24.59	58 50	55 10	57 80	2 58	0.41	02	0.1
10.24.00	58 75	55 20	57,80	2,00	0.30	0.2	0,1
10.25.14	50,75	55,20	57,00	2,40	0,39	0,2	0,1
10.23.29	59,00	55,20	57,60	2,40	0,39	0,2	0,1
10:25:44	59,25	55,20	57,90	2,48	0,39	0,2	0,1
10:25:59	59,50	55,30	57,80	2,38	0,38	0,2	0,1
10:26:14	59,75	55,30	57,80	2,38	0,38	0,2	0,1
10:26:29	60,00	55,30	57,80	2,38	0,38	0,2	0,1
10:26:44	60,25	55,30	57,80	2,38	0,38	0,2	0,1
10:26:59	60,50	55,30	57,70	2,38	0,38	0,2	0,1
10:27:14	60,75	55,40	57,70	2,28	0,36	0,2	0,1
10:27:29	61,00	55,40	57,70	2,28	0,36	0,2	0,1
10:27:44	61,25	55,40	57,60	2,28	0,36	0,2	0,1
10:27:59	61,50	55,50	57.60	2,18	0,34	0.2	0.1
10:28:14	61.75	55.40	57.60	2.28	0.36	0.2	0.1
10:28:29	62.00	55.40	57,60	2,28	0.36	0.2	0.1
10.28.44	62 25	55 50	57,60	2 18	0.34	0.2	0 1
10:28:59	62 50	55 50	57 50	2 18	0.34	0.2	0 1
10.20.00	62 75	55 60	57,60	2,10	0,04	0,2	0,1
10.20.14	63.00	55,00	57,50	2,00	0,32	0,2	0,1
10.29.29	62.25	55,50	57,50	2,10	0,34	0,2	0,1
10.29.44	62 50	55,50	57,50	2,10	0,34	0,2	0,1
10.29.39	03,30	55,60	57,50	2,00	0,32	0,2	0,1
10:30:14	63,75	55,60	57,50	2,08	0,32	0,2	0,1
10:30:29	64,00	55,60	57,40	2,08	0,32	0,2	0,1
10:30:44	64,25	55,60	57,50	2,08	0,32	0,2	0,1
10:30:59	64,50	55,60	57,50	2,08	0,32	0,2	0,1
10:31:14	64,75	55,60	57,60	2,08	0,32	0,2	0,1
10:31:29	65,00	55,60	57,50	2,08	0,32	0,2	0,1
10:31:44	65,25	55,60	57,50	2,08	0,32	0,2	0,1
10:31:59	65,50	55,70	57,60	1,98	0,30	0,2	0,1
10:32:14	65,75	55,70	57,60	1,98	0,30	0,2	0,1
10:32:29	66,00	55,70	57,50	1,98	0,30	0,2	0,1
10:32:44	66,25	55,70	57,60	1,98	0,30	0,2	0,1
10:32:59	66,50	55,70	57,50	1,98	0,30	0,2	0,1
10:33:14	66,75	55,70	57,50	1,98	0,30	0,2	0,1
10:33:29	67,00	55,80	57,60	1,88	0,27	0,2	0,1
10:33:44	67,25	55,70	57,60	1,98	0,30	0,2	0,1
10:33:59	67,50	55,70	57,60	1,98	0,30	0,2	0,1
10:34:14	67,75	55,80	57,70	1,88	0,27	0,2	0,1
10:34:29	68,00	55,90	57,70	1,78	0,25	0,2	0,1
10:34:44	68,25	55,90	57,80	1,78	0,25	0,2	0,1
10:34:59	68,50	56,00	57,80	1,68	0,23	0,2	0,1
10:35:14	68,75	56.00	57.80	1,68	0,23	0.2	0.1
10:35:29	69.00	56.10	57.90	1.58	0.20	0.2	0.1
10:35:44	69.25	56.10	58.00	1.58	0.20	0.2	0.1
10:35:59	69.50	56.20	58.00	1.48	0.17	0.2	0.1
10:36:14	69 75	56,30	58 10	1.38	0.14	0,2	0 1
10:36:29	70.00	56 30	58 20	1 38	0 14	0.2	0.1
10:36:44	70 25	56 40	58 20	1 28	0.11	0.2	0.1
10:36:59	70,50	56.50	58.30	1 18	0.07	0.2	0.1
10:37:14	70 75	56 50	58,30	1 18	0.07	0.2	0,1
10:37:29	71 00	56 60	58 40	1.08	0.03	0.2	0,1
10.01.20	, 1,00	55,50	55,40	1,00	0,00	J,_	υ, ι

10.37.44	71 25	56 60	58 /0	1 08	0.03	0.2	0.1
10.37.44	71,23	50,00	50,40	1,00	0,03	0,2	0,1
10.37.39	71,30	56,70	50,50	0,90	-0,01	0,2	0,1
10:38:14	/1,/5	56,70	58,40	0,98	-0,01	0,2	0,1
10:38:29	72,00	56,70	58,50	0,98	-0,01	0,2	0,1
10:38:44	/2,25	56,70	58,60	0,98	-0,01	0,2	0,1
10:38:59	72,50	56,80	58,50	0,88	-0,05	0,2	0,1
10:39:14	72,75	56,80	58,50	0,88	-0,05	0,2	0,1
10:39:29	73,00	56,80	58,50	0,88	-0,05	0,2	0,1
10:39:44	73,25	56,70	58,40	0,98	-0,01	0,2	0,1
10:39:59	73,50	56,70	58,30	0,98	-0,01	0,2	0,1
10:40:14	73,75	56,60	58,20	1,08	0,03	0,2	0,1
10:40:29	74,00	56,60	58,20	1,08	0,03	0,2	0,1
10:40:44	74,25	56,50	58,10	1,18	0,07	0,2	0,1
10:40:59	74,50	56,50	58,00	1,18	0,07	0,2	0,1
10:41:14	74,75	56,40	57,90	1,28	0,11	0,2	0,1
10:41:29	75,00	56,40	57,80	1,28	0,11	0,2	0,1
10:41:44	75,25	56,30	57,80	1,38	0,14	0,2	0,1
10:41:59	75,50	56,30	57,70	1,38	0,14	0,2	0,1
10:42:14	75,75	56,20	57,60	1,48	0,17	0,2	0.1
10:42:29	76.00	56.20	57.60	1.48	0.17	0.2	0.1
10:42:44	76.25	56.20	57.40	1.48	0.17	0.2	0.1
10:42:59	76.50	56,10	57.40	1.58	0.20	0.2	0.1
10:43:14	76.75	56.10	57.40	1.58	0.20	0.2	0.1
10.43.29	77.00	56 10	57,30	1.58	0.20	0.2	0 1
10:43:44	77 25	56 10	57,00 57,40	1 58	0,20	0.2	0 1
10:43:59	77 50	56 20	57,40	1 48	0,20	0.2	0,1
10:40:00	77 75	56 20	57,40	1 48	0,17	0.2	0,1
10:44:14	78.00	56 20	57,40 57,50	1 / 8	0,17	0,2	0,1
10:44:23	78.25	56,20	57,50	1,40	0,17	0,2	0,1
10:44:44	78,25	56 30	57,00	1,30	0,14	0,2	0,1
10:44:59	70,50	56,30	57,00	1,00	0,14	0,2	0,1
10.45.14	70,75	56,40	57,70	1,20	0,11	0,2	0,1
10.45.29	79,00	56,40	57,70	1,20	0,11	0,2	0,1
10:45:44	79,25	56,50	57,80	1,18	0,07	0,2	0,1
10:45:59	79,50	56,60	57,90	1,08	0,03	0,2	0,1
10:46:14	79,75	56,60	57,90	1,08	0,03	0,2	0,1
10:46:29	80,00	56,70	58,00	0,98	-0,01	0,2	0,1
10:46:44	80,25	56,70	58,00	0,98	-0,01	0,2	0,1
10:46:59	80,50	56,80	58,00	0,88	-0,05	0,2	0,1
10:47:14	80,75	56,80	58,10	0,88	-0,05	0,2	0,1
10:47:29	81,00	56,90	58,10	0,78	-0,11	0,2	0,1
10:47:44	81,25	56,90	58,10	0,78	-0,11	0,2	0,1
10:47:59	81,50	56,90	58,10	0,78	-0,11	0,2	0,1
10:48:14	81,75	56,90	58,10	0,78	-0,11	0,2	0,1
10:48:29	82,00	57,00	58,20	0,68	-0,17	0,2	0,1
10:48:44	82,25	57,00	58,10	0,68	-0,17	0,2	0,1
10:48:59	82,50	57,00	58,20	0,68	-0,17	0,2	0,1
10:49:14	82,75	57,10	58,30	0,58	-0,23	0,2	0,1
10:49:29	83,00	57,10	58,40	0,58	-0,23	0,2	0,1
10:49:44	83,25	57,10	58,40	0,58	-0,23	0,2	0,1
10:49:59	83,50	57,20	58,40	0,48	-0,32	0,2	0,1
10:50:14	83,75	57,20	58,40	0,48	-0,32	0,2	0,1

10:50:29	84,00	57,20	58,40	0,48	-0,32	0,2	0,1
10:50:44	84,25	57,30	58,30	0,38	-0,42	0,2	0,1
10:50:59	84,50	57,30	58,30	0,38	-0,42	0,2	0,1
10:51:14	84,75	57,30	58,30	0,38	-0,42	0,2	0,1
10:51:29	85,00	57,40	58,40	0,28	-0,55	0,2	0,1
10:51:44	85,25	57,40	58,30	0,28	-0,55	0,2	0,1
10:51:59	85,50	57,40	58,30	0,28	-0,55	0,2	0,1
10:52:14	85,75	57,50	58,40	0,18	-0,74	0,2	0,1
10:52:20	86,00	57,50	58,40	0,18	-0,74	0,2	0,1

a = tempo de aquisição dos dados 15 segundosb = Tm = temperatura da amostra de melc = T1 = temperatura do banho de aquecimentod = L(HMF) = taxa letal para o HMFe = L(DIAST) = taxa letal para a diastase



Figura 1. Ensaio 1. Levantamento térmico em função do tempo.



Figura 2. Ensaio 1. Log (T1-Tm) em função do tempo.



Figura 3. Ensaio 2. Gráfico da taxa letal para o HMF



Figura 4. Ensaio 2. Gráfico da taxa letal para a Diastase

Tempo	Tempo <sup>a</sup>	Tm <sup>b</sup>	T1 <sup>c</sup>	(T1-Tm)	log(T1-Tm)	L (HMF) <sup>d</sup>	L (DIAST)
(111.1111.55)	(11111)	(-0)	(-0)				
11:27:41	0.00	29.3	58.6	28.6	1.5	0.0	0.
11:27:56	0.25	32.5	58.6	25.4	1.4	0.0	0.
11:28:11	0.50	35.6	58.5	22.3	1.3	0.0	0.
11:28:26	0.75	39.3	58.6	18.6	1.3	0.1	0.
11:28:41	1.00	40.2	58.5	17.7	1.2	0.1	0.
11:28:56	1.25	41.1	58.5	16.8	1.2	0.1	0.
11:29:11	1.50	41.9	58.5	16.0	1.2	0.1	0.
11:29:26	1.75	42.0	58.5	15.9	1.2	0.1	0
11:29:41	2.00	43.9	58.4	14.0	1.1	0,1	0
11:30:26	2.25	45.9	58.4	12.0	1.1	0,1	0
11:30:41	2.50	47.1	58.4	10.8	1.0	0,1	0
11:30:56	2 75	47.9	58.3	10.0	1.0	0,1	0
11:31:11	3,00	48.4	58.3	9.5	1,0	0,1	0
11:31:26	3 25	48.9	58.2	9,0	1,0	0,1	0
11:31:41	3,50	49.3	58.2	8.6	0.9	0,1	0
11:31:56	3 75	49.6	58.2	8.3	0,0	0,1	0
11:32:11	4 00	50.0	58 1	79	0,0	0,1	0
11:32:26	4,00	50,0	58 1	7,5	0,0	0,1	0
11.32.20	4,20	50,2 50,4	58.0	7,7	0,5	0,1	0
11:32:56	4,00	50,4 50,5	58.0	7,0	0,0	0,1	0
11.32.30	5,00	50,5 50,5	58.0	7,4	0,5	0,1	0
11.33.26	5,00	50,5 50,6	57.9	7,4	0,5	0,1	0
11.33.41	5,20	50,0 50,6	57.9	7,1	0,5	0,1	0
11:34:26	5 75	50,0 50,7	57.8	7,1	0,0	0,1	0
11.34.41	6,00	50,7	57.8	7,2	0,0	0,1	0
11:34:56	6.25	50,7 50 6	57.8	7,2	0,5	0,1	0
11.35.11	6 50	50,0 50,7	57.8	7,1	0,5	0,1	0
11:35:26	6 75	50,7	57.8	7,4	0,5	0,1	0
11:35:41	7.00	50,7	57.8	7,1	0,5	0,1	0
11:35:56	7,00	50,7	57,0	7,2	0,5	0,1	0
11:36:11	7,20	50,9	57.7	7,1	0,0	0,1	0
11:36:26	7,30	50,9	57.8	7,0	0,0	0,1	0
11:36:41	8.00	51.0	57.8	69	0,0	0,1	0
11:36:56	8 25	51.1	57.7	6.8	0,8	0,1	0
11:37:11	8.50	51 1	57.7	6.8	0,0	0,1	0
11:37:26	8 75	51 1	57.7	6.8	0,8	0,1	0
11:37:41	9,00	51 4	57.8	65	0,0 0 8	0.1	0
11:38:26	9 25	51.5	57 7	6,0 6,4	0,0 0 8	0,1	0
11:38:41	9,50	51 7	57 7	6,4 6,2	0.8	0.1	0
11:38:56	9.75	51.6	57 7	6.3	0.8	0.1	0
11:39:11	10.00	52.0	57 7	5.9	0.8	0.1	0
11:39:26	10 25	52.0	57 7	5.9	0,0 0 8	0,1	0
11:39:41	10 50	52.2	57 7	5.7	0.8	0.2	0
11:39:56	10 75	52.3	57 7	5.6	0,8	0,2	0
11:40.11	11 00	52.4	57 7	5.5	0.7	0,2	0
11.40.26	11 25	52.5	57 7	5.4	0.7	0,2	0

**Tabela 2.** Ensaio 2. Levantamento da história térmica do mel a T=58ºC e 20rpm.

11.40.41	11 50	52 9	57 7	50	07	02	0.1
11:40:56	11 75	52,9	57.7	5,0	0,7	0,2	0,1
11:40:00	12.00	53.1	57.7	4.8	0.7	0.2	0,1
11:41:26	12,00	53.4	57.7	4.5	0.7	0,2	0,1
11:41:41	12,20	53 5	57.7	4 4	0,6	0.2	0,1
11:42:26	12,00	54 1	57.7	3.8	0,6	0.2	0,1
11:42:20	13.00	54 3	57.7	3.6	0,0	0,2	0,1
11.42.56	13.25	54 3	57.7	3.6	0,0	0,2	0,1
11:42:00	13 50	54 A	57.8	35	0,0	0,2	0,1
11:43:26	13 75	54 5	57.7	34	0,5	0,2	0,1
11.43.20	14.00	54,5 54,6	57.8	0, <del>1</del> 3 3	0,5	0,2	0,1
11:43:56	14,00	54.8	57.8	3.1	0,5	0,2	0,1
11.43.30	14,25	54,0	57.8	3.1	0,5	0,2	0,1
11:44.11	14,50	55.0	57.8	2.0	0,5	0,2	0,1
11.44.20	15,00	55,0	57.8	2,9	0,5	0,2	0,1
11:44.41	15,00	55,0	57.0	2,5	0,5	0,2	0,1
11:44.50	15,25	55,1	57.0	2,0	0,5	0,2	0,1
11:45:11	15,50	55,5	57,0	2,0	0,4	0,2	0,1
11:45:20	16,75	55,4	57,9	2,5	0,4	0,2	0,1
11:40:41	16,00	55,5	57,0 57.0	2,4	0,4	0,2	0,1
11.40.20	16,25	55,0	57,9	2,1	0,3	0,2	0,1
11:40:41	16,50	55,9	57,9	2,0	0,3	0,2	0,1
11.40.30	10,75	55,9	57,9	2,0	0,3	0,2	0,1
11.47.11	17,00	56,0	57,0 57.0	1,9	0,3	0,2	0,1
11.47.20	17,25	50,1	57,9 57.0	1,0	0,3	0,2	0,1
11.47.41	17,50	50,2 56,2	57,9 57.0	1,7	0,2	0,2	0,1
11.47.30	17,75	50,3	57,9 57.0	1,0	0,2	0,2	0,1
11,40,11	10,00	50,4 50 5	57,0 57.0	1,5	0,2	0,2	0,1
11.40.20	10,20	50,5 50 5	57,9 57.0	1,4	0,2	0,2	0,1
11:48:41	18,50	56,5 50 5	57,9	1,4	0,2	0,2	0,1
11:48:50	18,75	56,5	57,9	1,4	0,2	0,2	0,1
11:49:11	19,00	56,6	57,8 57.0	1,3	0,1	0,2	0,1
11.49.20	19,25	50,0	57,6	1,3	0,1	0,2	0,1
11:49:41	19,50	56,6	57,9	1,3	0,1	0,2	0,1
11:50:26	19,75	56,9	57,9	1,0	0,0	0,2	0,1
11:50:41	20,00	56,9	57,8	1,0	0,0	0,2	0,1
11:50:56	20,25	57,0	57,8	0,9	0,0	0,2	0,1
11:51:11	20,50	57,0	57,9	0,9	0,0	0,2	0,1
11:51:26	20,75	57,0	57,9	0,9	0,0	0,2	0,1
11:51:41	21,00	57,1	57,9	0,8	-0,1	0,2	0,1
11:51:56	21,25	57,2	57,9	0,7	-0,1	0,2	0,1
11:52:11	21,50	57,2	58,0	0,7	-0,1	0,2	0,1
11:52:26	21,75	57,3	58,U	0,6	-0,2	0,2	0,1
11:52:41	22,00	57,3	58,1	0,6	-0,2	0,2	0,1
11:52:56	22,25	57,4	58,1	0,5	-0,3	0,2	0,1
11:53:11	22,50	57,5	58,1	0,4	-0,4	0,2	0,1

11.53.1122,5057,5a = tempo de aquisição dos dados 15 segundos<math>b = Tm = temperatura da amostra de mel<math>c = T1 = temperatura do banho de aquecimento<math>d = L(HMF) = taxa letal para o HMFe = L(DIAST) = taxa letal para a diastase


Figura 5. Ensaio 2. Levantamento térmico em função do tempo.



Figura 6. Ensaio 2. Log (T1-Tm) em função do tempo.



Figura 7. Ensaio 2. Gráfico da taxa letal para o HMF



Figura 8. Ensaio 2. Gráfico da taxa letal para a Diastase

Te	empo	Tempo <sup>a</sup>	Tm⁵	T1 <sup>c</sup>	(T1-Tm)	log(T1-Tm)	L (HMF) <sup>d</sup>	L (DIAST) <sup>e</sup>
(hh:	mm:ss)	(min)	(ºC)	(ºC)				
	F 00 04	0.00	00.0	50.4	05.0			0.0
1	5:03:24	0,00	23,2	58,1	35,0	1,5	0,0	0,0
1	5:03:39	0,25	26,3	58,1	31,9	1,5	0,0	0,0
	5:03:54	0,50	35,3	57,9	22,9	1,4	0,0	0,0
1:	5:04:09	0,75	38,2	57,9	20,0	1,3	0,0	0,0
1:	5:04:24	1,00	41,2	57,9	17,0	1,2	0,1	0,0
1:	5:04:39	1,25	41,4	57,9	16,8	1,2	0,1	0,0
1:	5:04:54	1,50	43,1	57,9	15,1	1,2	0,1	0,0
1:	5:05:09	1,75	43,2	57,9	15,0	1,2	0,1	0,0
1:	5:05:24	2,00	43,8	58,1	14,4	1,2	0,1	0,0
1:	5:05:39	2,25	43,9	58,2	14,3	1,2	0,1	0,0
1:	5:05:54	2,50	43,9	58,2	14,3	1,2	0,1	0,0
1:	5:06:09	2,75	44,0	58,2	14,2	1,2	0,1	0,0
1:	5:06:24	3,00	44,1	58,2	14,2	1,2	0,1	0,0
1	5:06:39	3,25	44,5	58,2	14,1	1,1	0,1	0,0
1	5:06:54	3,50	44,8	58,1	13,7	1,1	0,1	0,0
1	5:07:09	3,75	45,2	58,1	13,0	1,1	0,1	0,0
1	5:07:24	4,00	46,1	58,2	12,1	1,1	0,1	0,0
1	5:07:39	4,25	47,0	58,3	11,2	1,0	0,1	0,0
1	5:07:54	4,50	47,6	58,4	10,6	1,0	0,1	0,0
1	5:08:09	4,75	48,0	58,3	10,2	1,0	0,1	0,0
1	5:08:24	5,00	48,6	58,2	9,6	1,0	0,1	0,0
1	5:08:39	5,25	48,9	58,3	9,3	1,0	0,1	0,0
1	5:08:54	5,50	49,1	58,3	9,1	1,0	0,1	0,0
1	5:09:09	5,75	49,3	58,2	8,9	0,9	0,1	0,0
1	5:09:24	6,00	49,5	58,3	8,7	0,9	0,1	0,0
1	5:09:39	6,25	49,7	58,4	8,5	0,9	0,1	0,0
1	5:09:54	6,50	49,7	58,3	8,5	0,9	0,1	0,0
1	5:10:09	6,75	50,0	58,3	8,2	0,9	0,1	0,0
1	5:10:24	7,00	50,0	58,3	8,2	0,9	0,1	0,0
1	5:10:39	7,25	50,2	58,3	8,0	0,9	0,1	0,0
1	5:10:54	7,50	50,8	58,3	7,4	0,9	0,1	0,0
1	5:11:09	7,75	51,1	58,3	7,1	0,9	0,1	0,0
1	5:11:24	8,00	51,2	58,3	7,0	0,8	0,1	0,0
1	5:11:39	8,25	51,4	58,3	6,8	0,8	0,1	0,0
1	5:11:54	8,50	51,9	58,3	6,3	0,8	0,1	0,1
1	5:12:09	8,75	52,6	58,4	5,6	0,7	0,2	0,1
1	5:12:24	9,00	52,3	58,2	5,9	0,8	0,2	0,1
1	5:12:39	9,25	52,5	58,4	5,7	0,8	0,2	0,1
1	5:12:54	9,50	52,8	58,3	5,4	0,7	0,2	0,1
1	5:13:09	9,75	53,1	58,2	5,1	0,7	0,2	0,1
1	5:13:24	10,00	53,1	58,3	5,1	0,7	0,2	0,1
1	5:13:39	10,25	53,1	58,3	5,1	0,7	0,2	0,1
1	5:13:54	10,50	53,6	58,3	4,6	0,7	0,2	0,1
1	5:14:09	10,75	53,8	58,3	4,4	0,6	0,2	0,1
1	5:14:24	11,00	53,5	58,4	4,7	0,7	0,2	0,1
1	5:14:39	11,25	54,1	58,3	4,1	0,6	0,2	0,1

**Tabela 3.** Ensaio 3. Levantamento da história térmica do mel a T=58ºC e 30rpm.

15:14:54	11,50	54,1	58,3	4,1	0,6	0,2	0,1
15:15:09	11,75	54,3	58,4	3,9	0,6	0,2	0,1
15:15:24	12,00	54,5	58,4	3,7	0,6	0,2	0,1
15:15:39	12,25	54,5	58,3	3,7	0,6	0,2	0,1
15:15:54	12,50	54,6	58,4	3,6	0,6	0,2	0,1
15:16:09	12,75	54,8	58,4	3,4	0,5	0,2	0,1
15:16:24	13,00	55,1	58,3	3,1	0,5	0,2	0,1
15:16:39	13,25	55,0	58,3	3,2	0,5	0,2	0,1
15:16:54	13,50	55,0	58,3	3,2	0,5	0,2	0,1
15:17:09	13,75	55,3	58,3	2,9	0,5	0,2	0,1
15:17:24	14,00	55,4	58,3	2,8	0,4	0,2	0,1
15:17:39	14,25	55,5	58,2	2,7	0,4	0,2	0,1
15:17:54	14,50	55,4	58,3	2,8	0,4	0,2	0,1
15:18:09	14,75	55,3	58,3	2,9	0,5	0,2	0,1
15:18:24	15,00	55,9	58,2	2,3	0,4	0,2	0,1
15:18:39	15,25	55,9	58,0	2,3	0,4	0,2	0,1
15:18:54	15,50	56,0	58,0	2,2	0,3	0,2	0,1
15:19:09	15,75	56,1	58,2	2,1	0,3	0,2	0,1
15:19:24	16,00	56,3	58,2	1,9	0,3	0,2	0,1
15:19:39	16,25	56,2	58,4	2,0	0,3	0,2	0,1
15:19:54	16,50	56,5	58,1	1,7	0,2	0,2	0,1
15:20:09	16,75	56,5	58,2	1,7	0,2	0,2	0,1
15:20:24	17,00	56,5	58,1	1,7	0,2	0,2	0,1
15:20:39	17,25	56,5	58,1	1,7	0,2	0,2	0,1
15:20:54	17,50	56,6	58,1	1,6	0,2	0,2	0,1
15:21:09	17,75	56,6	58,0	1,6	0,2	0,2	0,1
15:21:24	18,00	56,7	58,1	1,5	0,2	0,2	0,1
15:21:39	18,25	56,7	58,1	1,5	0,2	0,2	0,1
15:21:54	18,50	56,8	58,1	1,4	0,1	0,2	0,1
15:22:09	18,75	56,9	58,1	1,3	0,1	0,2	0,1
15:22:24	19,00	56,9	58,0	1,3	0,1	0,2	0,1
15:22:39	19,25	57,0	58,1	1,2	0,1	0,2	0,1
15:22:54	19,50	57,1	58,1	1,1	0,0	0,2	0,1
15:23:09	19,75	57,2	58,1	1,0	0,0	0,2	0,1
15:23:24	20,00	57,2	58,2	1,0	0,0	0,2	0,1
15:23:39	20,25	57,3	58,2	0,9	0,0	0,2	0,1
15:23:54	20,50	57,3	58,1	0,9	0,0	0,2	0,1
15:24:09	20,75	57,2	58,2	1,0	0,0	0,2	0,1
15:24:24	21,00	57,3	58,2	0,9	0,0	0,2	0,1
15:24:39	21,25	57,5	58,2	0,7	-0,2	0,2	0,1



Figura 9. Ensaio 3. Levantamento térmico em função do tempo.



Figura 10. Ensaio 3. Log (T1-Tm) em função do tempo.



Figura 11. Ensaio 3. Gráfico da taxa letal para o HMF



Figura 12. Ensaio 3. Gráfico da taxa letal para a Diastase

Tempo	Tempo <sup>a</sup>	Tm⁵	T1 <sup>c</sup>	(T1-Tm)	log(T1-Tm)	L (HMF) <sup>d</sup>	L (DIAST) <sup>e</sup>
(hh:mm:ss)	(min)	(ºC)	(ºC)				
14:21:35	0,00	23,7	58,3	34,7	1,5	0,0	0,0
14:21:50	0,25	26,9	58,4	31,5	1,5	0,0	0,0
14:22:05	0,50	42,1	58,5	16,3	1,2	0,1	0,0
14:22:20	0,75	56,5	58,4	1,9	0,3	0,2	0,1
14:22:35	1,00	56,8	58,3	1,6	0,2	0,2	0,1
14:22:50	1,25	57,2	58,4	1,2	0,1	0,2	0,1
14:23:05	1,50	57,4	58,5	1,0	0,0	0,2	0,1
14:23:20	1,75	57,9	58,5	0,5	-0,3	0,2	0,1

**Tabela 4.** Ensaio 4. Levantamento da história térmica do mel a T=58ºC e 40rpm.



Figura 13. Ensaio 4. Levantamento térmico em função do tempo.



Figura 14. Ensaio 4. Log (T1-Tm) em função do tempo.



Figura 15. Ensaio 4. Gráfico da taxa letal para o HMF



Figura 16. Ensaio 4. Gráfico da taxa letal para a Diastase

Tempo	Tempo <sup>a</sup>	Tm⁵	T1 <sup>c</sup>	(T1-Tm)	log(T1-Tm)	L (HMF) <sup>d</sup>	L (DIAST) <sup>e</sup>
(hh:mm:ss)	(min)	(°C)	(°C)				
15:22:16	0,00	22,60	74,70	52,64	1,72	0,0	0,0
15:22:31	0,25	27,20	74,70	48,04	1,68	0,0	0,0
15:22:46	0,50	31,90	74,70	43,34	1,64	0,0	0,0
15:23:01	0,75	35,60	74,80	39,64	1,60	0,0	0,0
15:23:16	1,00	38,30	75,00	36,94	1,57	0,0	0,0
15:23:31	1,25	40,50	75,00	34,74	1,54	0,1	0,0
15:23:46	1,50	42,20	75,00	33,04	1,52	0,1	0,0
15:24:01	1,75	43,70	75,20	31,54	1,50	0,1	0,0
15:24:16	2,00	45,00	75,20	30,24	1,48	0,1	0,0
15:25:01	2,25	49,00	75,30	26,24	1,42	0,1	0,0
15:25:16	2,50	50,80	75,30	24,44	1,39	0,1	0,0
15:25:31	2,75	52,60	75,30	22,64	1,35	0,2	0,1
15:25:46	3,00	54,50	75,30	20,74	1,32	0,2	0,1
15:26:01	3,25	56,20	75,20	19,04	1,28	0,2	0,1
15:26:16	3,50	57,40	75,30	17,84	1,25	0,2	0,1
15:26:31	3,75	59,20	75,30	16,04	1,21	0,3	0,1
15:26:46	4,00	60,50	75,20	14,74	1,17	0,3	0,2
15:27:01	4,25	61,60	75,20	13,64	1,13	0,3	0,2
15:27:16	4,50	62,20	75,20	13,04	1,12	0,3	0,2
15:27:31	4,75	62,90	75,20	12,34	1,09	0,4	0,2
15:27:46	5,00	63,40	75,10	11,84	1,07	0,4	0,2
15:28:01	5,25	64,00	75,00	11,24	1,05	0,4	0,2
15:28:16	5,50	64,50	75,00	10,74	1,03	0,4	0,3
15:29:01	5,75	65,60	74,90	9,64	0,98	0,5	0,3
15:29:16	6,00	65,70	74,90	9,54	0,98	0,5	0,3
15:29:31	6,25	65,90	75,00	9,34	0,97	0,5	0,3
15:29:46	6,50 6,75	66,20 66,50	75,00	9,04	0,96	0,5	0,3
15.30.01	0,75	66,50 66,70	75,00	0,74	0,94	0,5	0,3
15.30.10	7,00	67.00	75,20	0,04	0,93	0,5	0,3
15:30:31	7,25	67,00	75,20	0,24 8.04	0,92	0,5	0,4
15.30.40	7,50	67,20	75,40	7 74	0,91	0,5	0,4
15:31:16	8.00	67,50	75,30	7,74	0,03	0,5	0,4
15.31.10	8,00 8,25	68 10	75.80	7,54	0,85	0,5	0,4
15:31:46	8 50	68 40	75,00	6 84	0,84	0,0	0,4
15:32:01	0,50 8 75	68 50	75.80	6 74	0,04	0,0	0,4
15:32:16	9,00	68 70	75,00	6 54	0,82	0,0	0,4
15:33:01	9,25	69.20	75.70	6.04	0.78	0.6	0.5
15:33:16	9,50	69.30	75.70	5.94	0.77	0.6	0.5
15:33:31	9.75	69.40	75.70	5.84	0.77	0.6	0.5
15:33:46	10.00	69.50	75.70	5.74	0.76	0.6	0.5
15:34:01	10.25	69.50	75.60	5.74	0.76	0.6	0.5
15:34:16	10.50	69.60	75.60	5.64	0.75	0.6	0.5
15:34:31	10.75	69.80	75.60	5,44	0.74	0.6	0.5
15:34:46	11,00	69,80	75,50	5,44	0,74	0,6	0,5
15:35:01	11,25	69,90	75,50	5,34	0,73	0,7	0,5

**Tabela 5.** Ensaio 5. Levantamento da história térmica do ensaio estático a T=75ºC.

15:35:16	11,50	70,10	75,40	5,14	0,71	0,7	0,5
15:35:31	11,75	70,20	75,40	5,04	0,70	0,7	0,5
15:35:46	12,00	70,30	75,30	4,94	0,69	0,7	0,5
15:36:01	12,25	70,40	75,30	4,84	0,68	0,7	0,6
15:36:16	12,50	70,50	75,20	4,74	0,68	0,7	0,6
15:37:01	12,75	70,70	75,10	4,54	0,66	0,7	0,6
15:37:16	13,00	70,80	75,00	4,44	0,65	0,7	0,6
15:37:31	13,25	70,80	74,90	4,44	0,65	0,7	0,6
15:37:46	13,50	70,90	74,90	4,34	0,64	0,7	0,6
15:38:01	13,75	70,90	74,80	4,34	0,64	0,7	0,6
15:38:16	14,00	71,00	74,80	4,24	0,63	0,7	0,6
15:38:31	14,25	71,10	74,70	4,14	0,62	0,7	0,6
15:38:46	14,50	71,10	74,70	4,14	0,62	0,7	0,6
15:39:01	14,75	71,20	74,70	4,04	0,61	0,7	0,6
15:39:16	15,00	71,30	74,90	3,94	0,60	0,7	0,6
15:39:31	15,25	71,30	74,80	3,94	0,60	0,7	0,6
15:39:46	15,50	71,40	75,10	3,84	0,58	0,7	0,6
15:40:01	15,75	71,60	75,20	3,64	0,56	0,8	0,6
15:40:16	16,00	71,70	75,40	3,54	0,55	0,8	0,7
15:41:01	16,25	72,00	75,90	3,24	0,51	0,8	0,7
15:41:16	16,50	72,10	75,90	3,14	0,50	0,8	0,7
15:41:31	16,75	72,20	75,90	3,04	0,48	0,8	0,7
15:41:46	17,00	72,20	76,00	3,04	0,48	0,8	0,7
15:42:01	17,25	72,30	76,00	2,94	0,47	0,8	0,7
15:42:16	17,50	72,40	76,00	2,84	0,45	0,8	0,7
15:42:31	17,75	72,50	76,00	2,74	0,44	0,8	0,7
15:42:46	18,00	72,50	76,00	2,74	0,44	0,8	0,7
15:43:01	18,25	72,60	76,00	2,64	0,42	0,8	0,7
15:43:16	18,50	72,60	76,00	2,64	0,42	0,8	0,7
15:43:31	18,75	72,70	76,00	2,54	0,40	0,8	0,7
15:43:46	19,00	72,70	75,90	2,54	0,40	0,8	0,7
15:44:01	19,25	72,70	75,90	2,54	0,40	0,8	0,7
15:44:16	19,50	72,80	75,80	2,44	0,39	0,8	0,8
15:45:01	19,75	72,90	75,70	2,34	0,37	0,8	0,8
15:45:16	20,00	72,90	75,60	2,34	0,37	0,8	0,8
15:45:31	20,25	72,90	75,60	2,34	0,37	0,8	0,8
15:45:46	20,50	72,90	75,50	2,34	0,37	0,8	0,8
15:46:01	20,75	73,00	75,50	2,24	0,35	0,8	0,8
15:46:16	21,00	73,00	75,40	2,24	0,35	0,8	0,8
15:46:31	21,25	73,10	75,30	2,14	0,33	0,9	0,8
15:46:46	21,50	73,10	75,30	2,14	0,33	0,9	0,8
15:47:01	21,75	73,10	75,20	2,14	0,33	0,9	0,8
15:47:16	22,00	73,10	75,20	2,14	0,33	0,9	0,8
15:47:31	22,25	73,20	75,10	2,04	0,31	0,9	0,8
15:47:46	22,50	73,20	75,00	2,04	0,31	0,9	0,8
15:48:01	22,75	73,20	74,90	2,04	0,31	0,9	0,8
15:48:16	23,00	73,20	74,90	2,04	0,31	0,9	0,8
15:49:01	23,25	73,20	74,80	2,04	0,31	0,9	0,8
15:49:16	23,50	73,20	74,80	2,04	0,31	0,9	0,8
15:49:31	23,75	73,30	74,80	1,94	0,29	0,9	0.8
15:49:46	24,00	73,30	74,90	1,94	0,29	0,9	0,8

							-
15:50:01	24,25	73,40	75,00	1,84	0,26	0,9	0,8
15:50:16	24,50	73,40	75,00	1,84	0,26	0,9	0,8
15:50:31	24,75	73,40	75,00	1,84	0,26	0,9	0,8
15:50:46	25,00	73,50	75,00	1,74	0,24	0,9	0,8
15:51:01	25,25	73,50	75,10	1,74	0,24	0,9	0,8
15:51:16	25,50	73,50	75,10	1,74	0,24	0,9	0,8
15:51:31	25,75	73,60	75,10	1,64	0,21	0,9	0,8
15:51:46	26,00	73,60	75,10	1,64	0,21	0,9	0,8
15:52:01	26,25	73,60	75,00	1,64	0,21	0,9	0,8
15:52:16	26,50	73,70	75,00	1,54	0,19	0,9	0,8
15:53:01	26,75	73,80	75,00	1,44	0,16	0,9	0,9
15:53:16	27,00	73,80	75,10	1,44	0,16	0,9	0,9
15:53:31	27,25	73,80	75,10	1,44	0,16	0,9	0,9
15:53:46	27,50	73,80	75,10	1,44	0,16	0,9	0,9
15:54:01	27,75	73,80	75,10	1,44	0,16	0,9	0,9
15:54:16	28,00	73,80	75,00	1,44	0,16	0,9	0,9
15:54:31	28,25	73,80	75,00	1,44	0,16	0,9	0,9
15:54:46	28,50	73,90	75,10	1,34	0,13	0,9	0,9
15:55:01	28,75	73,90	75,10	1,34	0,13	0,9	0,9
15:55:16	29,00	73,90	75,10	1,34	0,13	0,9	0,9
15:55:31	29,25	73,90	75,10	1,34	0,13	0,9	0,9
15:55:46	29,50	74,00	75,20	1,24	0,09	0,9	0,9
15:56:01	29,75	74,00	75,20	1,24	0,09	0,9	0,9
15:56:16	30,00	74,00	75,20	1,24	0,09	0,9	0,9
15:57:01	30,25	74,10	75,20	1,14	0,06	0,9	0,9
15:57:16	30,50	74,10	75,20	1,14	0,06	0,9	0,9
15:57:31	30,75	74,10	75,20	1,14	0,06	0,9	0,9
15:57:46	31,00	74,10	75,20	1,14	0,06	0,9	0,9
15:58:01	31,25	74,10	75,20	1,14	0,06	0,9	0,9
15:58:16	31,50	74,10	75,20	1,14	0,06	0,9	0,9
15:58:31	31,75	74,20	75,20	1,04	0,02	0,9	0,9
15:58:46	32,00	74,20	75,20	1,04	0,02	0,9	0,9
15:59:01	32,25	74,20	75,20	1,04	0,02	0,9	0,9
15:59:16	32,50	74,20	75,20	1,04	0,02	0,9	0,9
15:59:31	32,75	74,20	75,20	1,04	0,02	0,9	0,9
15:59:46	33,00	74,20	75,20	1,04	0,02	0,9	0,9
16:00:01	33,25	74,20	75,20	1,04	0,02	0,9	0,9
16:00:16	33,50	74,20	75,30	1,04	0,02	0,9	0,9
16:01:01	33,75	74,30	75,20	0,94	-0,03	0,9	0,9
16:01:16	34,00	74,30	75,20	0,94	-0,03	0,9	0,9
16:01:31	34,25	74,30	75,20	0,94	-0,03	0,9	0,9
16:01:46	34,50	74,30	75,20	0,94	-0,03	0,9	0,9
16:02:01	34,75	74,30	75,20	0,94	-0,03	0,9	0,9
16:02:16	35,00	74,30	75,30	0,94	-0,03	0,9	0,9
16:02:31	35,25	74,30	75,20	0,94	-0,03	0,9	0,9
16:02:46	35,50	74,40	75,20	0,84	-0,08	1,0	0,9
16:03:01	35,75	74,40	75,30	0,84	-0,08	1,0	0,9
16:03:16	36,00	74,40	75,20	0,84	-0,08	1,0	0,9
16:03:31	36,25	74,40	75,20	0,84	-0,08	1,0	0,9
16:03:46	36,50	74,40	75,20	0,84	-0,08	1,0	0,9
16:04:01	36,75	74,40	75,10	0,84	-0,08	1,0	0,9

16:04:16	37,00	74,40	75,10	0,84	-0,08	1,0	0,9
16:05:01	37,25	74,40	75,00	0,84	-0,08	1,0	0,9
16:05:16	37,50	74,40	75,00	0,84	-0,08	1,0	0,9
16:05:31	37,75	74,40	74,90	0,84	-0,08	1,0	0,9
16:05:46	38,00	74,30	74,90	0,94	-0,03	0,9	0,9
16:06:01	38,25	74,30	74,90	0,94	-0,03	0,9	0,9
16:06:16	38,50	74,30	74,80	0,94	-0,03	0,9	0,9
16:06:31	38,75	74,30	74,90	0,94	-0,03	0,9	0,9
16:06:46	39,00	74,30	74,90	0,94	-0,03	0,9	0,9
16:07:01	39,25	74,30	74,90	0,94	-0,03	0,9	0,9
16:07:16	39,50	74,30	75,20	0,94	-0,03	0,9	0,9
16:07:31	39,75	74,30	75,20	0,94	-0,03	0,9	0,9
16:07:46	40,00	74,30	75,30	0,94	-0,03	0,9	0,9
16:08:01	40,25	74,40	75,20	0,84	-0,08	1,0	0,9
16:08:16	40,50	74,40	75,40	0,84	-0,08	1,0	0,9
16:09:01	40,75	74,40	75,40	0,84	-0,08	1,0	0,9
16:09:05	41,00	74,50	75,60	0,74	-0,13	1,0	0,9



Figura 17. Ensaio 5. Levantamento térmico em função do tempo.



Figura 18. Ensaio 5. Log (T1-Tm) em função do tempo.



Figura 19. Ensaio 5. Gráfico da taxa letal para o HMF



Figura 20. Ensaio 5. Gráfico da taxa letal para a Diastase

Tempo	Tempo <sup>a</sup>	Tm⁵	T1°	(T1-Tm)	log(T1-Tm)	L (HMF) <sup>d</sup>	L (DIAST) <sup>e</sup>
(hh:mm:ss)	(min)	( <sup>°</sup> C)	(°C)				
14:19:39	0,00	28,3	75,1	46,5	1,7	0,0	0,0
14:19:54	0,25	39,0	75,0	35,8	1,6	0,1	0,0
14:20:09	0,50	47,0	74,7	27,8	1,4	0,1	0,0
14:20:24	0,75	50,0	74,8	24,8	1,4	0,1	0,0
14:20:39	1,00	51,5	74,8	23,3	1,4	0,1	0,0
14:20:54	1,25	52,2	74,8	22,6	1,4	0,2	0,1
14:21:09	1,50	53,3	74,8	21,5	1,3	0,2	0,1
14:21:24	1,75	55,7	74,8	19,1	1,3	0,2	0,1
14:21:39	2,00	56,7	74,8	18,1	1,3	0,2	0,1
14:21:54	2,25	57,9	74,8	16,9	1,2	0,2	0,1
14:22:09	2,50	58,4	75,0	15,4	1,2	0,3	0,1
14:22:24	2,75	58,9	75,2	15,1	1,2	0,3	0,1
14:22:39	3,00	58,9	75,1	13,7	1,1	0,3	0,1
14:22:54	3,25	60,1	75,4	13,0	1,1	0,3	0,1
14:23:09	3,50	60,1	75,4	12,0	1,1	0,3	0,1
14:23:24	3,75	60,2	75,4	11,5	1,1	0,3	0,1
14:23:39	4,00	60,3	75,1	11,0	1,0	0,3	0,1
14:23:54	4,25	61,0	75,0	10,6	1,0	0,3	0,2
14:24:09	4,50	61,2	74,9	9,7	1,0	0,3	0,2
14:24:24	4,75	61,2	74,7	9,6	1,0	0,3	0,2
14:24:39	5,00	61,7	74,6	9,4	1,0	0,3	0,2
14:24:54	5,25	64,5	74,7	9,2	1,0	0,4	0,3
14:25:09	5,50	66,1	74,8	8,7	0,9	0,5	0,3
14:25:24	5,75	66,2	74,7	8,6	0,9	0,5	0,3
14:25:39	6,00	66,5	74,7	8,3	0,9	0,5	0,3
14:25:54	6,25	66,7	74,4	8,1	0,9	0,5	0,3
14:26:09	6,50	66,9	74,5	7,9	0,9	0,5	0,3
14:26:24	6,75	67,0	74,5	7,8	0,9	0,5	0,4
14:26:39	7,00	67,3	73,5	7,5	0,9	0,5	0,4
14:26:54	7,25	67,8	74,0	7,0	0,8	0,5	0,4
14:27:09	7,50	67,4	74,2	7,4	0,9	0,5	0,4
14:27:24	7,75	67,6	74,2	7,2	0,9	0,5	0,4
14:27:39	8.00	67.2	74,2	7.6	0,9	0,5	0,4
14:27:54	8.25	67,7	74,2	7,1	0,9	0,5	0,4
14:28:09	8.50	68.0	74,2	6.8	0,8	0,6	0,4
14:28:24	8.75	68.6	74.2	6.2	0.8	0.6	0.4
14:28:39	9.00	68.9	74.2	5.9	0.8	0.6	0.5
14:28:54	9.25	68.6	74,3	6,2	0,8	0,6	0,4
14:29:09	9.50	68.6	74.3	6.2	0.8	0.6	0.4
14:29:24	9.75	68.7	74.4	6.1	0.8	0.6	0.4
14:29:39	10.00	68.3	74,5	6.5	0.8	0.6	0.4
14:29:54	10.25	68.5	74,5	6.3	0.8	0.6	0.4
14:30:09	10.50	68.4	74.6	6.4	0.8	0.6	0.4
14:30:24	10.75	68.0	74.6	6.8	0.8	0.6	0.4
14:30:39	11.00	68.0	74.7	6.8	0.8	0.6	0.4
14:30:54	11.25	68.0	74.7	6.8	0.8	0.6	0.4

**Tabela 6.** Ensaio 6. Levantamento da história térmica a T=75ºC e 20 rpm.

14:31:09	11,50	68,0	74,8	6,8	0,8	0,6	0,4
14:31:24	11,75	67,9	74,9	6,9	0,8	0,6	0,4
14:31:39	12,00	68,1	74,8	6,7	0,8	0,6	0,4
14:31:54	12,25	68,7	74,6	6,1	0,8	0,6	0,4
14:32:09	12,50	69,4	74,8	5,4	0,7	0,6	0,5
14:32:24	12,75	69,3	74,9	5,5	0,7	0,6	0,5
14:32:39	13,00	69,4	75,1	5,4	0,7	0,6	0,5
14:32:54	13,25	69,5	75,0	5,3	0,7	0,6	0,5
14:33:09	13,50	70,4	75,0	4,4	0,6	0,7	0,6
14:33:24	13,75	70,5	75,0	4,3	0,6	0,7	0,6
14:33:39	14,00	70,6	75,0	4,2	0,6	0,7	0,6
14:33:54	14,25	70,6	74,8	4,2	0,6	0,7	0,6
14:34:09	14,50	70,7	74,4	4,1	0,6	0,7	0,6
14:34:24	14,75	70,8	74,5	4,0	0,6	0,7	0,6
14:34:39	15,00	71,0	74,9	3,8	0,6	0,7	0,6
14:34:54	15,25	71,2	75,0	3,6	0,6	0,7	0,6
14:35:09	15,50	71,3	75,0	3,5	0,5	0,7	0,6
14:35:24	15,75	71,6	75,1	3,2	0,5	0,8	0,6
14:35:39	16,00	71,7	75,1	3,1	0,5	0,8	0,7
14:35:54	16,25	71,8	75,1	3,0	0,5	0,8	0,7
14:36:09	16,50	72,0	75,1	2,8	0,5	0,8	0,7
14:36:24	16,75	72,2	75,1	2,6	0,4	0,8	0,7
14:36:39	17,00	72,3	75,7	2,5	0,4	0,8	0,7
14:36:54	17,25	72,5	75,4	2,3	0,4	0,8	0,7
14:37:09	17,50	72,6	75,2	2,2	0,4	0,8	0,7
14:37:24	17,75	72,7	75,2	2,1	0,3	0,8	0,7
14:37:39	18,00	72,9	75,2	1,9	0,3	0,8	0,8
14:37:54	18,25	73,0	75,1	1,8	0,3	0,8	0,8
14:38:09	18,50	73,1	75,2	1,7	0,2	0,9	0,8
14:38:24	18,75	73,2	75,2	1,6	0,2	0,9	0,8
14:38:39	19,00	73,4	75,1	1,4	0,2	0,9	0,8
14:38:54	19,25	73,5	75,1	1,3	0,1	0,9	0,8
14:39:09	19,50	73,6	75,1	1,2	0,1	0,9	0,8
14:39:24	19,75	73,6	75,1	1,2	0,1	0,9	0,8
14:39:39	20,00	73,8	75,0	1,0	0,0	0,9	0,9
14:39:54	20,25	73,8	75,2	1,0	0,0	0,9	0,9
14:40:09	20,50	73,9	75,5	0,9	0,0	0,9	0,9
14:40:24	20,75	73,9	75,2	0,9	0,0	0,9	0,9
14:40:39	21,00	74,2	75,0	0,6	-0,2	0,9	0,9
14:40:54	21,25	74,2	75,2	0,6	-0,2	0,9	0,9
14:41:09	21,50	74,2	75,2	0,6	-0,2	0,9	0,9
14:41:24	21,75	74,3	75,0	0,5	-0,3	0,9	0,9
14:41:39	22,00	74,4	75,2	0,4	-0,4	1,0	0,9
14:41:54	22,25	74,5	75,1	0.3	-0,5	1.0	0,9

 $\begin{array}{c} 14.41.54 \\ \hline 22,25 \\ \hline 74,5 \\ \hline a = tempo de aquisição dos dados 15 segundos \\ b = Tm = temperatura da amostra de mel \\ c = T1 = temperatura do banho de aquecimento \\ d = L(HMF) = taxa letal para o HMF \\ e = L(DIAST) = taxa letal para a diastase \\ \end{array}$ 



Figura 21. Ensaio 6. Levantamento térmico em função do tempo.



Figura 22. Ensaio 6. Log (T1-Tm) em função do tempo.



Figura 23. Ensaio 6. Gráfico da taxa letal para o HMF



Figura 24. Ensaio 6. Gráfico da taxa letal para a Diastase

Tempo	Tempo <sup>a</sup>	Tmb	T1°	(T1-Tm)	log(T1-Tm)	L (HMF) <sup>d</sup> L	(DIAST) <sup>e</sup>
(hh:mm:ss)	(min)	( <sup>°</sup> C)	( <sup>°</sup> C)				
11.55.00	0.00	01.0	70.0	40.0	1.0	0.0	0.0
11:55:26	0,00	31,3	76,0	43,9	1,6	0,0	0,0
11:55:41	0,25	39,4	75,9	35,8	1,6	0,1	0,0
11:55:56	0,50	49,1	75,5	20,1	1,4	0,1	0,0
11.50.11	0,75	51,0	75,0 75,5	23,0	1,4	0,1	0,0
11:56:26	1,00	53,1	75,5	22,1	1,3	0,2	0,1
11.30.41	1,20	53,1	75,0	22,1	1,3	0,2	0,1
11.50.50	1,50	54,7 56,9	75,0	20,5	1,3	0,2	0,1
11.57.11	1,75	50,0	75,4	10,4	1,3	0,2	0,1
11.57.20	2,00	50,2 01.0	75,2	17,0	1,2	0,2	0,1
11.50.11	2,20	61,6	74,9	10.0	1,1	0,3	0,2
11.50.20	2,50	62,4	74,9	12,0	1,1	0,4	0,2
11.30.41	2,75	63,0 62 E	74,0	12,2	1,1	0,4	0,2
11.50.50	3,00	64.0	74,0	11,7	1,1	0,4	0,2
11:59:11	3,25	64,2 64 E	74,9	10.7	1,0	0,4	0,2
11:59:26	3,50	64,5 CF 0	74,9	10,7	1,0	0,4	0,3
11:59:41	3,75	65,U	75,0	10,2	1,0	0,4	0,3
11:59:56	4,00	65,4 CE C	75,1	9,8	1,0	0,5	0,3
12:00:11	4,25	65,6	74,9	9,6	1,0	0,5	0,3
12:00:26	4,50	65,9	74,0	9,3	1,0	0,5	0,3
12:00:41	4,75	66,3	74,9	8,9	0,9	0,5	0,3
12:00:56	5,00	66,8	75,0	8,4	0,9	0,5	0,3
12:01:11	5,25 5,50	66,9	74,9	8,3	0,9	0,5	0,3
12:01:26	5,50 5,75	67,0	74,9	8,2	0,9	0,5	0,4
12:02:11	5,75	67,9	75,0	7,3	0,9	0,6	0,4
12.02.20	6,00	00,2 69.1	75,2	7,0	0,0	0,6	0,4
12.02.41	6,20	00,1	75,2	7,1	0,9	0,6	0,4
12.02.00	6,50 6,75	00,4 69.4	75,3	0,0	0,8	0,6	0,4
12.03.11	0,75	00,4 69 5	75,2	0,0	0,0	0,6	0,4
12.03.20	7,00	68.5	75,2	67	0,0	0,0	0,4
12.03.41	7,25	68.0	75,1	0,7	0,0	0,6	0,4
12:03:50	7,50	60 1	75,2	0,5	0,0	0,0	0,5
12:04:11	8.00	68.8	75,5	0,1	0,8	0,0	0,0
12:04:20	8.25	60,0 60,0	75,2	6.2	0,0	0,0	0,4
12:04:41	8.50	69,0	75,2 75 A	6.2	0,0	0,0	0,5
12:04:50	8 75	68.6	75,4	6.6	0,0	0,0	0,0
12:05:26	9,00	68.7	75.4	0,0 6 5	0,0	0,0	0,4
12:06:11	9.25	68.9	75.3	6,3	0,0	0,0	0,4
12:06:26	9,20	69.2	75,3	6,0	0,0	0,0	0,0
12:06:20	9,55	69.Z	75.4	5,5	0,0	0,0	0,0
12:06:56	10 00	697	75.4	5,5	0.7	0,0	0,5
12:07:11	10 25	69.9	75.3	5.3	0.7	0.7	0.5
12:07:26	10.50	69.8	75 0	5.4	0.7	0.6	0.5
12:07:41	10.75	70.1	75.1	5.1	0.7	0.7	0.5
12:07:56	11.00	70.3	75.2	4.9	0.7	0.7	0.5
12:08:11	11.25	70.7	75.2	4.5	0.7	0.7	0.6
	,=•	,.	,_	.,0	0,7	•,.	0,0

**Tabela 7.** Ensaio 7. Levantamento da história térmica a T=75ºC e 30 rpm.

12:08:26	11,50	70,7	75,3	4,5	0,7	0,7	0,6
12:08:41	11,75	71,0	75,3	4,2	0,6	0,7	0,6
12:08:56	12,00	71,2	75,3	4,0	0,6	0,7	0,6
12:09:11	12,25	71,4	75,2	3,8	0,6	0,7	0,6
12:09:26	12,50	71,6	75,3	3,6	0,6	0,8	0,6
12:10:11	12,75	72,0	75,3	3,2	0,5	0,8	0,7
12:10:26	13,00	71,9	75,1	3,3	0,5	0,8	0,7
12:10:41	13,25	72,0	75,2	3,2	0,5	0,8	0,7
12:10:56	13,50	72,7	74,9	2,5	0,4	0,8	0,7
12:11:11	13,75	72,9	75,2	2,3	0,4	0,8	0,8
12:11:26	14,00	73,0	75,2	2,2	0,3	0,8	0,8
12:11:41	14,25	72,7	75,3	2,5	0,4	0,8	0,7
12:11:56	14,50	73,1	75,2	2,1	0,3	0,9	0,8
12:12:11	14,75	73,2	75,1	2,0	0,3	0,9	0,8
12:12:26	15,00	73,5	75,1	1,7	0,2	0,9	0,8
12:12:41	15,25	73,7	75,2	1,5	0,2	0,9	0,8
12:12:56	15,50	73,6	75,2	1,6	0,2	0,9	0,8
12:13:11	15,75	73,6	75,1	1,6	0,2	0,9	0,8
12:13:26	16,00	73,8	75,0	1,4	0,1	0,9	0,9
12:14:11	16,25	74,0	75,1	1,2	0,1	0,9	0,9
12:14:26	16,50	74,1	75,3	1,1	0,0	0,9	0,9
12:14:41	16,75	74,1	75,2	1,1	0,0	0,9	0,9
12:14:56	17,00	74,2	75,0	1,0	0,0	0,9	0,9
12:15:11	17,25	74,2	75,2	1,0	0,0	0,9	0,9
12:15:26	17,50	74,3	75,0	0,9	-0,1	0,9	0,9
12:15:41	17,75	74,2	75,2	1,0	0,0	0,9	0,9
12:15:56	18,00	74,4	75,0	0,8	-0,1	1,0	0,9
12:16:11	18,25	74,3	75,0	0,9	-0,1	0,9	0,9
12:16:26	18,50	74,5	75,0	0,7	-0,2	1,0	0,9



Figura 24. Ensaio 7. Levantamento térmico em função do tempo.



Figura 25. Ensaio 7. Log (T1-Tm) em função do tempo.



Figura 26. Ensaio 7. Gráfico da taxa letal para o HMF



Figura 27. Ensaio 7. Gráfico da taxa letal para a Diastase

Tempo	Tempo <sup>a</sup>	Tm⁵	T1 <sup>c</sup>	(T1-Tm)	log(T1-Tm)	L (HMF) <sup>d</sup>	L (DIAST) <sup>e</sup>
(hh:mm:ss)	(min)	( <sup>°</sup> C)	(°C)				
	• •	· ·	· ·				
10:44:20	0,00	25,2	76,5	49,8	1,7	0,0	0,0
10:44:35	0,25	27,3	76,5	47,7	1,7	0,0	0,0
10:44:50	0,50	31,8	76,4	43,2	1,6	0,0	0,0
10:45:05	0,75	70,1	76,0	4,9	0,7	0,7	0,5
10:45:20	1,00	73,0	75,9	2,0	0,3	0,8	0,8
10:45:35	1,25	73,6	75,8	1,4	0,2	0,9	0,8
10:45:50	1,50	73,7	75,6	1,3	0,1	0,9	0,8
10:46:05	1,75	73,8	75,5	1,2	0,1	0,9	0,9
10:46:20	2,00	73,8	75,4	1,2	0,1	0,9	0,9
10:46:35	2,25	73,8	75,3	1,2	0,1	0,9	0,9
10:46:50	2,50	73,8	75,1	1,2	0,1	0,9	0,9
10:47:05	2,75	73,8	75,1	1,2	0,1	0,9	0,9
10:47:20	3,00	73,8	75,0	1,2	0,1	0,9	0,9
10:47:35	3,25	73,8	74,9	1,2	0,1	0,9	0,9
10:47:50	3,50	73,9	74,8	1,1	0,1	0,9	0,9
10:48:05	3,75	73,8	74,7	1,2	0,1	0,9	0,9
10:48:20	4,00	73,7	74,5	1,3	0,1	0,9	0,8
10:48:35	4,25	73,6	74,4	1,4	0,2	0,9	0,8
10:48:50	4,50	73,5	74,4	1,5	0,2	0,9	0,8
10:49:05	4,75	73,3	74,2	1,7	0,2	0,9	0,8
10:49:20	5,00	73,5	74,1	1,5	0,2	0,9	0,8
10:49:35	5,25	73,3	74,1	1,7	0,2	0,9	0,8
10:49:50	5,50	73,4	74,1	1,6	0,2	0,9	0,8
10:50:05	5,75	73,6	74,2	1,4	0,2	0,9	0,8
10:50:20	6,00	73,8	74,4	1,2	0,1	0,9	0,9
10:50:35	6,25	74,0	74,4	1,0	0,0	0,9	0,9
10:50:50	6,50	74,2	74,6	0,8	-0,1	0,9	0,9
10:51:05	6,75	74,3	74,8	0,7	-0,1	0,9	0,9
10:51:20	7.00	74.5	75.0	0.5	-0.3	1.0	0.9

**Tabela 8.** Ensaio 8. Levantamento da história térmica a T=75ºC e 40 rpm.



Figura 28. Ensaio 8. Levantamento térmico em função do tempo.



Figura 29. Ensaio 8. Log (T1-Tm) em função do tempo.



Figura 30. Ensaio 8. Gráfico da taxa letal para o HMF



Figura 31. Ensaio 8. Gráfico da taxa letal para a Diastase

Tempo	Tempo <sup>a</sup>	Tm⁵	T1 <sup>c</sup>	(T1-Tm)	log(T1-Tm)	L (HMF) <sup>d</sup>	L (DIAST) <sup>e</sup>
(hh:mm:ss)	(min)	(°C)	(°C)				
10,17,07	0.00	05.00	05.00	70.20	1 05	0.0	0.0
10:17:07	0,00	25,20	95,00	70,30	1,85	0,0	0,0
10.17.22	0,25	27,30	95,00	62 20	1,03	0,0	0,0
10.17.57	0,50	33,30 26 70	94,00	59 90	1,75	0,0	0,0
10.17.52	1.00	20,70	94,70	57,00	1,77	0,0	0,0
10.10.07	1,00	30,20	94,70	55,80	1,70	0,0	0,0
10.10.22	1,25	<i>41</i> 00	94,00	54 50	1,75	0,1	0,0
10:18:52	1,50	41,00 /3 10	93,00 97 90	52 10	1,74	0,1	0,0
10:10:02	2 00	45 60	95 10	49 90	1,72	0,1	0,0
10:10:07	2,00	49,00	95 10	46 50	1,70	0,1	0,0
10:19:37	2,20	52 90	95.00	42 60	1,07	0,1	0,0
10:19:52	2,00	56,00	95 10	39.50	1,00	0,2	0,1
10:20:07	3.00	59.60	95 10	35,90	1,00	0.3	0,1
10:20:22	3 25	62,50	95.30	33.00	1,50	0,0	0.2
10:20:37	3 50	64 80	95 20	30 70	1 49	0.4	0.3
10:20:52	3 75	66,90	95.00	28 60	1 46	0,1	0.3
10:21:07	4 00	68 60	95,00	26,00	1 43	0,6	0.4
10:21:22	4,25	70.30	95.20	25.20	1,40	0.7	0.5
10:21:37	4.50	72.10	95.40	23.40	1.37	0.8	0.7
10:21:52	4.75	73.30	95.40	22.20	1.35	0.9	0.8
10:22:07	5.00	74.50	95.50	21.00	1.32	1.0	0.9
10:22:22	5,25	76,00	95,40	19,50	1,29	1,1	1,1
10:22:37	5,50	76,80	95,30	18,70	1,27	1,2	1,3
10:22:52	5,75	77,80	95,40	17,70	1,25	1,3	1,4
10:23:07	6,00	78,60	95,60	16,90	1,23	1,3	1,6
10:23:22	6,25	79,40	95,40	16,10	1,21	1,4	1,8
10:23:37	6,50	80,00	95,30	15,50	1,19	1,5	1,9
10:23:52	6,75	80,70	95,60	14,80	1,17	1,6	2,1
10:24:07	7,00	81,30	95,50	14,20	1,15	1,7	2,3
10:24:22	7,25	81,50	95,70	14,00	1,15	1,7	2,3
10:24:37	7,50	82,00	95,50	13,50	1,13	1,8	2,5
10:24:52	7,75	82,40	95,50	13,10	1,12	1,8	2,6
10:25:07	8,00	83,20	95,20	12,30	1,09	2,0	2,9
10:25:22	8,25	83,60	95,50	11,90	1,08	2,0	3,0
10:25:37	8,50	84,20	95,80	11,30	1,05	2,1	3,3
10:25:52	8,75	84,60	95,50	10,90	1,04	2,2	3,5
10:26:07	9,00	85,00	95,50	10,50	1,02	2,3	3,7
10:26:22	9,25	85,20	95,40	10,30	1,01	2,3	3,8
10:26:37	9,50	85,40	95,50	10,10	1,00	2,4	3,9
10:26:52	9,75	85,80	95,70	9,70	0,99	2,5	4,1
10:27:07	10,00	86,20	95,70	9,30	0,97	2,5	4,3
10:27:22	10,25	86,60	95,80	8,90	0,95	2,6	4,5
10:27:37	10,50	86,90	95,70	8,60	0,93	2,7	4,7
10:27:52	10,75	87,20	95,70	8,30	0,92	2,8	4,9
10:28:07	11,00	87,40	95,70	8,10	0,91	2,8	5,0
10:28:22	11,25	87,70	95,70	7,80	0,89	2,9	5,2

Tabela 9. Ensaio 9. Levantamento	da história térmica do	ensaio estático a T=95ºC.
----------------------------------	------------------------	---------------------------

10.28.37	11 50	87 90	95 60	7 60	0.88	29	53
10:20:07	11,50	88.20	05,00	7,00	0,00	2,0	5,5
10.20.02	10.00	00,20	95,70	7,30	0,00	3,0	5,5
10.29.07	12,00	00,00	95,70	7,00	0,65	3,1	5,0
10:29:22	12,25	88,80	95,80	6,70	0,83	3,1	6,0
10:29:37	12,50	89,00	95,60	6,50	0,81	3,2	6,1
10:29:52	12,75	89,20	95,70	6,30	0,80	3,3	6,3
10:30:07	13,00	89,50	95,80	6,00	0,78	3,3	6,6
10:30:22	13,25	89,70	95,80	5,80	0,76	3,4	6,7
10:30:37	13,50	89,90	95,80	5,60	0,75	3,4	6,9
10:30:52	13,75	90,00	95,80	5,50	0,74	3,5	7,0
10:31:07	14,00	90,20	95,80	5,30	0,72	3,5	7,2
10:31:22	14,25	90,30	95,70	5,20	0,72	3,6	7,3
10:31:37	14,50	90,50	95,70	5,00	0,70	3,6	7,5
10:31:52	14.75	90,70	95.80	4.80	0.68	3.7	7.7
10:32:07	15.00	90.80	95.80	4.70	0.67	3.7	7.8
10:32:22	15,25	90,90	95,70	4 60	0,66	3.7	79
10:32:37	15 50	91,00	95 70	4 50	0,65	3.8	8.0
10:32:52	15,50	91,00	95.80	4,00	0,00	3.8	8.2
10:32:02	16,75	91,20	95,00	4,00	0,00	3 G	83
10.33.07	16.25	91,00	95,60	4,20	0,02	3.0	0,0 8.4
10.33.22	16,25	91,40	95,00 05 70	2,00	0,01	3,9	0,4
10.33.37	16,50	91,00	95,70	3,90	0,59	4,0	0,0
10.33.32	10,75	91,70	95,90	3,00	0,56	4,0	0,7
10:34:07	17,00	91,80	95,70	3,70	0,57	4,0	8,8
10:34:22	17,25	91,90	95,70	3,60	0,56	4,1	8,9
10:34:37	17,50	92,00	95,60	3,50	0,54	4,1	9,1
10:34:52	17,75	92,10	95,90	3,40	0,53	4,1	9,2
10:35:07	18,00	92,20	95,90	3,30	0,52	4,2	9,3
10:35:22	18,25	92,30	95,80	3,20	0,51	4,2	9,4
10:35:37	18,50	92,40	95,80	3,10	0,49	4,2	9,5
10:35:52	18,75	92,50	95,80	3,00	0,48	4,3	9,7
10:36:07	19,00	92,60	95,70	2,90	0,46	4,3	9,8
10:36:22	19,25	92,70	95,70	2,80	0,45	4,3	9,9
10:36:37	19,50	92,80	95,80	2,70	0,43	4,4	10,1
10:36:52	19,75	92,90	95,90	2,60	0,42	4,4	10,2
10:37:07	20,00	93,00	95,80	2,50	0,40	4,5	10,3
10:37:22	20,25	93,10	95,70	2,40	0,38	4,5	10,5
10:37:37	20,50	93,10	95,80	2,40	0,38	4,5	10,5
10:37:52	20,75	93,10	95,80	2,40	0,38	4,5	10,5
10:38:07	21,00	93,30	95,80	2,20	0,34	4,6	10,7
10:38:22	21,25	93,30	95,70	2,20	0,34	4,6	10,7
10:38:37	21,50	93,40	95,80	2,10	0,32	4,6	10,9
10:38:52	21,75	93,40	95,80	2,10	0,32	4,6	10,9
10:39:07	22,00	93,40	95,70	2,10	0,32	4,6	10,9
10:39:22	22.25	93,50	95,60	2.00	0.30	4.6	11.0
10:39:37	22.50	93.50	95.60	2.00	0.30	4.6	11.0
10:39:52	22.75	93,60	95.60	1,90	0.28	4.7	11.2
10:40:07	23.00	93.70	95.70	1.80	0.26	4.7	11.3
10:40:22	23 25	93 70	95 70	1 80	0.26	4 7	11.3
10.40.37	23 50	93.80	95.80	1 70	0.23	4.8	11 4
10.40.52	23 75	93.80	95.60	1 70	0.23	4.8	11 4
10:41.07	24 00	93.90	95 70	1 60	0.20	4 8	11.6
	_ ,,00	55,55		.,00	0,-0	.,0	, .

10:41:22	24,25	93,90	95,60	1,60	0,20	4,8	11,6
10:41:37	24,50	94,00	95,70	1,50	0,18	4,8	11,7
10:41:52	24,75	94,00	95,60	1,50	0,18	4,8	11,7
10:42:07	25,00	94,00	95,40	1,50	0,18	4,8	11,7
10:42:22	25,25	94,00	95,60	1,50	0,18	4,8	11,7
10:42:37	25,50	94,00	95,40	1,50	0,18	4,8	11,7
10:42:52	25,75	94,00	95,50	1,50	0,18	4,8	11,7
10:43:07	26,00	94,00	95,50	1,50	0,18	4,8	11,7
10:43:22	26,25	94,10	95,30	1,40	0,15	4,9	11,9
10:43:37	26,50	94,10	95,40	1,40	0,15	4,9	11,9
10:43:52	26,75	94,10	95,20	1,40	0,15	4,9	11,9
10:44:07	27,00	94,10	95,30	1,40	0,15	4,9	11,9
10:44:22	27,25	94,10	95,50	1,40	0,15	4,9	11,9
10:44:37	27,50	94,10	95,00	1,40	0,15	4,9	11,9
10:44:52	27,75	94,10	95,20	1,40	0,15	4,9	11,9
10:45:07	28,00	94,10	95,40	1,40	0,15	4,9	11,9
10:45:22	28,25	94,10	95,30	1,40	0,15	4,9	11,9
10:45:37	28,50	94,10	95,50	1,40	0,15	4,9	11,9
10:45:52	28,75	94,20	95,30	1,30	0,11	4,9	12,1
10:46:07	29,00	94,20	95,50	1,30	0,11	4,9	12,1
10:46:22	29,25	94,20	95,30	1,30	0,11	4,9	12,1
10:46:37	29,50	94,20	95,40	1,30	0,11	4,9	12,1
10:46:52	29,75	94,30	95,50	1,20	0,08	5,0	12,2
10:47:07	30,00	94,30	95,50	1,20	0,08	5,0	12,2
10:47:22	30,25	94,30	95,50	1,20	0,08	5,0	12,2
10:47:37	30,50	94,30	95,40	1,20	0,08	5,0	12,2
10:47:52	30,75	94,30	95,40	1,20	0,08	5,0	12,2
10:48:07	31,00	94,30	95,30	1,20	0,08	5,0	12,2
10:48:22	31,25	94,40	95,20	1,10	0,04	5,0	12,4
10:48:37	31,50	94,40	95,30	1,10	0,04	5,0	12,4
10:48:52	31,75	94,40	95,20	1,10	0,04	5,0	12,4
10:49:07	32,00	94,40	95,10	1,10	0,04	5,0	12,4
10:49:22	32,25	94,50	95.00	1,00	0.00	5.0	12,5



Figura 32. Ensaio 9. Levantamento térmico em função do tempo.



Figura 33. Ensaio 9. Log (T1-Tm) em função do tempo.



Figura 34. Ensaio 9. Gráfico da taxa letal para o HMF



Figura 35. Ensaio 9. Gráfico da taxa letal para a Diastase

Tempo	Tempo <sup>a</sup>	Tm⁵	T1 <sup>c</sup>	(T1-Tm)	log(T1-Tm)	L (HMF) <sup>d</sup>	L (DIAST) <sup>e</sup>
(hh:mm:ss)	(min)	(°C)	(°C)				
15:12:11	0,00	23,9	93,6	70,6	1,8	0,0	0,0
15:12:26	0,25	28,5	93,5	66,0	1,8	0,0	0,0
15:12:41	0,50	27,8	93,4	66,7	1,8	0,0	0,0
15:12:56	0,75	35,5	93,2	59,0	1,8	0,0	0,0
15:13:11	1,00	43,5	93,4	51,0	1,7	0,1	0,0
15:13:26	1,25	48,8	93,5	45,7	1,7	0,1	0,0
15:13:41	1,50	51,8	93,5	42,7	1,6	0,1	0,0
15:13:56	1,75	56,1	93,4	38,4	1,6	0,2	0,1
15:14:11	2,00	60,1	93,5	34,4	1,5	0,3	0,1
15:14:26	2,25	62,1	93,7	32,4	1,5	0,3	0,2
15:14:41	2,50	64,5	93,5	30,0	1,5	0,4	0,3
15:14:56	2,75	69,5	93,5	25,0	1,4	0,6	0,5
15:15:11	3,00	71,7	93,6	22,8	1,4	0,8	0,7
15:15:26	3,25	75,7	93,6	18,8	1,3	1,1	1,1
15:15:41	3,50	76,0	93,6	18,5	1,3	1,1	1,1
15:15:56	3,75	76,2	93,6	18,3	1,3	1,1	1,2
15:16:11	4,00	76,3	93,6	18,2	1,3	1,1	1,2
15:16:26	4,25	76,8	93,3	17,7	1,2	1,2	1,3
15:16:41	4,50	77,2	93,5	17,3	1,2	1,2	1,3
15:16:56	4,75	77,8	93,2	16,7	1,2	1,3	1,4
15:17:11	5,00	78,4	93,4	16,1	1,2	1,3	1,6
15:17:26	5,25	79,3	93,8	15,2	1,2	1,4	1,7
15:17:41	5,50	80,1	93,4	14,4	1,2	1,5	1,9
15:17:56	5,75	80,0	93,4	14,5	1,2	1,5	1,9
15:18:11	6,00	81,6	94,1	12,9	1,1	1,7	2,4
15:18:26	6,25	81,3	93,8	13,2	1,1	1,7	2,3
15:18:41	6,50	82,2	93,8	12,3	1,1	1,8	2,5
15:18:56	6,75	82,5	93,2	12,0	1,1	1,9	2,6
15:19:11	7,00	82,8	93,4	11,7	1,1	1,9	2,7
15:19:26	7,25	83,0	94,0	11,5	1,1	1,9	2,8
15:19:41	7,50	83,1	93,3	11,4	1,1	2,0	2,9
15:19:56	7,75	83,3	93,4	11,2	1,0	2,0	2,9
15:20:11	8,00	83,2	93,5	11,3	1,1	2,0	2,9
15:20:26	8,25	84,0	94,1	10,5	1,0	2,1	3,2
15:20:41	8,50	84,2	93,7	10,3	1,0	2,1	3,3
15:20:56	8,75	84,9	94,2	9,6	1,0	2,3	3,6
15:21:11	9,00	85,6	94,2	8,9	0,9	2,4	4,0
15:21:26	9,25	86,0	94,3	8,5	0,9	2,5	4,2
15:21:41	9,50	86,1	94,6	8,4	0,9	2,5	4,2
15:21:56	9,75	86,6	94,5	7,9	0,9	2,6	4,5
15:22:11	10,00	86,5	94,6	8,0	0,9	2,6	4,4
15:22:26	10,25	87,2	94,3	7,3	0,9	2,8	4,9
15:22:41	10,50	87,3	94,8	7,2	0,9	2,8	4,9
15:22:56	10,75	88,4	94,9	6,1	0,8	3,0	5,7
15:23:11	11,00	88,1	94,7	6,4	0,8	3,0	5,5
15:23:26	11,25	88,1	94,8	6,4	0,8	3,0	5,5

**Tabela 10.** Ensaio 10. Levantamento da história térmica a T=95ºC e 20 rpm.

15:23:41	11,50	88,1	94,9	6,4	0,8	3,0	5,5
15:23:56	11,75	88,5	94,6	6,0	0,8	3,1	5,8
15:24:11	12,00	88,8	94,9	5,7	0,8	3,1	6,0
15:24:26	12,25	89,6	94,7	4,9	0,7	3,4	6,6
15:24:41	12,50	89,4	94,6	5,1	0,7	3,3	6,5
15:24:56	12,75	89,3	94,7	5,2	0,7	3,3	6,4
15:25:11	13,00	89,3	95,0	5,2	0,7	3,3	6,4
15:25:26	13,25	89,6	95,0	4,9	0,7	3,4	6,6
15:25:41	13,50	89,9	95,0	4,6	0,7	3,4	6,9
15:25:56	13,75	90,0	95,2	4,5	0,6	3.5	7,0
15:26:11	14.00	90.1	95.2	4.4	0.6	3.5	7.1
15:26:26	14.25	90.4	95.2	4.1	0.6	3.6	7.4
15:26:41	14 50	91.1	95.0	3.4	0.5	3.8	81
15:26:56	14 75	91.3	95.0	3.2	0,5	3.9	8.3
15.27.11	15.00	91.0	95.3	3.5	0,5	3.8	8.0
15.27.11	15,00	Q1 1	95,0 95 /	3.4	0,5	0,0 3 8	8 1
15.27.20	15,25	01 /	95,4	3.1	0,5	30	0,1 8.4
15.27.41	15,50	91,4	95,5	3,1	0,5	0,9 4 1	0,4
15.27.30	10,75	92,0	95,0	2,5	0,4	4,1	9,1
15.20.11	16,00	91,5	95,2 05.0	3,0	0,5	3,9	0,0
15:28:26	16,25	92,1	95,0	2,4	0,4	4,1	9,2
15:28:41	16,50	92,3	95,1	2,2	0,3	4,2	9,4
15:28:56	16,75	92,5	94,9	2,0	0,3	4,3	9,7
15:29:11	17,00	92,4	95,3	2,1	0,3	4,2	9,5
15:29:26	17,25	92,6	95,5	1,9	0,3	4,3	9,8
15:29:41	17,50	92,6	95,4	1,9	0,3	4,3	9,8
15:29:56	17,75	93,3	95,2	1,2	0,1	4,6	10,7
15:30:11	18,00	93,0	95,3	1,5	0,2	4,5	10,3
15:30:26	18,25	93,1	95,5	1,4	0,1	4,5	10,5
15:30:41	18,50	93,6	95,1	0,9	-0,1	4,7	11,2
15:30:56	18,75	93,5	95,2	1,0	0,0	4,6	11,0
15:31:11	19,00	93,5	95,0	1,0	0,0	4,6	11,0
15:31:26	19,25	93,8	94,9	0,7	-0,2	4,8	11,4
15:31:41	19,50	93,8	95,1	0,7	-0,2	4,8	11,4
15:31:56	19,75	93,7	95,2	0,8	-0,1	4,7	11,3
15:32:11	20.00	93,9	95.0	0,6	-0,3	4.8	11.6
15:32:26	20.25	93,9	95,3	0,6	-0,3	4,8	11.6
15:32:41	20.50	93.9	95.5	0.6	-0.3	4.8	11.6
15:32:56	20.75	93.8	95.4	0.7	-0.2	4.8	11.4
15:33:11	21.00	94 1	94.6	0.4	-0.5	4.9	11.9
15:33:26	21 25	94 1	94.6	0.4	-0.5	49	11.9
15:33:41	21 50	94.0	94.6	0.5	-0.3	4.8	11 7
15:33:56	21,00	93.7	94,0 94 9	0,8	-0.1	4,0	11 3
15.34.11	22,75	03.8	04,0 04.8	0,0	-0.2	4,7	11 /
15:34:26	22,00	03.8	04,0 04 8	0,7	-0,2	4,0 1 8	11 /
15.34.20	22,25	93,0	94,0	0,7	-0,2	4,0	11,4
15.04.41	22,30	94, I 04 0	90, I 05 1	0,4	-0,5	4,9	11,9
15.34.30	22,10	94,0	95,1	0,5	-0,3	4,0	11,/
15:35:11	23,00	94,0	94,9	0,5	-0,3	4,ð	11,/
15:35:26	23,25	94,1	94,/	0,4	-0,5	4,9	11,9
15:35:41	23,50	94,2	95,1	0,3	-0,6	4,9	12,1
15:35:56	23,75	94,2	95,2	0,3	-0,6	4,9	12,1

15:36:11	24,00	94,5	95,1	0,5	-0,3	5,0	12,5
a – tempo de aqui	sicão dos dados	15 segundos					

b = Tm = temperatura da amostra de mel

c = T1 = temperatura do banho de aquecimentod = L(HMF) = taxa letal para o HMFe = L(DIAST) = taxa letal para a diastase



Figura 36. Ensaio 10. Levantamento térmico em função do tempo.



Figura 37. Ensaio 10. Log (T1-Tm) em função do tempo.



Figura 38. Ensaio 10. Gráfico da taxa letal para o HMF



Figura 39. Ensaio 10. Gráfico da taxa letal para a Diastase

Tempo	Tempo <sup>a</sup>	Tm⁵	T1 <sup>c</sup>	(T1-Tm)	log(T1-Tm)	L (HMF) <sup>d</sup>	L (DIAST) <sup>e</sup>
(hh:mm:ss)	(min)	( <sup>°</sup> C)	( <sup>°</sup> C)				
12:50:44	0,00	32,2	94,2	62,3	1,8	0,0	0,0
12:50:59	0,25	48,6	94,0	45,9	1,7	0,1	0,0
12:51:14	0,50	56,7	94,0	37,8	1,6	0,2	0,1
12:51:29	0,75	69,9	94,0	24,6	1,4	0,7	0,5
12:51:44	1,00	87,7	94,1	6,8	0,8	2,9	5,2
12:51:59	1,25	90,4	94,2	4,1	0,6	3,6	7,4
12:52:14	1,50	90,6	94,1	3,9	0,6	3,7	7,6
12:52:29	1,75	90,9	94,2	3,6	0,6	3,7	7,9
12:52:44	2,00	91,4	94,3	3,1	0,5	3,9	8,4
12:52:59	2,25	91,8	94,2	2,7	0,4	4,0	8,8
12:53:14	2,50	91,8	94,1	2,7	0,4	4,0	8,8
12:53:29	2,75	91,7	94,1	2,8	0,4	4,0	8,7
12:53:44	3,00	92,0	94,2	2,5	0,4	4,1	9,1
12:53:59	3,25	92,3	94,3	2,2	0,3	4,2	9,4
12:54:14	3,50	92,3	94,3	2,2	0,3	4,2	9,4
12:54:29	3,75	92,3	94,2	2,2	0,3	4,2	9,4
12:54:44	4,00	92,4	94,5	2,1	0,3	4,2	9,5
12:54:59	4,25	92,5	94,0	2,0	0,3	4,3	9,7
12:55:14	4,50	92,6	94,2	1,9	0,3	4,3	9,8
12:55:29	4,75	92,8	94,4	1,7	0,2	4,4	10,1
12:55:44	5,00	93,3	94,3	1,2	0,1	4,6	10,7
12:55:59	5,25	93,1	94,0	1,4	0,1	4,5	10,5
12:56:14	5,50	93,3	94,1	1,2	0,1	4,6	10,7
12:56:29	5,75	93,3	94,3	1,2	0,1	4,6	10,7
12:56:44	6,00	93,3	94,4	1,2	0,1	4,6	10,7
12:56:59	6,25	93,3	94,6	1,2	0,1	4,6	10,7
12:57:14	6,50	93,4	94,5	1,1	0,0	4,6	10,9
12:57:29	6,75	93,4	94,6	1,1	0,0	4,6	10,9
12:57:44	7,00	93,3	94,7	1,2	0,1	4,6	10,7
12:57:59	7,25	93,5	94,5	1,0	0,0	4,6	11,0
12:58:14	7,50	93,5	94,6	1,0	0,0	4,6	11,0
12:58:29	7,75	93,7	95,0	0,8	-0,1	4,7	11,3
12:58:44	8,00	93,8	94,4	0,7	-0,2	4,8	11,4
12:58:59	8,25	93,8	94,5	0,7	-0,2	4,8	11,4
12:59:14	8,50	94,3	94,9	0,2	-0,8	5,0	12,2
12:59:29	8,75	94,1	94,9	0,4	-0,4	4,9	11,9
12:59:44	9,00	94,0	95,1	0,5	-0,3	4,8	11,7
12:59:59	9,25	93,9	94,9	0,6	-0,2	4,8	11,6
13:00:14	9,50	94,1	94,8	0,4	-0,4	4,9	11,9
13:00:29	9,75	94,1	94,7	0,4	-0,4	4,9	11,9
13:00:44	10,00	94,1	95,2	0,4	-0,4	4,9	11,9
13:00:59	10,25	93,8	95,1	0,7	-0,2	4,8	11,4
13:01:14	10,50	94,3	94,7	0,2	-0,8	5,0	12,2
13:01:29	10,75	94,3	95,2	0,2	-0,8	5,0	12,2
13:01:44	11,00	94,3	95,2	0,2	-0,8	5,0	12,2
13:01:59	11,25	94,5	95,0	0,5	-0,3	5,0	12,5

**Tabela 11.** Ensaio 11. Levantamento da história térmica a T=95ºC e 30 rpm.
a = tempo de aquisição dos dados 15 segundos

b = Tm = temperatura da amostra de mel

c = T1 = temperatura do banho de aquecimento

d = L(HMF) = taxa letal para o HMF

e = L(DIAST) = taxa letal para a diastase



Figura 40. Ensaio 11. Levantamento térmico em função do tempo.



Figura 41. Ensaio 11. Log (T1-Tm) em função do tempo.



Figura 42. Ensaio 11. Gráfico da taxa letal para o HMF



Figura 43. Ensaio 11. Gráfico da taxa letal para a Diastase

Tempo	Tempo <sup>a</sup>	Tm⁵	T1 <sup>c</sup>	(T1-Tm)	log(T1-Tm)	L (HMF) <sup>d</sup>	L (DIAST) <sup>e</sup>
(hh:mm:ss)	(min)	( <sup>°</sup> C)	( <sup>°</sup> C)				
11:15:27	0,00	25,7	95,1	68,6	1,8	0,0	0,0
11:15:42	0,25	29,4	94,5	64,9	1,8	0,0	0,0
11:15:57	0,50	38,9	94,3	55,4	1,7	0,0	0,0
11:16:12	0,75	83,6	94,1	10,7	1,0	2,0	3,0
11:16:27	1,00	91,0	94,1	3,3	0,5	3,8	8,0
11:16:42	1,25	91,4	93,8	2,9	0,5	3,9	8,4
11:16:57	1,50	91,7	93,5	2,6	0,4	4,0	8,7
11:17:12	1,75	92,0	94,5	2,3	0,4	4,1	9,1
11:17:27	2,00	92,1	93,6	2,2	0,3	4,1	9,2
11:17:42	2,25	92,2	93,4	2,1	0,3	4,2	9,3
11:17:57	2,50	92,3	93,6	2,0	0,3	4,2	9,4
11:18:12	2,75	92,4	92,8	1,9	0,3	4,2	9,5
11:18:27	3,00	92,6	93,7	1,7	0,2	4,3	9,8
11:18:42	3,25	92,7	93,6	1,6	0,2	4,3	9,9
11:18:57	3,50	92,8	93,9	1,5	0,2	4,4	10,1
11:19:12	3,75	92,9	94,1	1,4	0,1	4,4	10,2
11:19:27	4,00	93,1	94,2	1,2	0,1	4,5	10,5
11:19:42	4,25	93,1	94,0	1,2	0,1	4,5	10,5
11:19:57	4,50	93,2	94,1	1,1	0,0	4,5	10,6
11:20:12	4,75	93,3	94,3	1,0	0,0	4,6	10,7
11:20:27	5,00	93,4	94,5	0,9	-0,1	4,6	10,9
11:20:42	5,25	93,5	94,4	0,8	-0,1	4,6	11,0
11:20:57	5,50	93,6	94,5	0,7	-0,2	4,7	11,2
11:21:12	5,75	93,7	94,5	0,6	-0,3	4,7	11,3
11:21:27	6,00	93,9	94,4	0,4	-0,4	4,8	11,6
11:21:42	6,25	94,0	94,6	0,3	-0,6	4,8	11,7
11:21:57	6,50	94,0	94,6	0,3	-0,6	4,8	11,7
11:22:12	6,75	94,1	94,9	0,2	-0,8	4,9	11,9
11:22:27	7,00	94,1	94,8	0,2	-0,8	4,9	11,9
11:22:42	7,25	94,1	94,8	0,2	-0,8	4,9	11,9
11:22:57	7,50	94,2	94,8	0,1	-1,2	4,9	12,1
11:23:12	7,75	94,1	94,8	0,2	-0,8	4,9	11,9
11:23:27	8,00	94,2	94,6	0,1	-1,2	4,9	12,1
11:23:42	8,25	94,2	94,7	0,1	-1,2	4,9	12,1
11:23:57	8,50	94,2	94,6	0,1	-1,2	4,9	12,1
11:24:06	8,75	94,2	94,6	0,1	-1,2	4,9	12,1

**Tabela 12.** Ensaio 12. Levantamento da história térmica a T=95ºC e 40 rpm.

a = tempo de aquisição dos dados 15 segundos b = Tm = temperatura da amostra de mel c = T1 = temperatura do banho de aquecimento d = L(HMF) = taxa letal para o HMF e = L(DIAST) = taxa letal para a diastase

![](_page_183_Figure_0.jpeg)

Figura 44. Ensaio 12. Levantamento térmico em função do tempo.

![](_page_183_Figure_2.jpeg)

Figura 45. Ensaio 12. Log (T1-Tm) em função do tempo.

![](_page_184_Figure_0.jpeg)

Figura 46. Ensaio 12. Gráfico da taxa letal para o HMF

![](_page_184_Figure_2.jpeg)

Figura 47. Ensaio 12. Gráfico da taxa letal para a Diastase

## ANEXO 2 – Levantamento da história térmica do mel – Ensaios Convencional

	<b>e e e e e</b> e e e e e e e e e e e e e e	j.tağae.					
Tempo	Tempo <sup>a</sup>	Tm⁵	T1 <sup>c</sup>	(T1-Tm)	log(T1-Tm)	L (HMF) <sup>d</sup>	L (DIAST) <sup>e</sup>
(hh:mm:ss)	(min)	(°C)	( <sup>°</sup> C)				
· · · · ·							
13:28:46	0,00	24,5	58,0	33,34	1,52	0,0	0,0
13:29:01	0,25	25,2	57,6	32,64	1,51	0,0	0,0
13:29:16	0,50	25,1	57,6	32,74	1,52	0,0	0,0
13:29:31	0,75	25,1	57,6	32,74	1,52	0,0	0,0
13:29:46	1,00	25,0	57,6	32,84	1,52	0,0	0,0
13:30:01	1,25	25,2	57,6	32,64	1,51	0,0	0,0
13:30:16	1,50	25,3	57,6	32,54	1,51	0,0	0,0
13:30:31	1,75	25,2	57,6	32,64	1,51	0,0	0,0
13:30:46	2,00	25,4	57,8	32,44	1,51	0,0	0,0
13:31:01	2,25	25,5	57,8	32,34	1,51	0,0	0,0
13:31:16	2,50	25,6	57,8	32,24	1,51	0,0	0,0
13:31:31	2,75	25,7	57,8	32,14	1,51	0,0	0,0
13:31:46	3,00	26,1	57,8	31,74	1,50	0,0	0,0
13:32:01	3,25	26,2	57,8	31,64	1,50	0,0	0,0
13:32:16	3,50	26,2	57,8	31,64	1,50	0,0	0,0
13:32:31	3,75	26,3	57,8	31,54	1,50	0,0	0,0
13:32:46	4,00	26,3	57,6	31,54	1,50	0,0	0,0
13:33:01	4,25	26,3	57,7	31,54	1,50	0,0	0,0
13:33:16	4,50	26,5	57,7	31,34	1,50	0,0	0,0
13:33:31	4,75	26,5	57,7	31,34	1,50	0,0	0,0
13:33:46	5,00	26,5	57,7	31,34	1,50	0,0	0,0
13:34:01	5,25	26,6	57,7	31,24	1,49	0,0	0,0
13:34:16	5,50	26,6	57,7	31,24	1,49	0,0	0,0
13:34:31	5,75	26,6	57,7	31,24	1,49	0,0	0,0
13:34:46	6,00	26,7	57,7	31,14	1,49	0,0	0,0
13:35:01	6,25	26,8	57,7	31,04	1,49	0,0	0,0
13:35:16	6,50	26,9	57,7	30,94	1,49	0,0	0,0
13:35:31	6,75	27,0	57,7	30,84	1,49	0,0	0,0
13:35:46	7,00	27,0	57,7	30,84	1,49	0,0	0,0
13:36:01	7,25	27,2	57,7	30,64	1,49	0,0	0,0
13:36:16	7,50	27,2	57,7	30,64	1,49	0,0	0,0
13:36:31	7,75	27,3	57,7	30,54	1,48	0,0	0,0
13:36:46	8,00	27,5	57,7	30,34	1,48	0,0	0,0
13:37:01	8,25	27,6	57,7	30,24	1,48	0,0	0,0
13:37:16	8,50	27,6	57,7	30,24	1,48	0,0	0,0
13:37:31	8,75	27,8	57,7	30,04	1,48	0,0	0,0
13:37:46	9,00	27,9	57,7	29,94	1,48	0,0	0,0
13:38:01	9,25	28,1	57,6	29,74	1,47	0,0	0,0
13:38:16	9,50	28,2	57,8	29,64	1,47	0,0	0,0
13:38:31	9,75	28,4	57,8	29,44	1,47	0,0	0,0
13:38:46	10,00	28,6	57,8	29,24	1,47	0,0	0,0
13:39:01	10,25	28,7	57,8	29,14	1,46	0,0	0,0

**Tabela 13.** Ensaio 13. Levantamento da história térmica em estufa com circulação forçada de ar a  $T=58^{\circ}C$  e sem agitação.

10.00.10	10 50	00.0		00.04	1 10	0.0	~ ~ ~
13:39:16	10,50	28,9	57,8	28,94	1,46	0,0	0,0
13:39:31	10,75	29,1	57,8	28,74	1,46	0,0	0,0
13:39:46	11,00	29,2	57,8	28,64	1,46	0,0	0,0
13:40:01	11,25	29,4	57,8	28,44	1,45	0,0	0,0
13:40:16	11,50	29,6	57,8	28,24	1,45	0,0	0,0
13:40:31	11,75	29,8	57,8	28,04	1,45	0,0	0,0
13:40:46	12,00	30,0	57,6	27,84	1,44	0,0	0,0
13:41:01	12,25	30,2	57,7	27,64	1,44	0,0	0,0
13:41:16	12,50	30,3	57,7	27,54	1,44	0,0	0,0
13:41:31	12,75	30,6	57,7	27,24	1,44	0,0	0,0
13:41:46	13,00	30,8	57,7	27,04	1,43	0,0	0,0
13:42:01	13,25	31,0	57,7	26,84	1,43	0,0	0,0
13:42:16	13,50	31,2	57,7	26,64	1,43	0,0	0,0
13:42:31	13,75	31,4	57,7	26,44	1,42	0,0	0,0
13:42:46	14,00	31,6	57,7	26,24	1,42	0,0	0,0
13:43:01	14,25	31,8	57,7	26,04	1,42	0,0	0,0
13:43:16	14,50	32,0	57,6	25,84	1,41	0,0	0,0
13:43:31	14,75	32,2	57,5	25,64	1,41	0,0	0,0
13:43:46	15,00	32,4	57,5	25,44	1,41	0,0	0,0
13:44:01	15,25	32,6	57,5	25,24	1,40	0,0	0,0
13:44:16	15,50	32,9	57,5	24,94	1,40	0.0	0.0
13:44:31	15.75	33.0	57.5	24.84	1.40	0.0	0.0
13:44:46	16.00	33.2	57.5	24.64	1.39	0.0	0.0
13:45:01	16.25	33.4	57.5	24.44	1.39	0.0	0.0
13:45:16	16,50	33.6	57.5	24 24	1.38	0,0	0,0
13:45:31	16 75	33.7	57,5	24 14	1.38	0,0	0,0
13:45:46	17.00	34.0	57.5	23.84	1,38	0,0	0,0
13:46:01	17,00	34 1	57,5	23,74	1 38	0,0	0,0
13:46:16	17,20	34.3	57.8	23,74	1,00	0,0	0,0
13:46:31	17,50	34.5	57.8	23.34	1,07	0,0	0,0
13:46:46	18.00	34,5	57,0	23,54	1,37	0,0	0,0
12:40.40	19.00	24.7	57,0	23,14	1,30	0,0	0,0
12:47:16	19,25	25.0	57,0	20,04	1,30	0,0	0,0
10.47.10	10,50	35,0	57,0	22,04	1,30	0,0	0,0
10.47.01	10,75	35,Z	57,0	22,04	1,55	0,0	0,0
10.47.40	19,00	35,4 25 c	57,0	22,44	1,55	0,0	0,0
13.40.01	19,25	35,6	57,6	22,24	1,35	0,0	0,0
13:48:16	19,50	35,8	57,8	22,04	1,34	0,0	0,0
13:48:31	19,75	35,9	57,8	21,94	1,34	0,0	0,0
13:48:46	20,00	36,1	57,8	21,74	1,34	0,0	0,0
13:49:01	20,25	36,3	57,8	21,54	1,33	0,0	0,0
13:49:16	20,50	36,4	57,8	21,44	1,33	0,0	0,0
13:49:31	20,75	36,6	57,8	21,24	1,33	0,0	0,0
13:49:46	21,00	36,8	57,8	21,04	1,32	0,0	0,0
13:50:01	21,25	37,0	57,8	20,84	1,32	0,0	0,0
13:50:16	21,50	37,1	57,8	20,74	1,32	0,0	0,0
13:50:31	21,75	37,3	57,6	20,54	1,31	0,0	0,0
13:50:46	22,00	37,5	57,7	20,34	1,31	0,0	0,0
13:51:01	22,25	37,6	57,7	20,24	1,31	0,0	0,0
13:51:16	22,50	37,8	57,7	20,04	1,30	0,0	0,0
13:51:31	22,75	38,0	57,7	19,84	1,30	0,0	0,0
13:51:46	23,00	38,1	57,7	19,74	1,30	0,0	0,0

10.50.01	00.05	00.0		10 5 4	1 00	0.0	~ ~ ~
13:52:01	23,25	38,3	57,7	19,54	1,29	0,0	0,0
13:52:16	23,50	38,5	57,7	19,34	1,29	0,0	0,0
13:52:31	23,75	38,6	57,7	19,24	1,28	0,0	0,0
13:52:46	24,00	38,8	57,7	19,04	1,28	0,0	0,0
13:53:01	24,25	38,9	57,7	18,94	1,28	0,0	0,0
13:53:16	24,50	39,1	57,7	18,74	1,27	0,1	0,0
13:53:31	24,75	39,2	57,7	18,64	1,27	0,1	0,0
13:53:46	25,00	39,4	57,7	18,44	1,27	0,1	0,0
13:54:01	25,25	39,6	57,7	18,24	1,26	0,1	0,0
13:54:16	25,50	39,7	57,7	18,14	1,26	0,1	0,0
13:54:31	25,75	39,8	57,7	18,04	1,26	0,1	0,0
13:54:46	26,00	40,0	57,7	17,84	1,25	0,1	0,0
13:55:01	26,25	40,1	57,7	17,74	1,25	0,1	0,0
13:55:16	26,50	40,3	57,7	17,54	1,24	0,1	0,0
13:55:31	26,75	40,4	57,7	17,44	1,24	0,1	0,0
13:55:46	27,00	40,5	57,7	17,34	1,24	0,1	0,0
13:56:01	27,25	40,7	57,7	17,14	1,23	0,1	0,0
13:56:16	27,50	40,8	57,7	17,04	1,23	0,1	0.0
13:56:31	27.75	40.9	57.7	16.94	1.23	0.1	0.0
13:56:46	28.00	41.1	57.7	16.74	1.22	0.1	0.0
13:57:01	28.25	41.2	57.7	16.64	1.22	0.1	0.0
13:57:16	28.50	41.3	57.7	16,54	1.22	0.1	0.0
13:57:31	28 75	41.4	57.7	16 44	1 22	0 1	0,0
13:57:46	29.00	41.5	57.7	16.34	1 21	0.1	0,0
13:58:01	29.25	41.6	57.7	16 24	1 21	0.1	0,0
13:58:16	29,20	41,0	57.7	16 14	1 21	0,1	0,0
13.58.31	29,50	41.8	58.0	16.04	1 21	0,1	0,0
13:58:46	30.00	41,0 42.0	58.0	15,84	1,21	0,1	0,0
13.50.40	30.25	42,0 12 1	58.0	15,04	1,20	0,1	0,0
13:50:16	30,20	42.1	58.0	15,74	1,20	0,1	0,0
12:50:21	20,50	42,2	58.0	15,04	1,19	0,1	0,0
12:50:46	31.00	42,5	58.0	15,34	1,19	0,1	0,0
14:00:01	21.25	42,4	50,0	15,44	1,19	0,1	0,0
14.00.01	31,23	42,0	50,0	15,24	1,10	0,1	0,0
14.00.10	31,30	42,7	50,U	15,14	1,10	0,1	0,0
14.00.31	31,75	42,0	50,U	15,04	1,10	0,1	0,0
14.00.40	32,00	42,9	56,0	14,94	1,17	0,1	0,0
14:01:01	32,25	43,0	58,0	14,84	1,17	0,1	0,0
14:01:16	32,50	43,1	58,0	14,74	1,17	0,1	0,0
14:01:31	32,75	43,2	58,0	14,64	1,17	0,1	0,0
14:01:46	33,00	43,4	58,0	14,44	1,16	0,1	0,0
14:02:01	33,25	43,5	57,8	14,34	1,16	0,1	0,0
14:02:16	33,50	43,6	57,7	14,24	1,15	0,1	0,0
14:02:31	33,75	43,7	57,6	14,14	1,15	0,1	0,0
14:02:46	34,00	43,8	57,7	14,04	1,15	0,1	0,0
14:03:01	34,25	43,9	57,7	13,94	1,14	0,1	0,0
14:03:16	34,50	44,0	57,7	13,84	1,14	0,1	0,0
14:03:31	34,75	44,1	57,7	13,74	1,14	0,1	0,0
14:03:46	35,00	44,2	57,7	13,64	1,13	0,1	0,0
14:04:01	35,25	44,2	57,7	13,64	1,13	0,1	0,0
14:04:16	35,50	44,3	57,7	13,54	1,13	0,1	0,0
14:04:31	35,75	44,4	57,7	13,44	1,13	0,1	0,0

14.04.40	00.00		F7 7	10.04	1 10	0 1	~ ~ ~
14:04:46	36,00	44,5	5/,/	13,34	1,13	0,1	0,0
14:05:01	36,25	44,6	57,7	13,24	1,12	0,1	0,0
14:05:16	36,50	44,6	57,7	13,24	1,12	0,1	0,0
14:05:31	36,75	44,7	57,7	13,14	1,12	0,1	0,0
14:05:46	37,00	44,8	57,7	13,04	1,12	0,1	0,0
14:06:01	37,25	44,9	57,5	12,94	1,11	0,1	0,0
14:06:16	37,50	44,9	57,5	12,94	1,11	0,1	0,0
14:06:31	37,75	45,0	57,5	12,84	1,11	0,1	0,0
14:06:46	38,00	45,1	57,5	12,74	1,11	0,1	0,0
14:07:01	38,25	45,1	57,5	12,74	1,11	0,1	0,0
14:07:16	38,50	45,2	57,5	12,64	1,10	0,1	0,0
14:07:31	38,75	45,3	57,5	12,54	1,10	0,1	0,0
14:07:46	39,00	45,3	57,5	12,54	1,10	0,1	0,0
14:08:01	39,25	45,4	57,5	12,44	1,09	0,1	0,0
14:08:16	39,50	45,4	57,5	12,44	1,09	0,1	0,0
14:08:31	39,75	45,5	57,5	12,34	1,09	0,1	0,0
14:08:46	40,00	45,5	57,5	12,34	1,09	0,1	0,0
14:09:01	40,25	45,6	57,5	12,24	1,09	0,1	0,0
14:09:16	40,50	45,6	57,5	12,24	1,09	0,1	0,0
14:09:31	40,75	45,7	57,5	12,14	1,08	0,1	0,0
14:09:46	41,00	45,7	57,5	12,14	1,08	0,1	0,0
14:10:01	41,25	45,8	57,0	12,04	1,08	0,1	0,0
14:10:16	41,50	45,9	57,4	11,94	1,08	0,1	0,0
14:10:31	41,75	45,9	57,4	11,94	1,08	0,1	0,0
14:10:46	42,00	46,0	57,4	11,84	1,07	0,1	0,0
14:11:01	42,25	46,0	57,4	11,84	1,07	0,1	0,0
14:11:16	42,50	46,1	57,4	11,74	1,07	0,1	0,0
14:11:31	42,75	46,2	57,4	11,64	1,07	0,1	0,0
14:11:46	43,00	46,2	57,4	11,64	1,07	0,1	0.0
14:12:01	43.25	46.3	57.4	11.54	1.06	0.1	0.0
14:12:16	43,50	46.3	57.2	11.54	1.06	0.1	0.0
14:12:31	43.75	46.4	57.0	11.44	1.06	0.1	0.0
14:12:46	44.00	46.4	57.0	11.44	1.06	0.1	0.0
14:13:01	44.25	46.5	56.9	11.34	1.05	0.1	0.0
14:13:16	44,50	46.5	57.0	11.34	1.05	0.1	0.0
14:13:31	44.75	46.6	56.8	11.24	1.05	0.1	0.0
14:13:46	45.00	46.6	57.1	11.24	1.05	0.1	0.0
14:14:01	45.25	46.7	57.1	11.14	1.05	0.1	0.0
14.14.16	45 50	46.7	57 1	11 14	1.05	0 1	0,0
14.14.31	45 75	46.8	57.8	11.04	1 04	0.1	0,0
14.14.46	46.00	46.9	57.2	10.94	1 04	0.1	0,0
14.15.01	46 25	46.9	57.2	10,01	1 04	0.1	0,0
14:15:16	46,20	47.0	57.3	10,84	1,04	0,1	0,0
14.15.10	46,50	47,0	57,0	10,04	1,04	0,1	0,0
14:15:46	40,70	47,0 17 1	57,1	10,04	1,04	0,1	0,0
14:15:40	47,00	47.0	57,1	10,74	1,00	0,1	0,0
11.10.01	47 50	47,2 170	57,1	10,04	1,00	0,1	
14.10.10	47,50	47,2 170	57.0	10,04	1.00	0,1	
14.10.01	47,75	47,3 17 2	57,0 57.0	10,54	1.02	0,1	
14.10.40	40,00	47,3 171	57 0	10,04	1.02	0,1	
14.17.01	40,20	4/,4 17 5	57,2 57.0	10,44	1,02	0,1	0,0
14.17.10	40,30	47,5	<b>ے, </b> رو	10,34	1,01	0,1	0,0

14:17:31	48,75	47,5	57,5	10,34	1,01	0,1	0,0
14:17:46	49,00	47,6	57,5	10,24	1,01	0,1	0,0
14:18:01	49,25	47,6	57,4	10,24	1,01	0,1	0,0
14:18:16	49,50	47,7	57,2	10,14	1,01	0,1	0,0
14:18:31	49,75	47,7	57,4	10,14	1,01	0,1	0,0
14:18:46	50,00	47,8	57,2	10,04	1,00	0,1	0,0
14:19:01	50,25	47,9	57,2	9,94	1,00	0,1	0,0
14:19:16	50,50	47,9	57,3	9,94	1,00	0,1	0,0
14:19:31	50,75	48.0	57,4	9,84	0.99	0,1	0.0
14:19:46	51.00	48.0	57.3	9.84	0.99	0.1	0.0
14:20:01	51.25	48.1	57.3	9.74	0.99	0.1	0.0
14:20:16	51.50	48.1	57.4	9.74	0.99	0.1	0.0
14:20:31	51.75	48.2	57.3	9,64	0.98	0.1	0.0
14.20.46	52 00	48.2	57.5	9.64	0.98	0 1	0,0
14.21.01	52 25	48.3	57.6	9.54	0.98	0 1	0,0
14.21.16	52,50	48.3	57.6	9 54	0.98	0.1	0,0
14.21.31	52 75	48.4	57.4	9 44	0.97	0.1	0,0
14.21.01	53.00	48.4	57,4 57,5	9.44	0,07	0.1	0,0
14.22.01	53 25	40,4 18 5	57.6	0,77 0 3/	0,97	0,1	0,0
14.22.01	53 50	48,5	57,6	0.34	0,57	0,1	0,0
14.22.10	53,50	48.6	57,5	0.24	0,57	0,1	0,0
14.22.31	53,75	40,0	57,0	9,24	0,97	0,1	0,0
14.22.40	54,00	40,0	57,0	9,24	0,97	0,1	0,0
14.23.01	04,20 54,50	40,7	57,0 57,0	9,14	0,96	0,1	0,0
14.23.10	54,50 E 4 7E	40,7	57,6	9,14	0,96	0,1	0,0
14:23:31	54,75	48,8	57,7	9,04	0,96	0,1	0,0
14:23:46	55,00	48,8	57,6	9,04	0,96	0,1	0,0
14:24:01	55,25	48,9	57,8	8,94	0,95	0,1	0,0
14:24:16	55,50	48,9	57,9	8,94	0,95	0,1	0,0
14:24:31	55,75	49,0	57,8	8,84	0,95	0,1	0,0
14:24:46	56,00	49,0	57,8	8,84	0,95	0,1	0,0
14:25:01	56,25	49,1	57,8	8,74	0,94	0,1	0,0
14:25:16	56,50	49,1	57,8	8,74	0,94	0,1	0,0
14:25:31	56,75	49,2	57,8	8,64	0,94	0,1	0,0
14:25:46	57,00	49,3	57,6	8,54	0,93	0,1	0,0
14:26:01	57,25	49,3	57,7	8,54	0,93	0,1	0,0
14:26:16	57,50	49,4	57,8	8,44	0,93	0,1	0,0
14:26:31	57,75	49,4	57,7	8,44	0,93	0,1	0,0
14:26:46	58,00	49,5	57,6	8,34	0,92	0,1	0,0
14:27:01	58,25	49,5	57,7	8,34	0,92	0,1	0,0
14:27:16	58,50	49,6	57,7	8,24	0,92	0,1	0,0
14:27:31	58,75	49,6	57,7	8,24	0,92	0,1	0,0
14:27:46	59,00	49,7	57,7	8,14	0,91	0,1	0,0
14:28:01	59,25	49,8	58,0	8,04	0,91	0,1	0,0
14:28:16	59,50	49,8	57,8	8,04	0,91	0,1	0,0
14:28:31	59,75	49,9	57,8	7,94	0,90	0,1	0,0
14:28:46	60,00	49,9	57,9	7,94	0,90	0,1	0,0
14:29:01	60,25	50,0	57,9	7,84	0,89	0,1	0,0
14:29:16	60,50	50,0	57,9	7,84	0,89	0,1	0,0
14:29:31	60,75	50,1	57,9	7,74	0,89	0,1	0,0
14:29:46	61,00	50.1	57.9	7,74	0.89	0,1	0.0
14:30:01	61,25	50,2	57,8	7,64	0,88	0,1	0,0

14.00.10		50.0	F7 0	7.04	0.00	0.1	0.0
14:30:16	61,50	50,2	57,9	7,64	0,88	0,1	0,0
14:30:31	61,75	50,2	57,9	7,64	0,88	0,1	0,0
14:30:46	62,00	50,3	58,0	7,54	0,88	0,1	0,0
14:31:01	62,25	50,3	57,9	7,54	0,88	0,1	0,0
14:31:16	62,50	50,4	58,1	7,44	0,87	0,1	0,0
14:31:31	62,75	50,4	57,8	7,44	0,87	0,1	0,0
14:31:46	63,00	50,5	57,9	7,34	0,87	0,1	0,0
14:32:01	63,25	50,5	58,1	7,34	0,87	0,1	0,0
14:32:16	63,50	50,6	58,1	7,24	0,86	0,1	0,0
14:32:31	63,75	50,6	57,9	7,24	0,86	0,1	0,0
14:32:46	64,00	50,7	58,1	7,14	0,85	0,1	0,0
14:33:01	64,25	50,7	58,1	7,14	0,85	0,1	0,0
14:33:16	64,50	50,7	58,3	7,14	0,85	0,1	0,0
14:33:31	64,75	50,8	58,1	7,04	0,85	0,1	0,0
14:33:46	65,00	50,8	58,0	7,04	0,85	0,1	0,0
14:34:01	65,25	50,9	58,1	6,94	0,84	0,1	0,0
14:34:16	65,50	50,9	58,3	6,94	0,84	0,1	0,0
14:34:31	65,75	51,0	58,2	6,84	0.84	0,1	0.0
14:34:46	66.00	51.0	58.1	6.84	0.84	0.1	0.0
14:35:01	66.25	51.1	58.3	6.74	0.83	0.1	0.0
14:35:16	66.50	51.1	57.9	6.74	0.83	0.1	0.0
14:35:31	66.75	51.1	58.3	6.74	0.83	0.1	0.0
14:35:46	67.00	51.2	58.3	6 64	0.82	0 1	0,0
14:36:01	67,25	51.2	58.2	6 64	0.82	0.1	0,0
14:36:16	67,50	51.3	58.3	6 54	0.82	0.1	0,0
14:36:31	67,50	51 3	58 1	6,54	0.82	0,1	0,0
14:36:46	68.00	51.4	58.0	6,04 6,44	0.81	0,1	0,0
14:30:40	68 25	51 /	58.3	6.44	0,01	0,1	0,0
14.37.01	68 50	51,4	58.2	634	0,01	0,1	0,0
14.37.10	68 75	51,5	58 1	634	0,00	0,1	0,0
14.37.31	60,75	51,5	59.2	6.24	0,00	0,1	0,0
14.37.40	60.25	51,0	50,2	0,24	0,80	0,1	0,0
14.30.01	69,25	51,0	50,4	0,24	0,80	0,1	0,0
14.30.10	69,50	51,0	00,0 50,5	0,24 C 14	0,80	0,1	0,0
14:38:31	69,75	51,7	58,5	6,14	0,79	0,1	0,0
14:38:46	70,00	51,7	58,4	6,14	0,79	0,1	0,0
14:39:01	70,25	51,8	58,2	6,04	0,78	0,1	0,0
14:39:16	70,50	51,8	58,4	6,04	0,78	0,1	0,0
14:39:31	70,75	51,8	58,4	6,04	0,78	0,1	0,0
14:39:46	71,00	51,9	58,3	5,94	0,77	0,1	0,1
14:40:01	71,25	51,9	58,4	5,94	0,77	0,1	0,1
14:40:16	71,50	51,9	58,3	5,94	0,77	0,1	0,1
14:40:31	71,75	52,0	58,3	5,84	0,77	0,1	0,1
14:40:46	72,00	52,0	58,4	5,84	0,77	0,1	0,1
14:41:01	72,25	52,0	58,4	5,84	0,77	0,1	0,1
14:41:16	72,50	52,0	58,4	5,84	0,77	0,1	0,1
14:41:31	72,75	52,1	58,5	5,74	0,76	0,1	0,1
14:41:46	73,00	52,1	58,6	5,74	0,76	0,1	0,1
14:42:01	73,25	52,2	58,4	5,64	0,75	0,2	0,1
14:42:16	73,50	52,2	58,5	5,64	0,75	0,2	0,1
14:42:31	73,75	52,2	58,5	5,64	0,75	0,2	0,1
14:42:46	74,00	52,3	58,6	5,54	0,74	0,2	0,1

14:43:01	74,25	52,3	58,7	5,54	0,74	0,2	0,1
14:43:16	74,50	52,4	58,6	5,44	0,74	0,2	0,1
14:43:31	74,75	52,4	58,6	5,44	0,74	0,2	0,1
14:43:46	75,00	52,4	58,7	5,44	0,74	0,2	0,1
14:44:01	75,25	52,5	58,6	5,34	0,73	0,2	0,1
14:44:16	75,50	52,5	58,7	5,34	0,73	0,2	0,1
14:44:31	75,75	52,5	58,7	5,34	0,73	0,2	0,1
14:44:46	76,00	52,6	58,6	5,24	0,72	0,2	0,1
14:45:01	76,25	52,7	58,6	5,14	0,71	0,2	0,1
14:45:16	76,50	52,7	58,6	5,14	0,71	0,2	0,1
14:45:31	76,75	52,8	58,7	5,04	0,70	0,2	0,1
14:45:46	77,00	52,8	58,6	5,04	0,70	0.2	0.1
14:46:01	77.25	52.8	58.6	5.04	0.70	0.2	0.1
14:46:16	77.50	52.9	58.7	4,94	0.69	0.2	0.1
14:46:31	77.75	52.9	58.7	4.94	0.69	0.2	0.1
14:46:46	78.00	53.0	58.6	4.84	0.68	0.2	0.1
14:47:01	78.25	53.0	58.7	4.84	0.68	0.2	0.1
14.47.16	78,50	53 1	58.9	4 74	0.68	0,2	0 1
14.47.31	78 75	53 1	58.7	4 74	0.68	0.2	0,1
14.47.46	79.00	53 1	58.7	4 74	0.68	0.2	0,1
14:48:01	79.25	53.2	58.6	4 64	0,67	0.2	0,1
14:48:16	79,20	53.2	58.8	4,64	0,67	0.2	0,1
14.40.10	79,50	53.3	58.8	4,04	0,67	0,2	0,1
14.40.01	80.00	53.3	58.0	4,54	0,00	0,2	0,1
14.40.40	80.25	53.4	58.8	4,54	0,00	0,2	0,1
14.49.01	80,23	53.4	58.7	4,44	0,05	0,2	0,1
14.49.10	80,50	53.5	58.7	4,44	0,03	0,2	0,1
14.49.01	81.00	53.5	58.8	4,04	0,04	0,2	0,1
14.49.40	81,00 81.25	53,5	50,0	4,34	0,04	0,2	0,1
14.50.01	81,25 81,50	53,0	50,0	4,24	0,03	0,2	0,1
14.30.10	01,50	53,0	50,7	4,24	0,63	0,2	0,1
14.50.31	01,75	53,7 52,7	59,0	4,14	0,62	0,2	0,1
14.30.40	02,00 00.05	53,7	50,0	4,14	0,62	0,2	0,1
14:51:01	82,25	53,8	58,9	4,04	0,61	0,2	0,1
14:51:16	82,50	53,8	59,0	4,04	0,61	0,2	0,1
14:51:31	82,75	53,9	58,0	3,94	0,60	0,2	0,1
14:51:46	83,00	53,9	58,0	3,94	0,60	0,2	0,1
14:52:01	83,25	53,9	58,0	3,94	0,60	0,2	0,1
14:52:16	83,50	54,0	58,0	3,84	0,58	0,2	0,1
14:52:31	83,75	54,0	58,0	3,84	0,58	0,2	0,1
14:52:46	84,00	54,1	58,0	3,74	0,57	0,2	0,1
14:53:01	84,25	54,1	58,0	3,74	0,57	0,2	0,1
14:53:16	84,50	54,1	58,0	3,74	0,57	0,2	0,1
14:53:31	84,75	54,1	58,0	3,74	0,57	0,2	0,1
14:53:46	85,00	54,2	58,0	3,64	0,56	0,2	0,1
14:54:01	85,25	54,2	58,0	3,64	0,56	0,2	0,1
14:54:16	85,50	54,2	58,0	3,64	0,56	0,2	0,1
14:54:31	85,75	54,3	58,0	3,54	0,55	0,2	0,1
14:54:46	86,00	54,3	58,0	3,54	0,55	0,2	0,1
14:55:01	86,25	54,3	58,0	3,54	0,55	0,2	0,1
14:55:16	86,50	54,4	58,0	3,44	0,54	0,2	0,1
14:55:31	86,75	54,4	58,0	3,44	0,54	0,2	0,1

14:55:46	87,00	54,5	58,0	3,34	0,52	0,2	0,1
14:56:01	87,25	54,5	58,0	3,34	0,52	0,2	0,1
14:56:16	87,50	54,5	58,0	3,34	0,52	0,2	0,1
14:56:31	87,75	54,6	58,0	3,24	0,51	0,2	0,1
14:56:46	88,00	54,6	58,0	3,24	0,51	0,2	0,1
14:57:01	88,25	54,6	58,0	3,24	0,51	0,2	0,1
14:57:16	88,50	54,7	58,0	3,14	0,50	0,2	0,1
14:57:31	88,75	54,7	58,0	3,14	0,50	0,2	0,1
14:57:46	89.00	54.7	58.0	3.14	0.50	0.2	0.1
14:58:01	89.25	54.8	58.0	3.04	0.48	0.2	0.1
14:58:16	89.50	54.8	58.0	3.04	0.48	0.2	0.1
14:58:31	89.75	54.8	58.0	3.04	0.48	0.2	0.1
14:58:46	90.00	54.9	58.0	2.94	0.47	0.2	0.1
14:59:01	90,25	54.9	58.0	2.94	0.47	0.2	0 1
14:59:16	90,50	54.9	58.0	2.94	0.47	0.2	0 1
14:59:31	90,75	54.9	58.0	2.94	0.47	0.2	0,1
14:59:46	91.00	55.0	58.0	2 84	0.45	0.2	0,1
15:00:40	91,00	55 0	58.0	2,84	0,45	0,2	0,1
15:00:01	91,20	55.0	58.0	2,04	0,45	0,2	0,1
15:00:10	01,50 01 75	55,0	58.0	2,04	0,45	0,2	0,1
15:00:31	91,75	55,0	58.0	2,04	0,45	0,2	0,1
15.00.46	92,00	55,0	50,0	2,04	0,43	0,2	0,1
15.01.01	92,25	55,1	50,0	2,74	0,44	0,2	0,1
15.01.10	92,50	55, I	56,0	2,74	0,44	0,2	0,1
15:01:31	92,75	55,2	58,0	2,64	0,42	0,2	0,1
15:01:46	93,00	55,2	58,0	2,64	0,42	0,2	0,1
15:02:01	93,25	55,2	58,0	2,64	0,42	0,2	0,1
15:02:16	93,50	55,3	58,0	2,54	0,40	0,2	0,1
15:02:31	93,75	55,3	58,0	2,54	0,40	0,2	0,1
15:02:46	94,00	55,3	58,0	2,54	0,40	0,2	0,1
15:03:01	94,25	55,3	58,0	2,54	0,40	0,2	0,1
15:03:16	94,50	55,4	58,0	2,44	0,39	0,2	0,1
15:03:31	94,75	55,4	58,0	2,44	0,39	0,2	0,1
15:03:46	95,00	55,4	57,9	2,44	0,39	0,2	0,1
15:04:01	95,25	55,4	57,9	2,44	0,39	0,2	0,1
15:04:16	95,50	55,4	58,0	2,44	0,39	0,2	0,1
15:04:31	95,75	55,5	58,0	2,34	0,37	0,2	0,1
15:04:46	96,00	55,5	58,0	2,34	0,37	0,2	0,1
15:05:01	96,25	55,5	58,0	2,34	0,37	0,2	0,1
15:05:16	96,50	55,5	58,0	2,34	0,37	0,2	0,1
15:05:31	96,75	55,5	58,0	2,34	0,37	0,2	0,1
15:05:46	97,00	55,5	58,0	2,34	0,37	0,2	0,1
15:06:01	97,25	55,5	58,0	2,34	0,37	0,2	0,1
15:06:16	97,50	55,5	58,0	2,34	0,37	0,2	0,1
15:06:31	97,75	55,5	58,0	2,34	0,37	0,2	0,1
15:06:46	98,00	55,5	57,7	2,34	0,37	0,2	0,1
15:07:01	98.25	55.5	57.7	2.34	0.37	0.2	0.1
15:07:16	98,50	55.5	57.7	2,34	0.37	0,2	0.1
15:07:31	98,75	55.5	57.7	2,34	0.37	0,2	0.1
15:07:46	99.00	55.5	57.7	2.34	0.37	0.2	0.1
15:08:01	99.25	55.6	57.7	2.24	0.35	0.2	0.1
15:08:16	99,50	55.6	57.7	2,24	0,35	0,2	0,1
	· · · · ·	/ -	,	, ·	- ,	- ,	-, •

15 00 01	00 75			0.04	0.05	0.0	<b>A</b> 4
15:08:31	99,75	55,6	57,7	2,24	0,35	0,2	0,1
15:08:46	100,00	55,6	57,7	2,24	0,35	0,2	0,1
15:09:01	100,25	55,6	57,7	2,24	0,35	0,2	0,1
15:09:16	100,50	55,6	57,7	2,24	0,35	0,2	0,1
15:09:31	100,75	55,6	57,7	2,24	0,35	0,2	0,1
15:09:46	101,00	55,6	57,7	2,24	0,35	0,2	0,1
15:10:01	101,25	55,6	57,7	2,24	0,35	0,2	0,1
15:10:16	101,50	55,7	57,7	2,14	0,33	0,2	0,1
15:10:31	101,75	55,7	57,7	2,14	0,33	0,2	0,1
15:10:46	102,00	55,7	57,7	2,14	0,33	0,2	0,1
15:11:01	102,25	55,7	57,7	2,14	0,33	0,2	0,1
15:11:16	102,50	55,7	57,7	2,14	0,33	0,2	0,1
15:11:31	102,75	55,7	57,7	2,14	0,33	0,2	0,1
15:11:46	103,00	55,7	57,7	2,14	0,33	0,2	0,1
15:12:01	103,25	55,7	57,7	2,14	0,33	0,2	0,1
15:12:16	103,50	55,7	57,7	2,14	0,33	0,2	0,1
15:12:31	103,75	55,8	57,7	2,04	0,31	0,2	0,1
15:12:46	104,00	55.8	57,7	2,04	0,31	0,2	0,1
15:13:01	104.25	55.8	57.7	2.04	0.31	0.2	0.1
15:13:16	104.50	55.8	57.7	2.04	0.31	0.2	0.1
15:13:31	104.75	55.8	57.7	2.04	0.31	0.2	0.1
15:13:46	105.00	55.8	57.7	2.04	0.31	0.2	0.1
15.14.01	105 25	55.8	57.7	2 04	0.31	0.2	0 1
15.14.16	105,50	55.8	57.7	2.04	0.31	0.2	0,1
15.14.31	105,55	55.8	57.7	2.04	0.31	0.2	0,1
15:14:46	106,70	55.8	57.7	2,04	0,31	0.2	0,1
15:15:01	106,00	55.8	57.7	2,04	0,31	0.2	0,1
15:15:16	106,20	55.9	57.7	1 9/	0,01	0,2	0,1
15.15.10	106,50	55.0	57,7	1,54	0,23	0,2	0,1
15:15:46	107.00	55.9	57,7	1,54	0,29	0,2	0,1
15.15.40	107,00	55,9	57,7	1,54	0,29	0,2	0,1
15.10.01	107,25	55,9	57,7	1,94	0,29	0,2	0,1
15.10.10	107,50	55,9	57,7	1,94	0,29	0,2	0,1
15.10.31	107,75	55,9	57,7	1,94	0,29	0,2	0,1
15:16:46	108,00	55,9	57,7	1,94	0,29	0,2	0,1
15:17:01	108,25	55,9	57,7	1,94	0,29	0,2	0,1
15:17:16	108,50	55,9	57,7	1,94	0,29	0,2	0,1
15:17:31	108,75	55,9	57,7	1,94	0,29	0,2	0,1
15:17:46	109,00	55,9	57,7	1,94	0,29	0,2	0,1
15:18:01	109,25	55,9	57,7	1,94	0,29	0,2	0,1
15:18:16	109,50	55,9	57,7	1,94	0,29	0,2	0,1
15:18:31	109,75	55,9	57,7	1,94	0,29	0,2	0,1
15:18:46	110,00	56,0	57,7	1,84	0,26	0,2	0,1
15:19:01	110,25	56,0	57,7	1,84	0,26	0,2	0,1
15:19:16	110,50	56,0	57,7	1,84	0,26	0,2	0,1
15:19:31	110,75	56,0	57,7	1,84	0,26	0,2	0,1
15:19:46	111,00	56,0	57,7	1,84	0,26	0,2	0,1
15:20:01	111,25	56,0	57,7	1,84	0,26	0,2	0,1
15:20:16	111,50	56,0	57,7	1,84	0,26	0,2	0,1
15:20:31	111,75	56,0	57,7	1,84	0,26	0,2	0,1
15:20:46	112,00	56,0	57,7	1,84	0,26	0,2	0,1
15:21:01	112,25	56,0	57,7	1,84	0,26	0,2	0,1

							1
15:21:16	112,50	56,0	57,7	1,84	0,26	0,2	0,1
15:21:31	112,75	56,1	57,7	1,74	0,24	0,2	0,1
15:21:46	113,00	56,1	57,7	1,74	0,24	0,2	0,1
15:22:01	113,25	56,1	57,7	1,74	0,24	0,2	0,1
15:22:16	113,50	56,1	57,7	1,74	0,24	0,2	0,1
15:22:31	113,75	56,2	57,7	1,64	0,21	0,2	0,1
15:22:46	114,00	56,2	57,7	1,64	0,21	0,2	0,1
15:23:01	114,25	56,2	57,7	1,64	0,21	0,2	0,1
15:23:16	114,50	56,2	57,7	1,64	0,21	0,2	0,1
15:23:31	114,75	56,2	57,7	1,64	0,21	0,2	0,1
15:23:46	115,00	56,2	57,7	1,64	0,21	0,2	0,1
15:24:01	115.25	56.2	57.7	1.64	0.21	0.2	0.1
15:24:16	115.50	56.2	57.7	1.64	0.21	0.2	0.1
15:24:31	115.75	56.3	57.7	1.54	0.19	0.2	0.1
15:24:46	116.00	56.3	57.7	1.54	0.19	0.2	0.1
15:25:01	116 25	56.3	57.7	1.54	0.19	0.2	0,1
15:25:16	116,50	56.3	57.7	1.54	0.19	0.2	0,1
15:25:31	116 75	56.3	57.7	1,54	0.19	0.2	0,1
15:25:46	117.00	56 3	57.7	1,54	0,10	0.2	0,1
15:26:01	117 25	56 3	57.7	1,54	0,10	0.2	0,1
15:26:16	117,20	56.3	57,7	1,54	0,15	0,2	0,1
15:20:10	117,50	56.3	57,7	1,54	0,19	0,2	0,1
15.20.31	110.00	50,5	57,7	1,54	0,19	0,2	0,1
15.20.40	110,00	50,5	57,7	1,34	0,19	0,2	0,1
15.27.01	110,20	56,4 50,4	57,7	1,44	0,16	0,2	0,1
15.27.10	110,50	56,4 50,4	57,7	1,44	0,16	0,2	0,1
15:27:31	118,75	56,4	57,7	1,44	0,16	0,2	0,1
15:27:46	119,00	56,4	57,7	1,44	0,16	0,2	0,1
15:28:01	119,25	56,4	57,6	1,44	0,16	0,2	0,1
15:28:16	119,50	56,4	57,6	1,44	0,16	0,2	0,1
15:28:31	119,75	56,4	57,6	1,44	0,16	0,2	0,1
15:28:46	120,00	56,4	57,6	1,44	0,16	0,2	0,1
15:29:01	120,25	56,5	57,6	1,34	0,13	0,2	0,1
15:29:16	120,50	56,5	57,6	1,34	0,13	0,2	0,1
15:29:31	120,75	56,5	57,6	1,34	0,13	0,2	0,1
15:29:46	121,00	56,5	57,6	1,34	0,13	0,2	0,1
15:30:01	121,25	56,5	57,6	1,34	0,13	0,2	0,1
15:30:16	121,50	56,5	57,6	1,34	0,13	0,2	0,1
15:30:31	121,75	56,5	57,6	1,34	0,13	0,2	0,1
15:30:46	122,00	56,5	57,6	1,34	0,13	0,2	0,1
15:31:01	122,25	56,5	57,6	1,34	0,13	0,2	0,1
15:31:16	122,50	56,6	57,6	1,24	0,09	0,2	0,1
15:31:31	122,75	56,6	57,6	1,24	0,09	0,2	0,1
15:31:46	123,00	56,6	57,6	1,24	0,09	0,2	0,1
15:32:01	123,25	56,6	57,6	1,24	0,09	0,2	0,1
15:32:16	123,50	56,6	57,6	1,24	0,09	0,2	0,1
15:32:31	123,75	56,6	57,6	1,24	0,09	0,2	0,1
15:32:46	124,00	56,6	57,6	1,24	0,09	0,2	0,1
15:33:01	124,25	56,6	57,6	1,24	0,09	0,2	0.1
15:33:16	124,50	56,7	57,6	1,14	0,06	0,2	0.1
15:33:31	124,75	56.7	57.6	1,14	0,06	0,2	0.1
15:33:46	125,00	56,7	57,6	1,14	0,06	0,2	0,1

15:34:01	125,25	56,7	57,6	1,14	0,06	0,2	0,1
15:34:16	125,50	56,7	57,6	1,14	0,06	0,2	0,1
15:34:31	125,75	56,7	57,6	1,14	0,06	0,2	0,1
15:34:46	126,00	56,7	57,6	1,14	0,06	0,2	0,1
15:35:01	126,25	56,7	57,6	1,14	0,06	0,2	0,1
15:35:16	126,50	56,7	57,6	1,14	0,06	0,2	0,1
15:35:31	126,75	56,7	57,6	1,14	0,06	0,2	0,1
15:35:46	127,00	56,7	57,6	1,14	0,06	0,2	0,1
15:36:01	127,25	56,8	57,6	1,04	0,02	0,2	0,1
15:36:16	127,50	56,8	57,6	1,04	0,02	0,2	0,1
15:36:31	127,75	56,8	57,6	1,04	0,02	0,2	0,1
15:36:46	128,00	56,8	57,6	1,04	0,02	0,2	0,1
15:37:01	128,25	56,8	57,6	1,04	0,02	0,2	0,1
15:37:16	128,50	56.8	57,6	1,04	0.02	0,2	0,1
15:37:31	128.75	56.8	57.6	1.04	0.02	0.2	0.1
15:37:46	129.00	56.8	57.6	1.04	0.02	0.2	0.1
15:38:01	129.25	56.8	57.6	1.04	0.02	0.2	0.1
15:38:16	129.50	56.8	57.6	1.04	0.02	0.2	0.1
15:38:31	129 75	56.9	57.6	0.94	-0.03	0.2	0 1
15:38:46	130,00	56.9	57.6	0.94	-0.03	0.2	0,1
15:39:01	130,25	56.9	57.6	0.94	-0.03	0.2	0,1
15:39:16	130 50	56.9	57,0 57,6	0,04	-0.03	0.2	0,1
15:39:31	130 75	56.9	57,0 57,6	0,04	-0.03	0.2	0,1
15:30:46	131.00	56.9	57.6	0,54	-0,03	0,2	0,1
15:40:01	131.25	56.9	57,0	0,54	-0,03	0,2	0,1
15:40:01	121 50	56.0	57,0	0,94	-0,03	0,2	0,1
15.40.10	121.75	50,9	57,0	0,94	-0,03	0,2	0,1
15.40.31	131,75	57,0	57,6	0,04	-0,08	0,2	0,1
15.40.40	132,00	57,0	57,6	0,64	-0,08	0,2	0,1
15.41.01	132,25	57,0	57,6	0,64	-0,08	0,2	0,1
15:41:16	132,50	57,0	57,6	0,84	-0,08	0,2	0,1
15:41:31	132,75	57,0	57,6	0,84	-0,08	0,2	0,1
15:41:46	133,00	57,0	57,6	0,84	-0,08	0,2	0,1
15:42:01	133,25	57,0	57,6	0,84	-0,08	0,2	0,1
15:42:16	133,50	57,0	57,6	0,84	-0,08	0,2	0,1
15:42:31	133,75	57,1	57,6	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:42:46	134,00	57,1	58,0	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:43:01	134,25	57,0	58,0	0,84	-0,08	0,2	0,1
15:43:16	134,50	57,1	58,0	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:43:31	134,75	57,1	58,0	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:43:46	135,00	57,1	58,0	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:44:01	135,25	57,1	58,0	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:44:16	135,50	57,1	58,0	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:44:31	135,75	57,1	58,0	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:44:46	136,00	57,1	58,0	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:45:01	136,25	57,1	58,0	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:45:16	136,50	57,1	58,0	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:45:31	136,75	57,1	58,0	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:45:46	137,00	57,1	58,0	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:46:01	137,25	57,1	58,0	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:46:16	137,50	57,1	58,0	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:46:31	137,75	57,1	58,0	0,74	-0,13	0,2	0,1

15:46:46	138,00	57,2	58,0	0,64	-0,19	0,2	0,1
15:47:01	138,25	57,2	58,0	0,64	-0,19	0,2	0,1
15:47:16	138,50	57,2	58,0	0,64	-0,19	0,2	0,1
15:47:31	138,75	57,2	58,0	0,64	-0,19	0,2	0,1
15:47:46	139,00	57,2	58,0	0,64	-0,19	0,2	0,1
15:48:01	139,25	57,2	58,0	0,64	-0,19	0,2	0,1
15:48:16	139,50	57,2	58,0	0,64	-0,19	0,2	0,1
15:48:31	139,75	57,1	58,0	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:48:46	140,00	57,0	58,0	0,84	-0,08	0,2	0,1
15:49:01	140,25	56,9	58,0	0,94	-0,03	0,2	0,1
15:49:16	140,50	56,8	58,0	1,04	0,02	0,2	0,1
15:49:31	140,75	56,7	58.0	1,14	0.06	0.2	0,1
15:49:46	141,00	56,7	58.0	1,14	0.06	0.2	0,1
15:50:01	141.25	56.6	58.0	1.24	0.09	0.2	0.1
15:50:16	141.50	56.5	58.0	1.34	0.13	0.2	0.1
15:50:31	141 75	56.5	58.0	1 34	0.13	0,2	0 1
15:50:46	142.00	56.4	57.7	1 44	0.16	0,2	0 1
15:51:01	142 25	56.4	57.7	1 44	0.16	0.2	0,1
15:51:16	142 50	56 5	57.7	1.34	0.13	0.2	0,1
15:51:31	142,00	56 5	57.8	1,04	0,10	0.2	0,1
15:51:46	142,75	56.6	57,0 57,6	1,04	0,10	0,2	0,1
15.52.01	143.00	56,0	57,0	1,24	0,05	0,2	0,1
15:52:01	143,25	56,7	57,7	1,14	0,00	0,2	0,1
15.52.10	143,50	50,7	57,7	1,14	0,00	0,2	0,1
15.52.51	143,75	50,0	57,6	1,04	0,02	0,2	0,1
15.52.40	144,00	50,0	57,9	1,04	0,02	0,2	0,1
15.53.01	144,20	56,9	56,0	0,94	-0,03	0,2	0,1
15:53:16	144,50	56,9	57,9	0,94	-0,03	0,2	0,1
15:53:31	144,75	57,0	57,9	0,84	-0,08	0,2	0,1
15:53:46	145,00	57,0	58,1	0,84	-0,08	0,2	0,1
15:54:01	145,25	57,0	58,2	0,84	-0,08	0,2	0,1
15:54:16	145,50	57,0	58,2	0,84	-0,08	0,2	0,1
15:54:31	145,75	57,1	58,2	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:54:46	146,00	57,1	58,2	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:55:01	146,25	57,1	58,2	0,74	-0,13	0,2	0,1
15:55:16	146,50	57,2	58,3	0,64	-0,19	0,2	0,1
15:55:31	146,75	57,2	58,3	0,64	-0,19	0,2	0,1
15:55:46	147,00	57,2	58,3	0,64	-0,19	0,2	0,1
15:56:01	147,25	57,2	58,2	0,64	-0,19	0,2	0,1
15:56:16	147,50	57,2	58,2	0,64	-0,19	0,2	0,1
15:56:31	147,75	57,2	58,3	0,64	-0,19	0,2	0,1
15:56:46	148,00	57,2	58,3	0,64	-0,19	0,2	0,1
15:57:01	148,25	57,3	58,3	0,54	-0,27	0,2	0,1
15:57:16	148,50	57,3	58,3	0,54	-0,27	0,2	0,1
15:57:31	148,75	57,3	58,4	0,54	-0,27	0,2	0,1
15:57:46	149,00	57,3	58,4	0,54	-0,27	0,2	0,1
15:58:01	149,25	57,3	58,3	0,54	-0,27	0,2	0,1
15:58:16	149,50	57,3	58,3	0,54	-0,27	0,2	0,1
15:58:31	149,75	57,3	58,3	0,54	-0,27	0,2	0,1
15:58:46	150,00	57,3	58,3	0,54	-0,27	0,2	0,1
15:59:01	150,25	57,3	58,3	0,54	-0,27	0,2	0,1
15:59:16	150,50	57,3	58,3	0,54	-0,27	0,2	0,1

15:59:31	150,75	57,3	58,3	0,54	-0,27	0,2	0,1
15:59:46	151,00	57,3	58,4	0,54	-0,27	0,2	0,1
16:00:01	151,25	57,4	58,4	0,44	-0,36	0,2	0,1
16:00:16	151,50	57,4	58,4	0,44	-0,36	0,2	0,1
16:00:31	151,75	57,4	58,4	0,44	-0,36	0,2	0,1
16:00:46	152,00	57,4	58,4	0,44	-0,36	0,2	0,1
16:01:01	152,25	57,4	58,4	0,44	-0,36	0,2	0,1
16:01:16	152,50	57,4	58,5	0,44	-0,36	0,2	0,1
16:01:30	152,75	57,5	58,5	0,34	-0,47	0,2	0,1

a = tempo de aquisição dos dados 15 segundos

b = Tm = temperatura da amostra de mel

c = T1 = temperatura do banho de aquecimento

d = L(HMF) = taxa letal para o HMFe = L(DIAST) = taxa letal para a diastase

![](_page_197_Figure_5.jpeg)

![](_page_197_Figure_6.jpeg)

![](_page_197_Figure_7.jpeg)

Figura 49. Ensaio 13. Log (T1-Tm) em função do tempo.

![](_page_198_Figure_0.jpeg)

Figura 50. Ensaio 13. Gráfico da taxa letal para o HMF

![](_page_198_Figure_2.jpeg)

Figura 51. Ensaio 13. Gráfico da taxa letal para a Diastase

ANEXO 3 – Levantamento d	da história	térmica do me	– Ensaios AXIAL
--------------------------	-------------	---------------	-----------------

Tempo	Tempo <sup>a</sup>	Tm⁵	T1 <sup>c</sup>	(T1-Tm)	log(T1-Tm)	L (HMF) <sup>d</sup>	L (DIAST) <sup>e</sup>
(hh:mm:ss)	(min)	(°C)	(°C)				
14:39:19	0,00	26,30	75,00	48,78	1,69	0,02	0,00
14:39:34	0,25	26,30	74,80	48,78	1,69	0,02	0,00
14:39:49	0,50	25,90	74,80	49,18	1,69	0,02	0,00
14:40:04	0,75	25,30	74,70	49,78	1,70	0,02	0,00
14:40:19	1,00	25,40	74,70	49,68	1,70	0,02	0,00
14:40:34	1,25	26,10	74,70	48,98	1,69	0,02	0,00
14:40:49	1,50	25,80	74,70	49,28	1,69	0,02	0,00
14:41:04	1,75	25,60	74,70	49,48	1,69	0,02	0,00
14:41:19	2,00	25,80	74,70	49,28	1,69	0,02	0,00
14:41:34	2,25	26,00	74,70	49,08	1,69	0,02	0,00
14:41:49	2,50	26,10	74,70	48,98	1,69	0,02	0,00
14:42:04	2,75	26,70	74,70	48,38	1,68	0,02	0,00
14:42:19	3,00	27,20	75,00	47,88	1,68	0,02	0,00
14:42:34	3,25	27,50	75,10	47,58	1,68	0,02	0,00
14:42:49	3,50	27,50	75,10	47,58	1,68	0,02	0,00
14:43:04	3,75	27,90	75,10	47,18	1,67	0,02	0,00
14:43:19	4,00	28,30	75,10	46,78	1,67	0,02	0,00
14:43:34	4,25	28,40	75,10	46,68	1,67	0,02	0,00
14:43:49	4,50	28,70	74,90	46,38	1,67	0,02	0,00
14:44:04	4,75	29,50	74,80	45,58	1,66	0,02	0,00
14:44:19	5,00	30,00	74,80	45,08	1,65	0,02	0,00
14:44:34	5,25	30,60	74,70	44,48	1,65	0,03	0,00
14:44:49	5,50	31,30	74,70	43,78	1,64	0,03	0,00
14:45:04	5,75	31,90	74,70	43,18	1,64	0,03	0,00
14:45:19	6,00	31,90	74,70	43,18	1,64	0,03	0,00
14:45:34	6,25	33,10	74,70	41,98	1,62	0,03	0,00
14:45:49	6,50	33,20	74,70	41,88	1,62	0,03	0,00
14:46:04	6,75	34,30	74,70	40,78	1,61	0,03	0,01
14:46:19	7,00	34,50	74,70	40,58	1,61	0,03	0,01
14:46:34	7,25	34,80	74,70	40,28	1,61	0,04	0,01
14:46:49	7,50	35,30	74,70	39,78	1,60	0,04	0,01
14:47:04	7,75	35,80	74,70	39,28	1,59	0,04	0,01
14:47:19	8,00	36,40	75,10	38,68	1,59	0,04	0,01
14:47:34	8,25	37,30	75,20	37,78	1,58	0,04	0,01
14:47:49	8,50	38,90	75,10	36,18	1,56	0,05	0,01
14:48:04	8,75	39,60	75,00	35,48	1,55	0,05	0,01
14:48:19	9,00	41,30	75,00	33,78	1,53	0,06	0,01
14:48:34	9,25	43,00	75,00	32,08	1,51	0,07	0,02
14:48:49	9,50	44,90	75,00	30,18	1,48	0,08	0,02
14:49:04	9,75	46,00	75,00	29,08	1,46	0,09	0,02
14:49:19	10,00	47,30	75,00	27,78	1,44	0,10	0,03
14:49:34	10,25	48,40	75,00	26,68	1,43	0,11	0,03
14:49:49	10,50	48,40	75,00	26,68	1,43	0,11	0,03
14:50:04	10,75	48,90	75,00	26,18	1,42	0,11	0,03

14:50:19	11.00	49.60	75.00	25.48	1.41	0.12	0.04
14.50.34	11 25	50 10	75.00	24.98	1 40	0.13	0,04
14:50:49	11,50	50,90	75.00	24 18	1.38	0.14	0.04
14:51:04	11 75	51,30	75.00	23.78	1.38	0.14	0.05
14:51:19	12.00	51.80	75,00	23.28	1,00	0.15	0,00
14:51:34	12,00	52 20	75,00	22.88	1,07	0.15	0,00
14:51:40	12,25	53 10	75,00	21.00	1,30	0,15	0,05
14.51.49	12,50	53,10	75,00	21,30	1,34	0,10	0,00
14.52.04	12,75	53,30	75,00	21,70	1,04	0,10	0,00
14.52.19	13,00	54,00	75,00	21,00	1,32	0,17	0,07
14:52:34	13,25	54,20	75,00	20,88	1,32	0,18	0,07
14:52:49	13,50	54,60	75,00	20,48	1,31	0,18	0,07
14:53:04	13,75	54,90	75,00	20,18	1,30	0,19	0,07
14:53:19	14,00	55,50	75,00	19,58	1,29	0,20	0,08
14:53:34	14,25	56,00	75,00	19,08	1,28	0,21	0,09
14:53:49	14,50	56,30	75,00	18,78	1,27	0,21	0,09
14:54:04	14,75	57,00	75,00	18,08	1,26	0,22	0,10
14:54:19	15,00	57,40	75,00	17,68	1,25	0,23	0,10
14:54:34	15,25	57,70	75,00	17,38	1,24	0,24	0,11
14:54:49	15,50	58,10	75,00	16,98	1,23	0,25	0,11
14:55:04	15,75	58,70	75,00	16,38	1,21	0,26	0,12
14:55:19	16,00	59,30	75,00	15,78	1,20	0,27	0,13
14:55:34	16,25	59,50	75,00	15,58	1,19	0,28	0,13
14:55:49	16,50	59,90	75,00	15,18	1,18	0,29	0,14
14:56:04	16,75	60,20	75,00	14,88	1,17	0,29	0,15
14:56:19	17,00	60,70	74,80	14,38	1,16	0,31	0,16
14:56:34	17,25	61,10	74,60	13,98	1,15	0,32	0.16
14:56:49	17.50	61.50	74,40	13.58	1.13	0.33	0.17
14:57:04	17.75	61.90	74.40	13.18	1.12	0.34	0.18
14:57:19	18.00	62.20	74.50	12.88	1.11	0.35	0.19
14.57.34	18 25	62 70	74 40	12 38	1 09	0,36	0,20
14:57:49	18.50	63.00	74 60	12.08	1.08	0.37	0,21
14:58:04	18 75	63 40	74,00	11 68	1,00	0.38	0,21
14:58:19	19.00	63 60	74,70	11/18	1,07	0,00	0,22
14:58:34	19,00	64 10	74,00	10.98	1,00	0,00	0,20
14.50.54	10,20	64,10	74,00	10,50	1,04	0,40	0,24
14.50.45	19,50	04,40	74,70	0.00	1,03	0,41	0,20
14.59.04	19,75	05,10	74,70	9,90	1,00	0,44	0,20
14.59.19	20,00	65,10	74,00	9,90	1,00	0,44	0,20
14:59:34	20,25	65,60	74,70	9,48	0,98	0,46	0,30
14:59:49	20,50	65,70	74,80	9,38	0,97	0,46	0,30
15:00:04	20,75	66,00	74,90	9,08	0,96	0,47	0,31
15:00:19	21,00	66,10	74,90	8,98	0,95	0,48	0,32
15:00:34	21,25	66,50	/4,90	8,58	0,93	0,49	0,33
15:00:49	21,50	67,00	74,90	8,08	0,91	0,51	0,35
15:01:04	21,75	67,00	74,90	8,08	0,91	0,51	0,35
15:01:19	22,00	67,20	74,90	7,88	0,90	0,52	0,36
15:01:34	22,25	67,60	75,00	7,48	0,87	0,54	0,38
15:01:49	22,50	68,10	75,00	6,98	0,84	0,56	0,41
15:02:04	22,75	68,00	75,10	7,08	0,85	0,56	0,40
15:02:19	23,00	68,30	75,00	6,78	0,83	0,57	0,42
15:02:34	23,25	68,50	75,00	6,58	0,82	0,58	0,43
15:02:49	23,50	68,70	75,10	6,38	0,80	0,59	0,44

							1
15:03:04	23,75	69,00	75,10	6,08	0,78	0,61	0,46
15:03:19	24,00	69,20	75,00	5,88	0,77	0,62	0,47
15:03:34	24,25	69,30	75,10	5,78	0,76	0,62	0,48
15:03:49	24,50	69,60	75,10	5,48	0,74	0,64	0,50
15:04:04	24,75	69,70	75,10	5,38	0,73	0,64	0,50
15:04:19	25,00	69,90	75,10	5,18	0,71	0,65	0,52
15:04:34	25,25	70,10	75,10	4,98	0,70	0,67	0,53
15:04:49	25,50	70,30	75,20	4,78	0,68	0,68	0,54
15:05:04	25,75	70,40	75,10	4,68	0,67	0,68	0,55
15:05:19	26,00	70,50	75,20	4,58	0,66	0,69	0,56
15:05:34	26,25	70,70	75,20	4,38	0,64	0,70	0,57
15:05:49	26,50	70,80	75,20	4,28	0,63	0,71	0,58
15:06:04	26,75	70,90	75,20	4,18	0,62	0,71	0,59
15:06:19	27,00	71,20	75,20	3,88	0,59	0,73	0,61
15:06:34	27,25	71,30	75,20	3,78	0,58	0,74	0,62
15:06:49	27,50	71,50	75,30	3,58	0,55	0,75	0,64
15:07:04	27,75	71,60	75,30	3,48	0,54	0,75	0,64
15:07:19	28,00	71,60	75,20	3,48	0,54	0,75	0,64
15:07:34	28,25	71,80	75,30	3,28	0,52	0,77	0,66
15:07:49	28,50	72,00	75,30	3,08	0,49	0,78	0,68
15:08:04	28,75	72,00	75,30	3,08	0,49	0,78	0,68
15:08:19	29,00	72,20	75,30	2,88	0,46	0,79	0,70
15:08:34	29,25	72,30	75,30	2,78	0,44	0,80	0,70
15:08:49	29,50	72,40	75,40	2,68	0,43	0,81	0,71
15:09:04	29,75	72,40	75,30	2,68	0,43	0,81	0,71
15:09:19	30,00	72,60	75,40	2,48	0,39	0,82	0,73
15:09:34	30,25	72,70	75,30	2,38	0,38	0,83	0,74
15:09:49	30,50	72,70	75,40	2,38	0,38	0,83	0,74
15:10:04	30,75	72,80	75,30	2,28	0,36	0,83	0,75
15:10:19	31,00	72,90	75,40	2,18	0,34	0,84	0,76
15:10:34	31,25	73,00	75,40	2,08	0,32	0,85	0,77
15:10:49	31,50	73,00	75,40	2,08	0,32	0,85	0,77
15:11:04	31,75	73,10	75,40	1,98	0.30	0,85	0.78
15:11:19	32,00	73,10	75,40	1,98	0.30	0,85	0.78
15:11:34	32,25	73,10	75,30	1,98	0.30	0,85	0.78
15:11:49	32,50	73,10	75,40	1,98	0,30	0,85	0,78
15:12:04	32,75	73,20	75,40	1,88	0,27	0,86	0,79
15:12:19	33,00	73,20	75,40	1,88	0,27	0,86	0,79
15:12:34	33.25	73,30	75,30	1,78	0.25	0,87	0.80
15:12:49	33,50	73,30	75,40	1,78	0.25	0,87	0.80
15:13:04	33,75	73,40	75,40	1,68	0.22	0,88	0.81
15:13:19	34,00	73,40	75,40	1,68	0.22	0,88	0.81
15:13:34	34.25	73.40	75.40	1.68	0.22	0.88	0.81
15:13:49	34.50	73.40	75.40	1.68	0.22	0.88	0.81
15:14:04	34.75	73.60	75.40	1.48	0.17	0.89	0.83
15:14:19	35.00	73.50	75.40	1.58	0.20	0.88	0.82
15:14:34	35.25	73.50	75.40	1.58	0.20	0.88	0.82
15:14:49	35.50	73.50	75.40	1.58	0.20	0.88	0.82
15:15:04	35,75	73.60	75.40	1.48	0.17	0.89	0.83
15:15:19	36.00	73.60	75.40	1.48	0.17	0.89	0.83
15:15:34	36.25	73.60	75,40	1.48	0.17	0.89	0.83
	-, -	- ,	-, -	, -	- ,	· ,	-,

							1
15:15:49	36,50	73,60	75,40	1,48	0,17	0,89	0,83
15:16:04	36,75	73,60	75,40	1,48	0,17	0,89	0,83
15:16:19	37,00	73,70	75,40	1,38	0,14	0,90	0,84
15:16:34	37,25	73,60	75,40	1,48	0,17	0,89	0,83
15:16:49	37,50	73,70	75,40	1,38	0,14	0,90	0,84
15:17:04	37,75	73,70	75,40	1,38	0,14	0,90	0,84
15:17:19	38,00	73,70	75,40	1,38	0,14	0,90	0,84
15:17:34	38,25	73,70	75,40	1,38	0,14	0,90	0,84
15:17:49	38,50	73,60	75,40	1,48	0,17	0,89	0,83
15:18:04	38,75	73,70	75,40	1,38	0,14	0,90	0,84
15:18:19	39,00	73,60	75,40	1,48	0,17	0,89	0,83
15:18:34	39,25	73,70	75,40	1,38	0,14	0,90	0,84
15:18:49	39,50	73,70	75,40	1,38	0,14	0,90	0,84
15:19:04	39,75	73,70	75,40	1,38	0,14	0,90	0,84
15:19:19	40,00	73,80	75,40	1,28	0,11	0,91	0,86
15:19:34	40,25	73,80	75,40	1,28	0,11	0,91	0,86
15:19:49	40,50	73,80	75,40	1,28	0,11	0,91	0,86
15:20:04	40,75	73,80	75,30	1,28	0,11	0,91	0,86
15:20:19	41,00	73,80	75,40	1,28	0,11	0,91	0,86
15:20:34	41,25	73,80	75,40	1,28	0,11	0,91	0,86
15:20:49	41,50	73,80	75,40	1,28	0,11	0,91	0.86
15:21:04	41,75	73,80	75,40	1,28	0,11	0,91	0.86
15:21:19	42,00	73,70	75,40	1,38	0,14	0,90	0,84
15:21:34	42,25	73,80	75,40	1,28	0,11	0,91	0.86
15:21:49	42,50	73,70	75,30	1,38	0,14	0,90	0,84
15:22:04	42,75	73,80	75,30	1,28	0,11	0,91	0.86
15:22:19	43.00	73.80	75.40	1.28	0.11	0.91	0.86
15:22:34	43.25	73.80	75.00	1.28	0.11	0.91	0.86
15:22:49	43.50	73.80	75.00	1.28	0.11	0.91	0.86
15:23:04	43.75	73.80	75.00	1.28	0.11	0.91	0.86
15:23:19	44.00	73.80	75.00	1.28	0.11	0.91	0.86
15:23:34	44.25	73.80	75.00	1.28	0.11	0.91	0.86
15:23:49	44.50	73.80	75.00	1.28	0.11	0.91	0.86
15:24:04	44.75	73.80	75.00	1.28	0.11	0.91	0.86
15:24:19	45.00	73.80	75.00	1.28	0.11	0.91	0.86
15:24:34	45.25	73.80	75.00	1.28	0.11	0.91	0.86
15:24:49	45.50	73.80	75.00	1.28	0.11	0.91	0.86
15:25:04	45.75	73.80	75.00	1.28	0.11	0.91	0.86
15:25:19	46.00	73.80	75.00	1.28	0.11	0.91	0.86
15:25:34	46.25	73.80	75.00	1.28	0.11	0.91	0.86
15:25:49	46.50	73.90	75.00	1.18	0.07	0.91	0.87
15:26:04	46.75	73.80	75.00	1.28	0.11	0.91	0.86
15:26:19	47.00	73.80	75.00	1.28	0.11	0.91	0.86
15:26:34	47.25	73.80	75.00	1,28	0.11	0.91	0.86
15:26:49	47.50	73.80	75.00	1,28	0.11	0.91	0.86
15:27:04	47 75	73,80	75.00	1,28	0 11	0.91	0,86
15:27:19	48.00	73.90	75.00	1.18	0.07	0.91	0.87
15:27:34	48.25	73.90	75.00	1.18	0.07	0.91	0.87
15:27:49	48.50	73.90	75.00	1.18	0.07	0.91	0.87
15:28:04	48.75	73.90	75.00	1.18	0.07	0.91	0.87
15:28:19	49.00	73.90	75.00	1.18	0.07	0.91	0.87
		,	· -,••	· , · 🛥	-, <b>-</b> .	-,-·	-,

15:28:34	49,25	73,90	75,00	1,18	0,07	0,91	0,87
15:28:49	49,50	73,90	75,00	1,18	0,07	0,91	0,87
15:29:04	49,75	73,80	75,10	1,28	0,11	0,91	0,86
15:29:19	50,00	73,90	75,10	1,18	0,07	0,91	0,87
15:29:34	50,25	73,90	75,10	1,18	0,07	0,91	0,87
15:29:49	50,50	73,90	75,10	1,18	0,07	0,91	0,87
15:30:04	50,75	73,90	75,10	1,18	0,07	0,91	0,87
15:30:19	51,00	73,90	75,10	1,18	0,07	0,91	0,87
15:30:34	51,25	73,90	75,10	1,18	0,07	0,91	0,87
15:30:49	51,50	73,90	75,10	1,18	0,07	0,91	0,87
15:31:04	51,75	73,90	75,10	1,18	0,07	0,91	0,87
15:31:19	52,00	73,90	75,10	1,18	0,07	0,91	0,87
15:31:34	52,25	73,90	75,10	1,18	0,07	0,91	0,87
15:31:49	52,50	74,00	75,10	1,08	0,03	0,92	0,88
15:32:04	52,75	73,90	75,10	1,18	0,07	0,91	0,87
15:32:19	53,00	74,00	75,10	1,08	0,03	0,92	0,88
15:32:34	53,25	74,00	75,10	1,08	0,03	0,92	0,88
15:32:49	53,50	74,00	75,10	1,08	0,03	0,92	0,88
15:33:04	53,75	73,90	75,10	1,18	0,07	0,91	0,87
15:33:19	54,00	73,90	75,10	1,18	0,07	0,91	0,87
15:33:34	54,25	74,00	75,50	1,08	0,03	0,92	0,88
15:33:49	54,50	74,00	75,40	1,08	0,03	0,92	0,88
15:34:04	54,75	74,20	75,40	0,88	-0,06	0,94	0,90
15:34:19	55,00	74,30	75,20	0,78	-0,11	0,94	0,91
15:34:34	55,25	74,40	75,30	0,68	-0,17	0,95	0,93
15:34:42	55,50	74,50	75,00	0,58	-0,24	0,96	0,94

 $\begin{array}{c} 13.34.42 \\ a = tempo de aquisição dos dados 15 segundos \\ b = Tm = temperatura da amostra de mel \\ c = T1 = temperatura do banho de aquecimento \\ d = L(HMF) = taxa letal para o HMF \\ e = L(DIAST) = taxa letal para a diastase \\ \end{array}$ 

![](_page_204_Figure_0.jpeg)

Figura 52. Ensaio Axial. Levantamento térmico em função do tempo.

![](_page_204_Figure_2.jpeg)

Figura 53. Ensaio Axial. Log (T1-Tm) em função do tempo.

![](_page_205_Figure_0.jpeg)

Figura 54. Ensaio Axial. Gráfico da taxa letal para o HMF

![](_page_205_Figure_2.jpeg)

Figura 55. Ensaio Axial. Gráfico da taxa letal para a Diastase