

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS E AGRÍCOLA

Parcer

*Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Raquel Zoéga Martins da Silva e aprovada pela Comissão Julgadora em 06.03.86
Campinas, 06 de fevereiro de 1986.*

Theo Gieckbusch
Presidente da Banca

AVALIAÇÃO DE CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO NA
DETERIORAÇÃO DA QUALIDADE DE FATIAS DE CE-
BOLAS DESIDRATADAS

RAQUEL ZOÉGA MARTINS DA SILVA
Engenheira de Alimentos

02/86

Prof. Dr. Theo G. Kieckbusch
Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos
da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do
Título de "Mestre" em Engenharia de Alimentos

1985
Campinas - São Paulo

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos que me ensinaram a importância
de um ideal

Darcy e Sonia, meus pais.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch, pela orientação e dedicação para a conclusão deste trabalho.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola (FEAA) da Unicamp.

Ao Dr. Nelson José Beraquet, chefe do Centro de Tecnologia de Carne, pela compreensão e apoio.

Ao Banco do Brasil/FIPEC, pelo apoio financeiro parcial.

À Fapesp, pelo apoio financeiro.

A Eliete Vaz de Faria, pela caracterização da embalagem.

A Gislene Capovilla, pela obtenção dos dados das isotermas.

A Eliete, Hana, Liogi, Lucia Regina, Marisa, Miriam, Roger, Roberto, Rosires e Wilsinho, pelos conselhos e pela amizade.

À ABIA (Associação Brasileira das Indústrias de Alimentos) pelo fornecimento das cópias.

Í N D I C E

	Página
RESUMO	01
SUMMARY	02
I. INTRODUÇÃO	03
II. DESIDRATAÇÃO DE FATIAS DE CEBOLAS	
II.1. Introdução	06
II.2. Seleção de Matéria-Prima	10
II.3. Preparo da Cebola para Secagem	13
II.4. Desidratação de Fatias de Cebolas	15
II.5. Resultados e Discussão de Ensaio de Secagem	23
III. ATRIBUTOS DE QUALIDADE DE CEBOLA DESIDRATADA, SUA AVALIAÇÃO E VARIAÇÃO COM AS CONDIÇÕES DE ARMAZENA- MENTO	
III.1. Introdução	25
III.2. Cinética de Degradação de um Alimento Desidratado	26
III.3. Materiais e Métodos para as Análises Físicas, Químicas e Sensoriais Utilizadas no Presente Trabalho	31
III.4. Antecedentes Relativos ao Armazenamento de Cebola Desidratada	40
IV. ATIVIDADE DE ÁGUA EM CEBOLA DESIDRATADA: ANTECEDENTES E DETERMINAÇÕES	
IV. 1. Introdução	46
IV. 2. Atividade de Água e Estabilidade de Alimentos ...	47
IV. 3. Isotermas de Sorção	49
IV. 4. Materiais e Métodos	59

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS ENSAIOS DE ARMAZENAMENTO	
V.1. Introdução	73
V.2. Desenvolvimento da Cor durante o Armazenamento	75
V.3. Interpretação da Perda de Qualidade da Cebola Armazenada em Termos de Cinética Química	89
V.4. Resultados e Discussão da Análise Sensorial	99
V.5. Determinação do Tempo Limite de Armazenamento	105
V.6. Resultados e Discussão da Reidratação	110
VI. CONCLUSÕES	113
REFERÊNCIAS	116

R E S U M O

Foi realizado um estudo experimental sobre a variação de qualidade de fatias de cebola "Baia Piriforme", desidratada a diferentes níveis de umidade e armazenadas em latas a várias temperaturas (0°C, 9,5°C, 23°C e 35°C). A desidratação do alimento foi acompanhada monitorando o desenvolvimento da cor (queda da luminosidade) e por avaliações sensoriais realizadas por uma equipe de provadores.

Em termos de cor, a taxa de degradação é lenta para baixos valores de atividade de água, mas aumenta consideravelmente após um certo nível crítico.

O efeito da temperatura sobre a velocidade de deteriorização é muito importante sobretudo para baixos valores de atividade de água. Valores de Q_{10} encontrados variam de 3,9 ($a_w = 0,55$) até 8,7 ($a_w = 0,15$).

A taxa de degradação dos produtos sulfitados é muito menor do que dos não sulfitados, mas o odor de dióxido de enxofre (SO_2) diminui sua aceitabilidade.

A isoterma de Caurie correlaciona bem os dados de equilíbrio entre a cebola desidratada e o ar úmido, e fornece um valor de umidade ótima, acima da qual a deterioração é acelerada.

S U M M A R Y

An experimental study concerning quality loss of dehydrated onion slices ("Baia Piriforme") was performed. The slices were dried to different moisture levels and stored in cans, under several temperatures (0°C, 9,5°C, 23°C and 35°C). The deterioration was followed by monitoring the colour development (mainly the drop in luminescence) and by sensory evaluation made by a non-trained panelist.

In terms of colour, the rate of deterioration is slow at low values of the water activity, but increases considerably after a critical level.

The temperature effect is very important at low values of water activity. Values of Q_{10} found ranged from 3,9 (at $a_w = 0,55$) to 8,7 (at $a_w = 0,15$).

The rate of quality loss of sulfited products is much lower than those not sulfited, but a strong SO_2 -odor diminishes its acceptance.

Caurie isotherm gave a good fit to the air-onion equilibrium data and provided a value for the limit water content beyond which the degradation is accelerated.

INTRODUÇÃO

O deficiente sistema de estoques reguladores e a existência de períodos de coincidência da safra da cebola, propicia no Brasil grande oscilação de preço deste produto no mercado (Camargo e Arruda, 1977).

A não existência de uma política governamental racional com relação à produção e distribuição de cebolas favorece esse desequilíbrio com prejuízos para o produtor e o consumidor. Nos primeiros 9 meses de 1985, a cebola foi o produto agrícola que sofreu maior elevação de preços no varejo, cerca de 800%. (Pereira, 1985).

Uma rede de estoques reguladores exige uma infra-estrutura específica e somente o perfeito conhecimento dos fatores relacionados com a manutenção da qualidade da cebola nos longos períodos pós-colheita é que permitem efetuar um bom armazenamento da produção.

Segundo Garcia et al (1977) nem todas as variedades apresentam boa resistência ao armazenamento. Dentre as variedades mais comercializadas no Brasil, as cultivares "Granex", "Texas" e "Baia Piriforme", esta última parece ter comportamento superior na armazenagem ambiente e frigorificada. Bem curada no campo e submetida a pré-secagem, cebolas de cultivar "Baia Piriforme" podem ser armazenadas em locais amplos e ventilados por cerca de 3 meses. As outras variedades têm um período de conservação menor (até 50 dias). Após este período, a velocidade de deterioração é extremamente rápida. A conservação de cebola armazenada em câmaras frigoríficas (0°C, 80% umidade relativa) vai depender sobretudo do cultivar: A "Baia Piriforme" apresentou 5% de deterioração após 6 meses, contra 65% da

"Granex" e 75% da "Texas Grano".

A irradiação ionizante é um tratamento bastante efetivo para retardar o brotamento, crescimento microbiano e também a deterioração e a cor no produto processado, porém é proibido pela legislação brasileira (Mahmoud et al, 1978; Farkas, 1978).

O processamento de cebolas é outra forma de preservar suas características. Neste caso obtém-se um novo produto, com outro potencial de mercado. Um produto processado de utilização bem conhecida, por exemplo, é a pasta de cebola. Outras formas de processamento visando a preservação são o "pickles" de cebolas, a conservação em salmoura ou o seu congelamento.

A desidratação de fatias de cebola é a forma de processamento que induz menores transformações irreversíveis no produto. Se a secagem for bem conduzida, pode ser obtido um produto seco que, ao ser reconstituído, poderá substituir o produto "in natura" em quase todas as aplicações.

A padronização internacional indica as seguintes formas de cebolas desidratadas: pó de cebolas ou "grits" com 6% de umidade, fatias ou anéis, flocos ou pedaços com limites de umidade de 8%. (ISO, 1981).

A literatura técnica sobre o assunto (Van Arsdel et al, 1973); Luh e Woodroof, 1975) sugere a desidratação até umidade de 4%.

Foram considerados importantes dois trabalhos sobre o armazenamento de cebolas desidratadas (Peleg et al, 1970; Aguirre et al, 1985). Ambos não são conclusivos sobre os limites de umidade necessários, pois todo o produto era seco até 4-5% de água e a preocupação básica foi verificar o efeito do tipo de embalagem sobre a manutenção da qualidade.

Sob o ponto de vista de consumo direto de energia durante o processamento, um estudo visando definir a umidade residual ótima

para o armazenamento pode parecer irrelevante, pois, a redução de 8 para 4% de umidade envolve apenas a retirada de 0,73% da água total a ser eliminada. Em um processo contínuo a contra-corrente, usando um secador comum de um estágio, entretanto, o tempo de residência necessário para eliminar esta fração de umidade corresponde a quase a metade do tempo total de secagem (Kieckbusch, 1982). Isto é decorrência da elevada higroscopicidade do produto. Considerando que durante este período o material permanece a temperaturas mais elevadas, é aconselhável fazer a desorção final em um segundo estágio, usando ar seco, a temperaturas mais brandas. Uma definição correta da umidade final necessária poderia eliminar grande parte destes custos na secagem.

O presente trabalho visou definir a influência do conteúdo de umidade de fatias de cebola desidratadas na manutenção da qualidade das mesmas, quando armazenadas a diferentes temperaturas. Desta maneira, a pesquisa procurou levantar subsídios técnicos que permitam indicar uma correlação entre tempo de secagem com tempo e condições de armazenamento que minimizem o custo total para cada aplicação. Foram utilizadas cebolas, cultivar "Baía Piriforme", colhida na região de Piedade, São Paulo.

O produto desidratado utilizado nesta pesquisa foi obtido em ensaios de secagem realizados como parte de projeto de pesquisa UNICAMP/FIPEC nº 361 (Kieckbusch et al., 1984). Uma descrição do processo de secagem e os produtos obtidos são apresentados no Capítulo II. Considerações sobre armazenamento de produtos secos e seu controle de qualidade são feitos no Capítulo III. Pela sua importância no armazenamento, a atividade de água ou na cebola desidratada foi tratada em especial no Capítulo IV. A apresentação dos resultados dos ensaios de armazenamento e sua discussão estão condensados no Capítulo V.

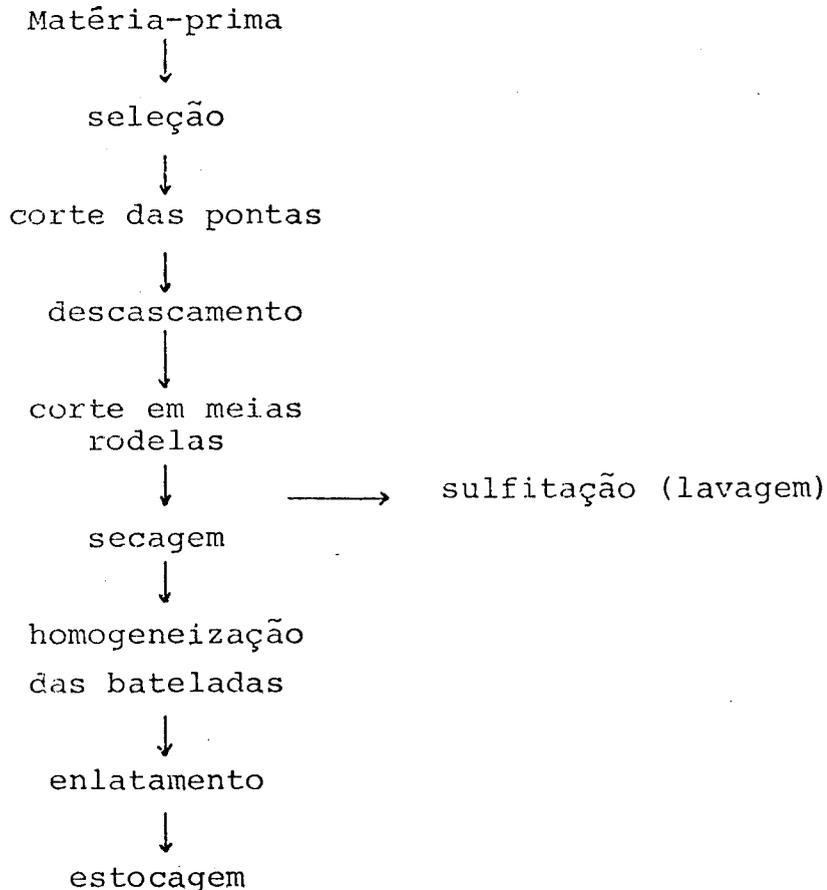
CAPÍTULO II

DESIDRATAÇÃO DE FATIAS DE CEBOLAS

II.1. Cuidados especiais na secagem de fatias de cebolas

O estudo experimental do comportamento de cebolas desidratadas durante o armazenamento pressupõe um processamento adequado. Este não se limita apenas à desidratação propriamente dita, mas contempla também um série de etapas de pré-processamento. A seqüên-
de operações usadas na presente pesquisa está esquematizada na Figura II.1. (Van Arsdel et al, 1973).

Figura II.1. Fluxograma de Processo de Desidratação de Fatias de
bolas.



Esse processo se diferencia da desidratação da maioria dos vegetais, pela necessidade de serem preservados intactos os elementos que atuam no mecanismo de formação do gosto e odor. A matéria-prima portanto, não pode ser submetida a um branqueamento, que iria auxiliar a preservação da cor pela inativação das polifenol oxidases mas que destruiria o complexo enzimático responsável pela formação do aroma e do fator pungente da cebola.

O aroma ou odor característico das cebolas é devido a voláteis, principalmente compostos orgânicos contendo enxofre. Estes voláteis estão ausentes no tecido intacto mas são desenvolvidos imediatamente após o corte ou esmagamento das células. O mesmo acontece com o fator lacrimejante. As enzimas (aliinase) atuam sobre os precursores de aromas (sulfóxidos de alquil ou alquínil cisteína), essencialmente, através de três sequências de reações em paralelo. Uma leva aos compostos tiosulfinatos e tiosulfonatos, responsáveis pelo aroma característico de cebolas frescas, enquanto que uma outra cadeia de reações produz o fator lacrimejante (syn-propanetial-S-óxido). Todos estes compostos são instáveis e tendem a sofrer decomposição sobretudo em propanal e sulfetos, que modulados pelos açúcares, também participam do odor característico (Whitaker, 1976; apud, Block, 1979). A terceira sequência de reações produz o ácido pirúvico e este fato tem sido sugerido para, indiretamente, quantificar o potencial aromático remanescente em cebolas processadas.

A tecnologia para a obtenção de um produto desidratado de boa qualidade deve estar baseada na preservação deste complexo sistema de formação do gosto e odor da cebola. Uma etapa importante, pelo exposto acima, é o corte da cebola, que deve evitar o esmagamento dos tecidos. Este corte deve ser feito normal ao eixo da cebola, para desta maneira facilitar a saída de água e assim diminuir o tempo

de processamento. Um corte perfeito, com o mínimo de destruição de células, evitará a desnecessária exudação do líquido citoplasmático responsável por grande parte do escurecimento da superfície do produto durante a secagem.

Outro ponto a considerar é o efeito do binômio tempo-temperatura sobre a inativação da aliinase. É sabido que o congelamento destrói esta enzima mas não existe informação sobre sua resistência a um tratamento térmico em torno de 70°C , que é o nível de temperatura do ar frequentemente utilizado em secadores (Whitaker, 1970). Para contornar o escurecimento não enzimático durante a secagem, seria aconselhável manter certos limites de temperaturas, muitas vezes na forma de uma programação decrescente: iniciar a 80°C e terminar a 50°C (Mazza et al, 1980). Este ciclo também favoreceria a preservação da atividade enzimática pois o período a alta temperatura corresponde ao de maior conteúdo de umidade na cebola que assim ficaria próxima à temperatura de bulbo úmido do ar. Por outro lado, realizar a secagem final a 50°C é uma operação extremamente improdutiva, dada a alta higroscopicidade da cebola. O mais conveniente e utilizado nas grandes instalações de secagem é proceder à desidratação em dois estágios. No início uma secagem convencional, conforme indicado acima. No momento em que a cebola tiver de 8 a 10% de umidade apenas, transferir o produto a outro secador que comporte maior volume de material e submetê-lo à ação de ar seco e apenas ligeiramente aquecido.

Um último aspecto a ser considerado é controvertido e diz respeito a perdas durante a secagem, de compostos orgânicos voláteis responsáveis pelo gosto e odor da cebola. Existem vários estudos procurando estabelecer os mecanismos de retenção de aroma em alimentos líquidos secos em ar quente, e a teoria que melhores resultados

apresentou foi a de Thijssen e Rulkens, (1968). Segundo ela, a difusividade dos compostos orgânicos é mais prejudicada pela diminuição da umidade no alimento do que a difusividade da própria água. Desta maneira, as condições de operação que favorecem a secagem rápida da superfície dos alimentos irão favorecer a retenção dos aromas, pois os mesmos ficariam presos no interior da partícula circundados por uma camada superficial mais seca, impermeável a eles, mas ainda permeável à água. Este mecanismo explica muito bem a retenção de aromas na secagem por aspersão de alimentos líquidos (apud, King et al, 1984).

No caso da cebola entretanto, os aromas que existem são aqueles que se formaram na superfície das partículas em decorrência dos cortes das células, durante o fatiamento. Pode ser esperado que a quantidade de voláteis que será formado quando todo o tecido for rompido será muito maior. Portanto, parece não ser necessário preservar estes aromas já formados, mas sim os precursores e as enzimas, que não são voláteis. Mazza e Le Maquer (1979) entretanto, estudaram a retenção dos voláteis formados em reações secundárias no complexo sistema de formação de aromas na cebola, e constataram que o modelo de Thijssen se aplica com rigor à retenção de aromas. Um resultado particularmente contundente é a maior retenção de voláteis com o aumento de temperatura do ar. Isto confirma a teoria de Thijssen pois com altas temperaturas a secagem superficial é mais rápida, encapsulando assim o aroma, porém é contrário ao princípio da inativação enzimática, que preconiza maior perda de atividade, a não ser que o tempo de secagem seja diminuído suficientemente para compensar. Estes resultados contraditórios exigem maior estudo a respeito para fornecer uma resposta.

II.2. Seleção de Matéria-Prima

Todas as cebolas usadas no presente trabalho foram da cultivar "Baia Piriforme", colhidas no pico de safra em Piedade, região de Sorocaba, em novembro de 1983, e adquiridas na CEASA-Campinas. O próprio fornecedor fez uma seleção por tamanhos, sendo escolhidos bulbos de diâmetros entre 5 e 7 cm. O conteúdo de umidade, determinado por secagem em estufa à vácuo a 60°C por 24 horas, variou de 87,5% a 88,5% e o Brix de 11,5% a 12,5%.

A região de Sorocaba (SP) é a responsável pela quase totalidade da produção da cultivar "Baia Piriforme", sendo que em 1984 foram colhidas 128 mil toneladas em duas safras anuais.

Entre as cultivares mais comercializadas no Brasil, "Baia Piriforme", "Granex" e "Texas", estudadas por Aguirre *et al* (1982), quanto as características de secagem, a "Baia Piriforme" parece ser favorecida. Neste estudo o enfoque principal foi dado ao rendimento e à qualidade dos produtos desidratados nas formas de meias rodela e pó.

Os ensaios de secagem foram efetuados em secador-piloto de bandejas com circulação de ar quente à 75°C. O produto final tinha cerca de 5% de umidade.

Ainda Aguirre *et al* (1982) observaram que a cultivar "Baia Piriforme" apresentou rendimento de processo (quantidade, (kg), de rodela de cebola por quantidade (kg), de produto seco conforme especificações) de 12,6:1, enquanto a cultivar "Granex" e a "Texas" alcançaram 14,7:1 e 14,5:1 respectivamente. A razão de secagem (quantidade (kg), de cebola preparada para secagem para produzir 1 kg de cebola seca nas especificações) para a "Baia Piriforme" foi de 10,6:1, a "Texas" 12,7:1 e a "Granex" 12,6:1. Esses resultados são facilmente explicados pelo teor de sólidos to-

tais da matéria-prima, sendo 12% para a "Baia Piriforme", 9,5% e 9,8% respectivamente para a "Granex" e "Texas".

Uma preocupação básica da indústria de produtos desidratados é a relação entre matéria-prima adquirida e a quantidade de produto desidratado obtido. No caso da matéria-prima possuir um baixo teor de sólidos, além de um baixo rendimento industrial, dependerá maior gasto de energia para secagem do produto, com reflexo direto no custo do mesmo.

Utilizando no processamento equipamento similar ao encontrado na indústria, os mesmos autores obtiveram os valores para as perdas por descascamento e acabamento dados pela Tabela II.1.

Tabela II.1. Perdas no Descascamento e Acabamento de Cebolas durante Processamento (Aguirre et al, 1982).

Cultivar	% Perdas Médias
Granex 33	11,2
Texas Grano	10,2
Baia Piriforme	12,1

O efeito do alto conteúdo de sólidos solúveis na economia é parcialmente compensada pela menor produtividade destas cebolas no campo. Neste sentido Stringheta e Buso (1982) realizaram uma pesquisa com 10 cultivares listados na Tabela II.2.

Tabela II.2. Valores de Produtividade (t/ha), sólidos totais (%) e rendimento industrial teórico (kg/ha) entre cultivares de cebola (Stringheta e Buso, 1982).

Cultivares	Produção (t/ha)	Sólidos Totais (%)	Rendimento Industrial teórico (kg/ha)
Baia Piriforme	34,00	11,2	3.808,0
White Grano	31,53	10,0	3.153,0
Dehydrator nº 7	23,71	18,1	4.291,5
Primeiro	23,50	14,6	3.431,0
White Mexican	23,25	12,2	2.836,5
Creoso	18,13	16,1	2.918,9
Dehydrator nº 3	16,19	16,6	2.687,5
Dehydrator nº 4	15,84	18,8	2.977,4
White Creole	15,34	19,6	3.006,6
Dehydrator nº 6	11,97	12,1	1.448,5

Pela Tabela II.2. pode ser observado que em termos de rendimento industrial teórico (kg de massa desidratada/ha), sem considerar as perdas, a cultivar "Baia Piriforme", se coloca em segundo lugar, próxima da Dehydrator nº 7. Portanto, tudo indica que no momento, a cultivar "Baia Piriforme" é a matéria-prima mais indicada para ser industrializada no Brasil.

II.3. Preparo da Cebola para Secagem

O equipamento usado na presente pesquisa era a nível de laboratório e portanto não permitiria extrapolação para valores a serem encontrados na indústria. Desta maneira não houve preocupação em verificar rendimentos do processo. Neste sentido o trabalho de Aguirre et al (1982) deve ser consultado.

No presente trabalho a meta não foi poupar matéria-prima, mas sim selecionar o material da mais alta qualidade e o rejeito médio foi da ordem de 25%, sendo que pelo menos 10% correspondem a invólucros que poderiam ter sido utilizados em escala industrial.

O bulbo era cortado em dois, ao longo de seu eixo maior e em seguida esfatiado em um cortador de legumes tipo "Food Processor", marca "Cuisinart" (França), cuja espessura de corte foi de aproximadamente 3 mm. O sistema de alimentação original do equipamento foi adaptado a fim de permitir o corte da cebola no sentido normal ao eixo.

Os esfatiamentos eram realizados minutos antes de ser carregado o secador.

As fatias de cebola não foram lavadas, seguindo a seqüência das etapas de processamento dos textos clássicos (Van Arsdel et al, 1973; Luh e Woodroof, 1975). Nas pesquisas do ITAL foi incluída a lavagem em água corrente, mesmo nos casos em que foi feita a sulfitação, havendo considerável perda de solutos por lixiviação, conforme indicado na Tabela II.3 (Aguirre et al, 1982).

Tabela II.3. Perdas de sólidos solúveis na lavagem de fatias de cebolas (4 mm de espessura) (Aguirre et al, 1982).

Cultivar	% dos sólidos totais iniciais
Granex - 33	14,6
Texas Grano 302	15,4
Baia Piriforme	17,4

Experiências preliminares, realizadas com secador em escala de laboratório indicaram que a lavagem diminui a tendência ao escurecimento do produto durante a secagem, devido à remoção da solução que embebe a superfície das fatias, e que é a principal responsável pela formação da coloração escura. Por outro lado esta remoção também é obtida na sulfitação, e portanto, a lavagem antecedendo uma etapa de sulfitação é dispensável (Kieckbusch et al, 1984). Ambos os processos implicam em perdas de sólidos. Aguirre et al (1982), realizando a lavagem e a sulfitação, obtiveram perdas de quase 25% no caso da cebola "Baia Piriforme".

A secagem quando realizada com ar a 75°C, mostrou considerável desenvolvimento de cor, havendo portanto a necessidade de um tratamento preventivo. Este consistiu em uma simples lavagem com água ou na sulfitação. Esta última foi realizada com uma solução de metabissulfite de sódio em água a concentrações variadas. O tratamento (lavagem ou sulfitação) foi realizado por imersão, mergulhando a bandeja contendo a cebola cortada em oito litros de líquido por dois minutos, com agitação suave do conjunto.

Alguns ensaios de secagem com ar a 60°C também sofreram sulfitação, a fim de se avaliar o efeito do SO₂ no produto.

Esta etapa acarretou uma perda de solúveis na ordem de 20% por vez, e portanto, precisa ser otimizada.

II.4. Desidratação de fatias de cebolas

Existem diversos trabalhos que tratam da desidratação de cebolas (Aguirre et al., 1982; Stringheta e Buso, 1982; Peleg et al., 1970; Hubinger, 1985; Gowda e Gupta, 1976), mas apenas Mazza e Le Maguer (1980), e Finzer (1984) se preocuparam em fazer uma análise dos fatores que afetam a cinética da secagem.

Na desidratação da cebola, utilizando fluxo de ar aquecido, temos simultaneamente transferência de massa e calor, dificilmente quantificáveis visto que estes processos ocorrem sobretudo no interior do material e dependerão da morfologia do produto e dos valores locais de temperatura, pressão e composição. No caso da cebola, a quantificação do processo se complica devido à grande contração de volume das fatias, que é proporcional ao volume de água evaporada. Existem modelos complexos procurando combinar os fenômenos envolvidos na migração da água durante a secagem, mas que nunca puderam ser aplicados com êxito, nem mesmo em alimentos estruturalmente mais simples do que a cebola. Os melhores sucessos foram obtidos desconsiderando a possível existência de um perfil de temperatura ao longo do secador e um gradiente de temperatura no interior do sólido, assumindo que o controle de secagem é dado pela migração na fase sólida, e descrevendo o processo pela teoria da difusão de Fick, com uma difusividade efetiva. Este modelo é uma simplificação, pois se espera que um único parâmetro, a difusividade, represente toda a sequência de fenômenos que ocorrem ou paralelos, tais como, difusão da água na forma de vapor nos poros e na forma líquida

da na matriz sólida, combinação evaporação-condensação, em células e vacúolo, migração por capilaridade, contração de volume, entre outros. Mesmo assim, Mazza e Le Maquer (1980), e Finzer (1984) conseguiram simular a secagem usando este parâmetro e observaram tendências coerentes da variação da difusividade com as condições de secagem. O resultado mais interessante dos dois trabalhos é a constatação da existência de dois mecanismos distintos de secagem, representados por duas difusividades bem diferentes. No início, até uma unidade residual média em torno de 0,1 kg de água por 1 kg de sólido seco, a difusividade é alta, e fortemente influenciada pela temperatura. Na etapa final, a secagem é extremamente lenta, com uma difusividade de muito baixa.

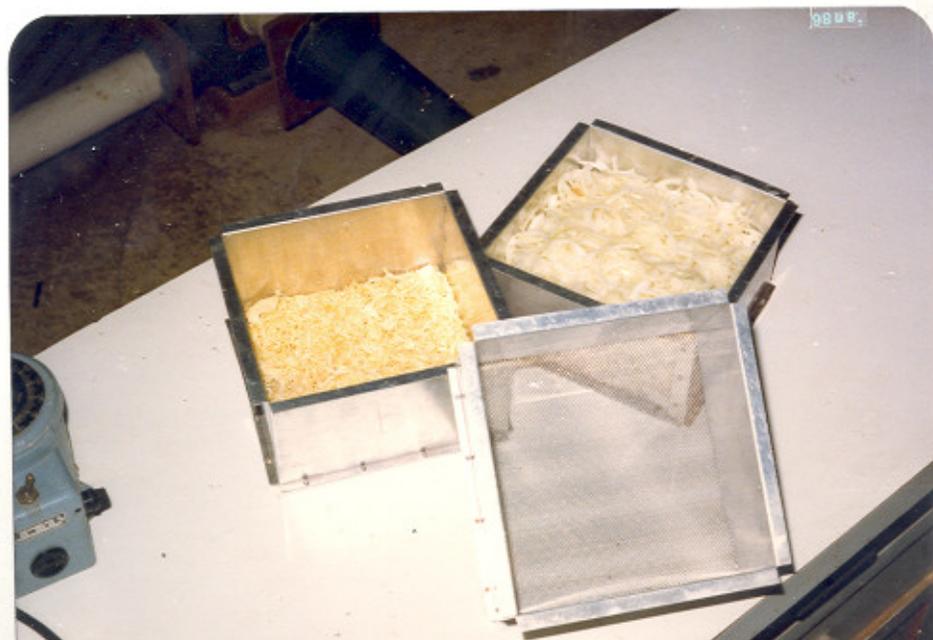
O secador utilizado na presente pesquisa (Figura II.2.a.) foi desenhado e construído no Departamento de Engenharia da Faculdade de Engenharia de Alimentos (UNICAMP). Esse secador consiste de um corpo vertical em madeira compensada de 2 cm de espessura, com oito compartimentos para encaixe das bandejas cada um deles tendo abertura individual. As bandejas foram confeccionadas em alumínio, bitola 18, tendo 144 cm² de área e 10 cm de altura e seu fundo feito com tela de inox, conforme é mostrado na Figura II.2.b.

As bandejas carregadas com cebolas esfatiadas eram introduzidas no compartimento superior do equipamento e eram periodicamente deslocadas em contra-corrente com o ar, e retiradas na sua parte inferior. Ao serem transferidas, todas as bandejas eram pesadas em uma balança Mettler P3N (0-2000 g) com precisão de um grama. A operação de pesagem durava no máximo 20 segundos por bandeja.

Foi utilizado um ventilador centrífugo marca Asten (2,0 CV, 3460 R.P.M.) para forçar a passagem do ar aquecido pelas bandejas. Na tentativa de concentrar o fluxo de ar somente através do leito



FIGURA II.2.a. Secador utilizado na presente pesquisa.



de cebolas esfatiadas e sustentar as bandejas nas posições do secador, foram feitas rebarbas de 1 cm nas laterais e fundo das bandejas

O aquecimento do ar foi feito por um conjunto de resistências elétricas controladas manualmente por um variador de tensão marca Auje (220 V/7,5 A), e a temperatura máxima do ar obtida com esse conjunto de resistência foi de 80°C.

A vazão de ar foi controlada por uma válvula à entrada do ventilador, e medida através de um medidor tipo bocal, previamente calibrado. À entrada do corpo do secador a velocidade do ar foi de 1 metro por segundo durante todo o processamento. A temperatura também era medida na entrada do secador e mantida em 60°C ou 75°C, conforme planejamento prévio.

O tempo de residência das bandejas em cada compartimento do secador variava conforme condições pré-estabelecidas. Esta foi a maneira adotada para obter produtos com diferentes teores finais de umidade. No início da operação de uma secagem típica, na qual o tempo de residência era de 1 hora por bandeja, foram carregadas todas as bandejas com cebolas recém esfatiadas, e ajustada a temperatura através do variador de tensão. Nova bandeja de cebola era introduzida a cada 1 hora, com simultâneo deslocamento das demais para baixo, e retiradas da bandeja inferior.

Após 10 horas de operação o secador utilizado apresentava um gradiente constante de umidade e temperatura ao longo do seu corpo, ou seja, entrava em regime nas condições desejadas de operação. O regime era confirmado pela medida de temperatura de bulbo úmido e bulbo seco na saída do secador, assim como os pesos das bandejas com cebolas nas diversas posições do equipamento. Devido ao longo tempo para entrar em regime, o trabalho foi ininterrupto (24 horas/dia). As cargas de cebolas iniciais em cada ensaio foram descartadas.

O conteúdo de cebolas em uma bandeja era de 1200 g. A taxa de alimentação foi de $30 \text{ kg/m}^2\text{h}$ para um tempo de residência de 60 minutos, $40 \text{ kg/m}^2\text{h}$ para 45 minutos e $60 \text{ kg/m}^2\text{h}$ para 30 minutos.

A introdução de nova carga de cebolas acarretava alterações na velocidade do ar no secador, a qual era imediatamente corrigida com o aumento da vazão de ar. A velocidade do ar foi em todo momento rigorosamente controlada para 1 m/seg.

As condições de temperatura e tempo de residência das bandejas eram alteradas após terem sido obtidas quantidades suficientes de cebolas desidratadas a determinadas umidades finais. As cargas com cebola desidratada conseguidas no período de transição entre uma condição de operação e outra também foram desprezadas.

Após o processamento de desidratação o produto seco foi colocado em recipientes impermeáveis mantidos em ambiente de temperatura controlada (cerca de 20°C) para homogeneizar a umidade de bateladas de cebolas secas.

O desenvolvimento da secagem pode ser acompanhada através da avaliação do conteúdo de umidade em cada bandeja. Os valores da umidade (b.s.) para ensaios típicos a 60°C e 75°C, com e sem sulfitação são apresentados nas Tabelas II.5-8.

Tabela II.4. Perfil de umidade em base seca de cebola não sulfitada ao longo do secador: Var = 1 m/s Tar = 60°C
Tempo total = 8 horas

		Posição							
Tempo na posição (h)	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
0	7,650	1,516	0,280	0,132	0,096	0,074	0,063	0,056	
0,5	3,790	0,590	0,175	0,110	0,085	0,067	0,060	0,053	
1	1,516	0,280	0,132	0,096	0,074	0,063	0,056	0,053	

Tabela II.5. Perfil de umidade em base de cebola sulfitada ao longo do secador: Var = 1 m/s Tar = 60°C
Tempo total = 8 horas

		Posição							
Tempo na posição (h)	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
0	9,720	1,971	0,378	0,161	0,117	0,083	0,061	0,048	
0,5	4,702	0,770	0,256	0,131	0,099	0,070	0,051	0,045	
1	1,971	0,378	0,161	0,117	0,083	0,061	0,048	0,045	

Tabela II.6. Perfil de umidade em base seca de cebola sem lavagem e sem sulfitação, ao longo do secador:

Var= 1 m/s Tar= 75°C Tempo de residência= 30 min.

Tempo total= 8 horas

Tempo por posição (h)	Posição					
	I	II	III	IV	V	VI
0	7,488	2,913	0,817	0,161	0,042	0,029
0,5	2,913	0,817	0,161	0,042	0,029	0,024

Tabela II.7. Perfil de umidade em base seca de cebola sulfitada, ao longo do secador: Tar= 75°C

Var= 1 m/s Tempo de residência= 30 minutos

Tempo total= 3 horas

Tempo por posição (min.)	Posição					
	I	II	III	IV	V	VI
0	8,990	2,730	0,453	0,091	0,035	0,029
30	2,730	0,453	0,091	0,035	0,029	0,026

Os valores das tabelas impressionam pois indicam que mais de 80% da água é retirada na primeira posição, e se obteve que as últimas posições apresentam uma lenta desorção.

Isto confirma a razão de ser utilizada na indústria secagem de cebolas em dois estágios, com um melhor aproveitamento do espaço útil no secador. A taxa de alimentação de matéria-prima no secador pode ser aumentada e o produto fica menos tempo exposto ao ar aquecido. A desorção final é realizada em outro secador que forneça ar seco e temperatura mais baixa.

Devido à embebição na lavagem a umidade inicial das cebolas sulfitadas é bem mais alta que das cebolas não sulfitadas, mas a primeira posição não apresenta nenhuma dificuldade em remover esse excesso de água.

Durante o processamento de desidratação deste trabalho foram utilizados recipientes impermeáveis, (2 sacos de polietileno/produto e inserido em latas com tampa) para homogeneizar as bateladas de cebolas secas à mesma umidade final, em ambiente de temperatura controlada (cerca de 20°C).

Após o tempo de estabilização dos produtos, estes foram enlatados manualmente em latas cilíndricas de 500 gramas comumente utilizadas na indústria, com verniz na tampa e fundo (6-7 mg/pol² de óleo resinoso com pasta de zinco) e revestimento nominal de estanho (11,2 g/m²), recravadas manualmente.

Os produtos foram identificados e distribuídos em câmaras de armazenamento nas temperaturas de 0°C, 10°C, 23°C e 35°C aproximadamente.

II.5. Resultados e Discussão de Ensaio de Secagem

Uma visão geral das diferentes condições de operação e dos resultados obtidos nos ensaios de desidratação é apresentado na Tabela II.4. As experiências foram divididas em dois grandes grupos: material seco a 60°C e a 75°C. Em cada grupo houve corridas com e sem sulfitação prévia.

TABELA II.4. Produtos Obtidos e Condições de Operação na Secagem.

Ensaio	Data (dia) Dezembro/83	Umidade Final (%) (b.u.)	Temperatura do ar de se- cagem (°C)	Tempo de Residência (min.)
P1	7 - 9	3,86	60	30
P2	9 - 10	3,66	60	30
P3	10	8,50	60	30
P4	11	6,21	60	30
P5	12	13,61	60	20
P6	12	9,50	60	30
P7	13 - 14	5,23	60	45
P8	14	4,66	60	45
P9	14 - 15	8,06	60	35
P10	15	5,57	60	35
P12	15	2,27	75	30*
P13	15 - 16	1,66	75	30*
P14	16	1,91	75	30*
P15	16	2,48	75	30*
P16	16	2,53	75	30*

*Ensaio com 6 bandejas; nos demais foram utilizados 8 bandejas.

Umidades extremamente baixas, menores que 2%, foram atingidas na secagem a 75°C, em pouco tempo. Isto é consequência da baixa umidade relativa do ar aquecido e do corte da cebola em fatias regulares, o qual industrialmente é muito difícil de ser conseguido. Com o ar a 60°C é quase impossível a obtenção de um produto final com umidade residual de 4%, devido a alta higroscopicidade da cebola. Os ensaios P1 e P2 tiveram um acabamento com ar seco à temperatura próxima a 45°C.

Um exame preliminar, visual, do material obtido indicou que o produto não sulfitado, seco a 60°C tinha uma aparência atraente, o mesmo acontecendo com o produto P13, seco a 75°C, com pré-lavagem simples. Um produto sem nenhum pré-tratamento, desidratado na mesma temperatura mostrou uma coloração escura e odor de queimado, que o tornou inaceitável para consumo.

Todos os produtos sulfitados mantiveram a coloração clara, com tendência ao esverdeado. Esses produtos apresentaram odor forte de dióxido de enxofre, em particular o produto P6 que era o mais úmido.

O volume de material desidratado produzido ficou bem aquém do planejado, devido ao descarte entre as corridas e aos rejeitos. Foi então necessário planejar a distribuição das latas nas câmaras de armazenamento prevendo as seguintes determinações:

Análise de Cor: Todos os ensaios e todas as temperaturas de estocagem: cada 2 meses.

Determinação de Umidade: Todos os ensaios, temperaturas a 0°C e 23°C: cada 2 meses.

Análise Sensorial: Ensaios P1, P2, P3, P5 e P16 estocados à 23°C: cada 3 meses.

Teste de Reidratação: Ensaios P4 e P7 após 6 meses.

CAPÍTULO III

ATRIBUTOS DE QUALIDADE DE CEBOLA DESIDRATADA, SUA AVALIAÇÃO E VARIAÇÃO COM AS CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO

III.1. Introdução

Sob o ponto de vista estritamente econômico, a desidratação visa a obtenção de um produto que apresente vantagens em termos de custo de transporte, armazenamento e comodidade de uso que compensem o custo de processamento. É preciso entretanto, que o produto mantenha um nível mínimo de qualidade a fim de ser aceito pelo consumidor e não apresente condições para desenvolvimento de microorganismos.

O fator de qualidade que provoca a primeira reação subjetiva no avaliador é a aparência do produto seco, sobretudo sua coloração. A cor não deve ser muito escura e nem desbotada, como acontece com produtos intensamente sulfitados. O tamanho das partículas é secundário, mas parece ser preferencial partículas maiores. Outro detalhe que o torna atraente é aparentar rigidez e ser crepitante quando esmagado (crispness).

O atributo de qualidade mais importante, entretanto, e que realmente decide a aprovação ou rejeição do mesmo, diz respeito ao seu apelo aromático em vista do seu uso como condimento. Este, conforme já explicado em II.1, resulta de compostos orgânicos que se desenvolvem por ação enzimática sendo portanto essencial a manutenção dos precursores e do complexo enzimático durante a secagem. O armazenamento prolongado, sob condições impróprias, tende a comprometer o conjunto, não só por debilitar este sistema ativo, mas também por gerar aromas desagradáveis ("off flavor").

O aroma de dióxido de enxofre residual também pode sobrepujar a fragrância natural, sobretudo do produto seco.

A textura é outro componente organoléptico importante na cebola, mas que geralmente não é afetada pela desidratação (Finzer, 1984). A taxa de desidratação deve ser suficiente para que ocorra a reconstituição até quase equilíbrio no tempo disponível quando preparado para ser consumido. A massa de água reabsorvida é sempre muito inferior à umidade natural (Simpson et al, 1955).

O produto reconstituído tende a minimizar os defeitos do produto seco, sobretudo em sua cor o odor de dióxido de enxofre, além de intensificar os odores e aromas naturais das cebolas.

Finalmente é preciso considerar a retenção de elementos nutricionais no produto desidratado. Esta não é a prioridade no caso de cebola, embora algumas variedades sejam fonte de ácido ascórbico. A determinação de ácido ascórbico tem sido realizada em alguns casos e poderia se constituir numa forma válida de monitorar os efeitos do processamento e do armazenamento sobre a qualidade da cebola (C.C.C., 1944).

III.2. Cinética de Degradação de um Alimento Desidratado

O estudo da estabilidade de um alimento desidratado baseado em fundamentos físicos e químicos, para desta maneira poder prever cientificamente a vida útil do produto tomou impulso no fim da década de 1970, com os trabalhos de Karel no M.I.T. e de Labuza em Minnesota. A grande dificuldade em conseguir avanços nesta área é decorrente da complexidade estrutural e química do alimento, que nem sempre tornam possível definir com precisão o mecanismo da reação química que conduz a observada variação de quali-

dade ou elaborar modelos matemáticos simples que possam descrever a taxa de transformação sob as mais variadas condições. É importante ter em mente que conforme as condições de armazenamento, poderá haver uma substituição do fator de qualidade crítico que determinará a rejeição do alimento.

Desta maneira, apenas estudos de aplicação restrita tem sua validade atestada. É o caso da degradação de ácido ascórbico em alimentos infantis que provou ser uma reação de segunda ordem (Singh et al, 1976). Conclusões generalizadas devem ser encaradas com ceticismo, Villota et al, (1980) realizaram um levantamento de dados publicados na literatura e correlacionaram a vida de prateleira de vegetais desidratados em função das condições de armazenamento, e garantem uma aceitável correlação para diversos produtos. Agrupando batata doce, batata comum, cenoura e cebolas desidratadas com ar quente e não sulfitadas, obtiveram as seguintes correlações com parâmetros diferentes de acordo com a causa da rejeição:

$$\ln t_f = a_0 + a_1 (1/T) + a_2 (m - B.E.T.)$$

onde: t_f = tempo para deterioração (dias)

T = Temperatura (°K)

m = Conteúdo de umidade (gH₂O/g amostra)

B.E.T. = Conteúdo de umidade da monocamada
(g H₂O/g amostra)

a_0 , a_1 e a_2 = constantes

Vegetais Desidratados - Parâmetros da Equação

Atmosfera de armazenagem e causa de deterioração	a_0	a_1	a_2
ar - gosto e odor (flavor)	-23,512	8454,9	0,040
ar - cor	-24,986	8987,3	-0,151

A definição experimental da data limite para a aceitação do produto armazenado em condições adequadas é uma tarefa que requer considerável organização e continuidade, pois pode levar anos e é muito susceptível à amostragem. A fim de serem obtidos resultados mais rápidos, é freqüente realizar testes acelerados de determinação da vida de prateleira, isto é, submeter o produto a condições abusivas de armazenamento e utilizar princípios básicos da cinética química a fim de prever o comportamento nas condições normais de armazenamento. Os testes acelerados podem envolver aumento de concentração (por exemplo), pressão de oxigênio nas reações de oxidação), do conteúdo de água, ou, o mais comum, da temperatura. O risco mais sério em experimentos deste tipo, é a possibilidade de alterações do mecanismo ou tipo básico de degradação (Labuza e Schmidl, 1985). No caso da cebola, por exemplo, altas temperaturas e altas umidades poderiam levar à cristalização de carboidratos e açúcares, que por sua vez podem intensificar reação não encontrada nas condições normais de armazenamento.

As reações que conduzem à deterioração de qualidade, apesar de serem complexas, normalmente têm resultados representa-

dos por uma reação de primeira ordem ou de ordem zero. Desta maneira, com a obtenção de uma constante efetiva de reação e sendo conhecida a variação desta constante com a temperatura, a taxa de deterioração pode ser avaliada em qualquer outra temperatura.

As determinações experimentais nem sempre conduzem a resultados conclusivos, entretanto, geralmente são fortemente baseadas em métodos estatísticos de análise de dados.

A própria ordem de reação é de difícil previsão, mas talvez isto seja um fator positivo de simplificação. Isto porque a maioria dos alimentos é classificada como inaceitável com uma alteração do fator de qualidade de 20 a 30% de seu valor inicial. Ao observar o comportamento da variação da concentração dos reagentes com o tempo, foi constatado que, até uma conversão de 50%, a distinção entre as curvas correspondentes às reações de primeira ordem e ordem zero é menor do que a precisão com que se pode definir o valor do parâmetro medido. Desta maneira, talvez não seja necessário definir esta ordem, e o simples modelo de ordem zero já pode ser usado (Labuza e Riboh, 1982).

Uma vez determinada a constante de reação à temperaturas mais altas, é necessário convertê-la para as temperaturas de armazenamento, através da equação de Arrhenius.

$$K = K_0 e^{-E_A/RT}$$

onde K_0 = fator pré exponencial

R = constante dos gases

T = temperatura em $^{\circ}K$

E_A = energia de ativação

Segundo Villota et al (1980) a energia de ativação de vegetais desidratados e desestabilizados pelo gosto e odor é de 16,8 Kcal/mol, enquanto que para degradação pela cor o seu valor é de 17,9 Kcal/mol. Os vegetais desidratados moídos tem uma energia de ativação menor (10,3 kcal/mol). Reações de hidrólise tem E_A entre 10 e 20 Kcal/mol, a oxidação de lipídeos por um mecanismo de radicais livres entre 15 e 25 Kcal/mol, o escurecimento não enzimático de 20 a 40 Kcal/mol e a destruição de microorganismos e enzimas de 50 a 150 Kcal/mol.

A maioria dos pesquisadores entretanto, prefere descrever o efeito da temperatura através de um fator de alteração, Q_{10} , definido da seguinte forma (Labuza, 1985):

$$Q_{10} = \frac{\text{taxa à } (T + 10)}{\text{taxa à } T} = \frac{\text{vida de prateleira à } T}{\text{vida de prateleira à } (T + 10)}$$

Na realidade este conceito tem embutido uma simplificação, pois caso aceite a constância da energia de ativação (E_A) com a temperatura, a relação entre Q_{10} e E_A pode ser escrita da seguinte maneira (Labuza e Riboh, 1982):

$$\ln Q_{10} = \frac{10 E_A}{R(T) (T+10)}$$

Assim o valor de Q_{10} deveria variar com a temperatura. Como os intervalos de temperatura normalmente utilizados nestes testes são restritos, e a precisão dos dados é limitada, esta simplificação pode ser usada (Labuza e Riboh, 1982).

Valores típicos de Q_{10} são mostrados a seguir (Labuza Schmidl, 1985):

Enlatados, avaliação sensorial	1,5 - 2,0
Rancidez	1,5 - 3,0
Escurecimento	4,0 - 10,0
Qualidade de Vegetais Congelados	20,0 - 40,0

Métodos de avaliar a alteração de qualidade de produto quando submetido a uma flutuação de temperatura, que constitui caso comum de armazenamento não controlado, também estão sendo estudados (Labuza e Schmidt, 1985).

A influência do conteúdo de umidade, e portanto de atividade de água sobre a perda de qualidade é ainda mais complexa e será considerada no Capítulo IV.

III.3. Materiais e Métodos para as Análises Físicas, Químicas e Sensoriais utilizadas no presente trabalho

a. Análise de Cor

A cor é um atributo de qualidade, muitas vezes crítico, podendo resultar na rejeição do produto. A percepção da cor por um indivíduo depende de quatro fatores (Francis e Clydesdale, 1975):

- Distribuição espectral da energia da luz;
- Condições sob as quais a cor está sendo vista;
- Características espectrais do objeto, com respeito à absorção, reflexão e transmissão;
- Sensibilidade do olho.

Assim, a cor não é meramente um fenômeno físico ou psicológico, e sim o resultado da avaliação da energia radiante (física), nos termos de correlação com a percepção visual (psicológica), que por sua vez, é baseada nas propriedades do olho (Judd e Wyszecki, 1975).

A cebola esfatiada propicia a ação enzimática e não enzimática no seu escurecimento, e no processo de secagem esta reação é acelerada pela temperatura do ar.

Esta reação continua durante o tempo de armazenamento em função da umidade do produto e temperatura do ambiente de acondicionamento.

O sistema escolhido para avaliação da cor foi o de Hunter, que desenvolveu um colorímetro fotoelétrico de três estímulos. O aparelho consiste de três circuitos deferentes, filtros selecionados e fotocélulas.

Simplificadamente, um colorímetro de três estímulos consiste de luz branca proveniente de uma fonte padrão da C.I.E. (Comission International de L'Eclairage), que incide sobre a amostra sob um ângulo de 0° e é refletida a um ângulo de 45° (reflexão difusa) ou vice-versa.

A luz refletida passa através dos filtros X, Y e Z sendo medida por uma fotocélula. Os filtros simulam um observador padrão na recepção da luz, logo, a luz que atinge a fotocélula é modificada e propicia leituras que simulam o que os olhos vêem, sendo os valores de três estímulos da cor, obtidos diretamente.

Uma vez estabelecida a relação entre medida física da luz e seu equivalente termo sensorial, a utilização do sistema Hunter contorna as limitações do olho humano e da qualidade da fon

te iluminante, o que seria impossível no caso de avaliação subjetiva.

Relação entre a medida física da luz e seu termo sensorial correspondente.

Medida física	Termo sensorial equivalente
Energia radiante	Luz
Reflectância	Luminosidade
Comprimento de onda dominante	Matiz
Pureza	Intensidade
Reflectância direcionada	Brilho

O aparelho Colorímetro Tristimulus Hunter Lab D-25 proporciona três parâmetros diferentes, "L", "a" e "b", mas relacionadas com as funções do sistema C.I.E., "X", "Y" e "Z". No Hunter lab o valor reflectância difusa (R_d), ou luminosidade (L) é diretamente comparável ao "Y" do sistema C.I.E. A medida de vermelho (ou verde) no sistema Hunter é fornecido pelo parâmetro "a", o qual é função de "X" e "Y", no sistema C.I.E. O parâmetro "b" dá a medida do amarelo (ou azul), sendo este função de "Z" e "Y" no sistema C.I.E.

As amostras de cebola esfatiadas desidratadas foram expostas à fonte de luz do aparelho em um recipiente de cor branca, com cuidado, para não haver diferença considerável da massa da mesma, pois a luminosidade da amostra é fortemente influenciada pela sua quantidade.

Os produtos analisados foram retirados das câmaras de estocagem pouco antes das leituras e os dados obtidos registrados em tabelas.

Para cada amostra apresentada ao aparelho foram feitas três leituras, sendo, nas duas últimas leituras, a amostra retirada do aparelho, remexida e feita nova leitura, na tentativa de minimizar o efeito de sua desuniformização de cor.

b. Análise Sensorial

O critério para avaliação do gosto e odor ("flavor") para a cebola tem sido geralmente baseado na determinação de constituintes voláteis no espaço vazio das embalagens dos produtos por cromatografia gasosa, na formação do ácido pirúvico, na determinação de tiosulfinato e/ou um teste sensorial organoléptico.

O ácido pirúvico demonstrou ter grande correlação com a concentração "threshold" do olfato (Schwimmer et al, 1964).

Conforme já mencionado no Capítulo II, o ácido pirúvico não tem influência no gosto e odor, mas se forma em uma reação paralela e portanto, seu conteúdo deve servir como indicador do potencial aromático existente.

O método consiste em triturar a amostra de cebola com água, a fim de promover a completa reação enzimática, e avaliar então o conteúdo total de ácido pirúvico. Deste valor deve ser descontado o conteúdo original de ácido pirúvico, que é obtido realizando a inativação enzimática antes da determinação do piruvato. Schwimmer et al (1964) obtiveram boa correlação entre o conteúdo de ácido pirúvico assim determinado e uma avaliação organoléptica do gosto e odor de cebolas, realizada por um painel de provadores. O emprego dos valores de ácido pirúvico como forma de acompanha-

mento do efeito do processamento na qualidade sensorial do produto, entretanto não tem tido boa aceitação conforme mencionado na secção III.3. As disparidades encontradas provavelmente resultaram de imprecisões na determinação do ácido pirúvico, pois as técnicas analíticas a serem empregadas exigem um cuidado especial e treinamento adequado.

A determinação direta dos voláteis, através de cromatografia gasosa mostrou ser uma técnica sensitiva de análise, mas para ter resultados reproduzíveis necessita de padronização no procedimento de coleta de amostras, o que torna o método trabalhoso e dificulta por vezes sua utilização (Mazza, 1980).

Em alimentos como cebola, a qualidade é praticamente determinada pelo gosto e odor ("flavor") ou aroma, cuja percepção é principalmente devida a compostos orgânicos voláteis em concentrações da ordem de partes por milhão (ppm) ou partes por bilhão (ppb). O complexo sinérgico resultante dificilmente poderia ser avaliado em um cromatograma.

A complexa sensação que resulta da interação de nossos sentidos é melhor avaliada através de um painel de provadores treinados. Os valores subjetivos atribuídos às amostras geralmente são comparativos e são usados para medir a qualidade do alimento, dando indicações de preferência do consumidor, diferenças entre os produtos, seleção do melhor produto ou processo e determinação do grau ou nível de qualidade do produto (Kramer e Twigg, 1961).

Szczesniak et al (1971), sugeriram que existe uma forte interação entre a percepção de textura por parte do consumidor e sua percepção de sabor.

Horsfield e Taylor (1976), concluíram que a fim de estabelecer qualquer predição plausível da aceitabilidade do consumidor, deve ser desenvolvido um complexo perfil de textura e sabor, e se necessário, devem ser incluídos também, parâmetros de cor e aparência.

A caracterização do sabor percebido é uma tarefa complexa como demonstrado por Amerine et al, (1965). A avaliação do sabor depende de métodos de análise. Esta necessidade originou estudos sobre desenvolvimento de métodos psicológicos adequados que melhor descrevam características de sabor, como é o caso da Análise Descritiva Quantitativa, desenvolvida no laboratório do Stanford Research Institute, Menlo Park, Califórnia (Stone et al, 1964). Este método de análise determina a utilização de uma escala com intervalos equidistantes, que contém uma linha de comprimento de 6 polegadas e delimitada, podendo ter um ponto central e palavras ou expressões em cada extremo, por exemplo, "característico" num extremo e "não característico" no outro. Os autores observaram que o método da Análise Descritiva Quantitativa era consistente com o método de análise de variância.

A textura é principalmente um atributo físico. A mastigação revela o sabor dos alimentos através do acesso facilitado dos quimiorreceptores de gosto e olfato aos componentes do aroma e sabor, sendo um componente essencial na sensação dos alimentos. Portanto, a apreciação da textura é uma operação que envolve interações sutis entre os componentes motor e sensor da mastigação e o sistema nervoso central (Jowitt, 1974).

A avaliação sensorial, neste trabalho, foi feita considerando os aspectos de sabor, odor e textura de cebolas raídradas, aspectos esses quantificados através de uma escala com nove pontos com extremos "não característico" a "característico", cujos va

lores ficavam na faixa de 0 a 9 respectivamente. A equipe provadora foi treinada para esta avaliação, e seus integrantes eram consumidores, pelo menos ocasionais, de cebola.

Os provadores foram instruídos a compararem o produto avaliado com a memória sensorial do que seria para eles a cebola "in natura", além disso entre as amostras de produtos apresentados, a cebola "in natura" apareceu como padrão. Essa comparação teve como base o fato da cebola processada ainda ter função de condimento, devendo conferir sabor e odor onde for empregada.

Os produtos foram servidos numa série de seis amostras por turno, em dois turnos por dia (manhã e tarde) durante dois dias e meio, utilizando um Delineamento de Blocos Incompletos tipo 3 sendo as amostras sorteadas previamente dando caráter aleatório a ordem de apresentação das mesmas.

Foram provados produtos com um mês após processamento, com cinco e dez meses de armazenamento.

Para esta avaliação foram retiradas da câmara de estocagem a 23°C, amostras de cebolas sulfitadas, as quais foram reidratadas por 30 minutos na base de 7 gramas de cada em 100 ml de água recém-fervida. O líquido não absorvido foi drenado e a cebola servida em pires de fundo preto.

Os provadores foram servidos em cabines individuais, sob luz vermelha, para mascarar as diferenças de cor.

Os dados quantitativos foram fornecidos pela escala de 0 a 9, para cada um dos parâmetros analisados. A interpretação desses resultados foi baseada em análises estatísticas de variância e utilizado o teste de Tukey (Gomes, 1973) para comparar as médias entre os tratamentos, teste esse simples e exato quando aplicado a tratamentos com o mesmo número de repetições.

Para ordem decrescente das médias de odor, sabor e textura dadas pelos provadores aos produtos analisados sensorialmente também foi utilizado o teste de Tukey.

c. Determinação de Teor de Dióxido de Enxofre (SO₂)

O anidrido sulfuroso ou dióxido de enxofre (SO₂) é utilizado como conservador, para prevenir deterioração de alimentos por microorganismos e inibir seletivamente o crescimento de microorganismos indesejáveis em certas fermentações. É também usado como agente de branqueamento, sanitizante, antioxidante e inibidor de escurecimentos enzimáticos e não enzimáticos. Por destruir a vitamina B1, seu uso não é recomendado em alimentos considerados fontes dessa vitamina, embora os sulfitos sejam frequentemente utilizados na preservação do ácido ascórbico em alimentos. Geralmente confere sabor residual indesejável, tornando necessário a introdução de algum processo para redução de seus níveis no produto final.

Em qualquer das formas do ácido sulfuroso, seja como sulfito de sódio, potássio e cálcio, a sua presença é calculada em quantidade de dióxido de enxofre (SO₂).

O método utilizado para sua determinação foi o de Monier-Williams modificado por Shipton (Pearson, 1970), o qual se baseia no deslocamento de dióxido de enxofre livre pela adição de ácido clorídrico, destilado por arraste de vapor com nitrogênio e coletado em solução de água oxigenada para formar ácido sulfúrico, posteriormente titulado com uma base.

Na preparação das amostras foram utilizadas 25 gramas de cebola seca reidratada em 250 ml de água destilada à temperatura ambiente por 20 minutos. Em seguida foi homogeneizada em um

liquidificador tipo caseiro por 15 segundos, em sua velocidade máxima, colocadas a seguir em frascos escuros, os quais foram mantidos sob refrigeração até serem analisados.

A existência de compostos sulfurados na cebola poderia mascarar os resultados das análises, assim a determinação do nível de dióxido de enxofre em amostra não sulfitada foi utilizada como amostra-testemunha.

Nos cálculos foram considerados 15 gramas de cebola seca para a obtenção do ácido sulfúrico titulado no final, além da relação de 1 ml de solução de NaOH a 0,1N corresponder a 3,203 mg de dióxido de enxofre (SO_2).

d. Curvas de Reidratação

A absorção da água por um produto desidratado deve ser rápida e em maior volume possível. O tempo de reidratação assume grande importância tendo em vista o tempo reduzido de cozimento a que esses produtos serão submetidos, e o volume absorvido determinará a maior ou menor diferença entre a textura do produto seco e "in natura".

O tempo de 20 a 25 minutos é suficiente para o produto desidratado absorver água em sua máxima capacidade e os primeiros cinco minutos são responsáveis por 80% da água total absorvida (Stringheta e Buso, 1982).

Para a obtenção das curvas de reidratação foram utilizados dois produtos sendo um sulfitado e outro não sulfitado, a duas temperaturas 30°C e 50°C.

Foram colocados 5 gramas de produto desidratado em seis Erlenmeyers e foi adicionada água destilada na temperatura do banho onde ficariam durante 30 minutos. A cada 5 minutos foram retiradas, drenadas e pesadas (Finzer, 1984).

e. Determinação de Umidade

A determinação de umidade foi feita a 60°C em estufa a vácuo até ser alcançado peso constante, com cebolas recém desidratadas em triplicata.

Após 15 meses de armazenamento alguns dos produtos voltaram a ter seu conteúdo de umidade determinado. As condições dessa determinação não foram exatamente as mesmas da primeira vez, visto não haver estufa a vácuo disponível, embora tenham sido mantidas as outras condições.

III.4. Antecedentes Relativos ao Armazenamento de Cebola Desidratada

Durante a 2ª guerra, a Continental Can Co. de Chicago realizou uma série de determinações sobre a conservação de vegetais desidratados, entre eles um trabalho específico sobre cebola (C.C.C., 1944). Enlatando fatias de cebola de 4% de umidade, sob diferentes atmosferas, e armazenadas sob diferentes temperaturas, foram obtidos os seguintes resultados para tempos de armazenamentos considerados no limite de aceitabilidade.

	Armazenamento sob ar - (atmosfera normal)
Temperatura (°C)	Tempo limite de armazenamento e causa
23	8 meses - (gosto e odor)
37	3 meses - (gosto e odor)
54	1 mês - cor

Lotes armazenados sob atmosfera inerte (N_2 ou CO_2) tiveram comportamento superior, sobretudo a 25°C.

O conteúdo de ácido ascórbico também foi avaliado e foi constatado que cerca de 50% do valor inicial é degradado durante a operação de secagem. No produto armazenado sob ar, à 25°C, foi observada uma degradação quase linear com o tempo, e apenas 25% do ácido ascórbico original ainda era retido após 12 meses.

A qualidade de produtos armazenados em caixas de papelão foi fortemente prejudicada pela absorção de umidade.

Em um trabalho diferente, Legault et al (1954) conseguiram bons resultados em termos de retenção de qualidade de fatias de cebolas desidratadas, armazenadas em recipientes contendo dessecantes. A extensão de vida de prateleira conseguido entretanto, é muito pequena para compensar os altos custos do processo.

Em dois trabalhos mais recentes (Peleg et al, 1970; Aguirre et al, 1984) foram utilizadas técnicas mais modernas de análise, porém, como nos casos anteriores, todas as amostras das cebolas desidratadas continham o mesmo teor inicial de umidade.

Peleg et al (1970) enfocou a variedade de qualidade de cebolas da variedade egípcia, picadas e desidratadas (4-5% umidade) durante o armazenamento. Estudou o efeito da forma de acondicionamento (lata, sacos de polietileno e de saran) e temperaturas do ambiente (15 ± 1 ; 25 ± 1 ; $35 \pm 1^\circ\text{C}$).

Os parâmetros para avaliação da qualidade utilizada no trabalho foram o conteúdo de umidade, análise de cor por absorbância de extratos e pelo colorímetro de três estímulos, desenvolvimento de ácido pirúvico e análise sensorial ("threshold" e avaliação do sabor).

Os produtos enlatados tiveram a melhor proteção contra a transferência de vapor de água, mas à alta temperatura de estocagem houve formação de gás, detectada pelo aumento do espaço vazio das latas armazenadas à 35°C .

A absorbância de extratos indicaram que o escurecimento dos produtos foi significativamente afetado pela temperatura e período de estocagem e que nas condições do experimento o tipo de embalagem flexível não afetou a absorbância exceto para aquelas embaladas em polietileno. Os autores sugerem, no entanto, a utilização do colorímetro de três estímulos para determinação de cor. As cebolas armazenadas a 15°C mantiveram sua qualidade no decorrer de 39 semanas de teste. O mesmo não ocorreu com o material armazenado a 35°C que em poucas semanas foi considerado inaceitável. Peleg et al (1970) concluíram que o componente "b" da cor (amarelo) era o parâmetro que melhor caracterizava o escurecimento, tendo sido registradas variações de 11,9 até 14,0 quando a cebola era armazenada em latas, a 15°C , e de 11,9 até 22,9 na pior situação, isto é, embaladas em polietileno, a 35°C . O estímulo "a" permaneceu quase sempre negativo, indicando predomínio da cor verde sobre a vermelha, e a luminosidade "L" diminuiu um pouco durante o armazenamento, passando de 88,6 para valores em torno de 80.

O estudo mostrou não haver correlação entre ácido pirúvico produzido enzimaticamente para cebolas desidratadas e o seu "threshold" à 15°C. Em todas as formas de acondicionamento houve um aumento de ácido pirúvico, e o aumento foi menor à temperatura de 25°C. À 35°C houve pequeno aumento, seguido por um decréscimo após 24 semanas.

Peleg et al (1970) encontraram dificuldade para explicar o aumento de capacidade de desenvolvimento de ácido pirúvico nas cebolas desidratadas durante o armazenamento. Peleg et al (1970) acreditaram ser esse aumento dificilmente explicado por um aumento no substrato disponível ou mesmo pela regeneração da enzima com o tempo. Baseado em relato de (apud) Buttery et al (1961) sugerem a formação de substância(s) que não ácido pirúvico durante a estocagem, a(s) qual(is) na reidratação com água ofereceria uma reação tipo carbonil e interferiria no teste.

No estudo de armazenamento de cebola processada realizada no ITAL (Aguirre et al, 1985) foram utilizadas três cultivares "Granex-33" (híbrido), "Texas-Grano 502" (maravilhosa) e "Baia Piriforme" (pera). Os produtos obtidos foram meias rodela desidratadas e p \tilde{o} , acondicionadas em sacos de parede dupla (polietileno e papel kraft) e estocados à 23°C. Os parâmetros analisados foram a cor, a capacidade de desenvolvimento de ácido pirúvico, além de ter realizado análise sensorial para avaliar parâmetros de qualidade.

Os padrões utilizados foram os produtos enlatados em atmosfera de nitrogênio e armazenados a 1°C. A redução dos valores de luminosidade obtidos para os produtos estocados foram explicados como provável reação de oxidação por enzimas, já que a cebola padrão não sofreu alteração de cor.

Ao contrário de Peleg et al (1970), o parâmetro de cor que melhor indicava alterações era o "a", que começava com valores negativos e, após 6 meses atingia números positivos. O índice "b" se manteve entre 23 e 25 indicando que o próprio processo de secagem amarelecera exageradamente o produto. A luminosidade variou entre 63 e 70 para a "Baía Piriforme".

As cultivares "Granex" e "Texas" mostraram grande oscilação na capacidade de liberação de ácido pirúvico durante o armazenamento, independentemente das condições de estocagem. A cultivar "Baía Piriforme" apresentou comportamento diferenciado em relação a "Granex" e "Texas", tendo sua capacidade de liberação de ácido pirúvico diminuído com o tempo de armazenamento em relação ao padrão.

A determinação do ácido pirúvico como indicador de qualidade não demonstrou ser eficaz. Para cebolas recém-processadas houve correspondência entre resultados organolépticos e análise química de ácido pirúvico, o que não ocorreu com as cebolas desidratadas armazenadas.

Os resultados da análise sensorial mostraram que a cultivar "Baía Piriforme" foi a menos susceptível ao processo de desidratação que a "Texas" e "Granex". O estudo organoléptico mostrou influência significativa das condições de armazenamento nas características do seu gosto e odor ("flavor") e textura somente com 2 meses de estocagem como mostra a Tabela III.1.

TABELA III.1. Avaliação da diferença e grau de diferença entre produto e "padrão" quanto à qualidade global, durante o armazenamento, segundo as cultivares (Aguirre et al, 1985).

Tempo de armazenamento (dias)	B x A (preferência média) (1)		
	Granex	Texas	Baía
0 (2)	1,750** (muito melhor)	+ 1,875** (muito melhor)	+ 1,125** (ligeiramente melhor)
60	0 ^{n.s.} (sem diferença)	+ 1,500** (muito melhor)	+ 0,875* (ligeiramente melhor)
120	+ 0,500 ^{n.s.} (sem diferença)	+ 0,380 ^{n.s.} (sem diferença)	0 ^{n.s.} (sem diferença)
180	- 0,250 ^{n.s.} (sem diferença)	- 0,750 ^{n.s.} (sem diferença)	0 ^{n.s.} (sem diferença)

A - sacos de parede dupla (polietileno e papel kraft estocados a 23°C/65% UR.

B - latas - N₂ estocadas a +1°C ("padrão")

(1) notas atribuídas em escala de +3 a -3 correspondente ao grau de diferença entre as amostras servidas.

(2) "padrão" = matéria-prima.

* significado a nível de 1%

** significado a nível de 5%

n.s. = não significativo.

ATIVIDADE DE ÁGUA EM CEBOLA DESIDRATADA:
ANTECEDENTES E DETERMINAÇÕES

IV.1. Introdução

Uma noção aceita hoje por todos os pesquisadores é a de que a atividade de água, a_w , é um parâmetro mais estreitamente relacionado com as propriedades físicas, químicas e biológicas do alimento, do que seu conteúdo total de umidade. A reatividade das espécies químicas, que definem as propriedades funcionais dos alimentos, é entendida como dependente da afinidade destas com a água e conseqüentemente da disponibilidade desta água. Esta disponibilidade de energia química da água é medida pela atividade. Mudanças específicas de cor, aroma, sabor, textura, estabilidade e aceitabilidade em vários produtos alimentícios tem sido associados a faixas relativamente estreitas de a_w .

Estas observações são concordantes com os conceitos básicos de termodinâmica, que afirmam ser a energia livre molar parcial (μ_w) o potencial para reações de transformações químicas e que as reações espontaneas ocorrem quando há diminuição da energia livre. Por definição, a energia livre molar parcial está relacionada com a fugacidade através de uma relação simples logarítmica.

Em termos fundamentais, a atividade de um componente em uma solução é a razão entre a fugacidade do componente na solução e a fugacidade dele quando puro a mesma temperatura e sob pressão total de 1 atm (Moore, 1972). Assumindo que a fase gasosa em contato com a solução seja um gás ideal, pode ser demons-

trado que a atividade de água é medida então pela razão entre a pressão de vapor em equilíbrio com a fase gasosa (p_w) e a pressão de saturação, ou a pressão de vapor da água pura (p_w^{sat}). Em termos de fase gasosa, esta razão é a definição de umidade relativa. Portanto, no equilíbrio

$$a_w = \frac{p_w}{p_w^{sat}} = \frac{URE}{100} \quad (IV.1)$$

Sendo: URE = umidade relativa do ar úmido em equilíbrio com o alimento.

Consequentemente, ignorando os possíveis desvios da idealidade, em lugar de energia livre molar parcial é possível usar o logaritmo da pressão de vapor como parâmetro de medida de potencial para as transformações químicas (Rockland e Nishi, 1980).

IV.2. Atividade de Água e Estabilidade de Alimentos

A água encontrada na maioria dos alimentos formados por tecidos celulares tem uma a_w superior a 0,98. O crescimento de bactérias que influem na deterioração cessa à a_w inferiores a 0,90. A maioria das leveduras não cresce à a_w abaixo de 0,85 e os fungos com a_w abaixo de 0,7. Com poucas exceções, é possível afirmar que um alimento será estável ao desenvolvimento de microorganismos quando a a_w for inferior a 0,60 e estes alimentos são classificados como alimentos desidratados. O produto entretanto não fica imune a reações químicas e enzimáticas que prosseguem mesmo até a_w próximo a zero (Labuza, 1980).

A estabilidade máxima de produtos naturais sempre foi associada a um conteúdo zero de umidade, até que, há 30 anos atrás, Rockland (1957), trabalhando com nozes, demonstrou que existia

uma faixa estreita de atividade de água, em torno de 0,2 a 0,3, de maior estabilidade. Acima e abaixo desta faixa o produto deteriora mais rapidamente. Esta região de maior estabilidade está associado a chamada "monocamada molecular de água", isto é, o conteúdo de água é tão limitado que apenas satura os grupos polares reativos. Existem várias técnicas para determinar o conteúdo de umidade correspondendo a esta "mono-camada", a mais conhecida faz uso da "isoterma B.E.T." (Labuza, 1968) e neste caso costuma ser usada a expressão "monocamada de B.E.T.". Para cebolas desidratadas, este valor é da ordem de 4,5 a 6,7, conforme a temperatura (Mazza e Le Maguer, 1978). A comprovação de que a uma umidade próxima a "monocamada" representa o ponto ótimo de estabilidade da maioria dos produtos desidratados está confirmada na prática (Salwin, 1958; Labuza et al., 1970; Rockland e Nishi, 1980).

Como visto em III.2, a taxa de deterioração de um alimento pode ser representada por uma reação de primeira ordem ou ordem zero (Labuza, 1980):

$$\pm \frac{dA}{dO} = K_0 e^{-E_A/RT} [A]^n \quad (\text{IV.2})$$

onde $[A]$ = quantidade do fator de qualidade;

$\pm \frac{dA}{dO}$ = velocidade de perda do fator de qualidade ou produção de efeitos indesejáveis;

K_0 = fator pré-exponencial;

E_A = energia de ativação (cal/mole)

R = constante dos gases (cal/mole °K)

T = temperatura (°K)

n = ordem da reação (1 - primeira ordem; 0 - zero ordem).

O conteúdo de água e a atividade de água pode influenciar K_0 , E_A , $[A]$ e n . Os efeitos estão relacionados ao fato de a água

presente na monocamada ser fortemente líquida e não funcionar como uma fase aquosa da reação e/ou de a velocidade de reação ser tão lenta que pode ser desprezada em termos de armazenamento de alimentos.

Logo acima à monocamada B.E.T., os solutos podem adquirir certa mobilidade, mas seu movimento é muito pequeno. Com o aumento da atividade de água uma mobilização rápida fica evidente, especialmente quando medida por ressonância nuclear magnética. Estes fatores podem afetar K_0 e E_A de maneira a proporcionar acréscimo ou decréscimo. Para ácido ascórbico foram encontradas ambas as variações. Efeito similar foi encontrado para reação de Maillard. Não há nenhuma razão para explicar porque tanto K_0 quanto E_A variam desta forma com a_w , embora especulações a partir de gás puro e cinética química podem ser feitas (Labuza, 1980).

Labuza comenta e exemplifica detalhadamente cada um destes fatores, e conclui a impossibilidade, no momento, de elaborar um modelo único que permite prever a vida de prateleira de um produto desidratado em função de seu conteúdo de água. De uma forma geral, é constatado que para a_w entre a "monocamada" e um valor entre 0,6 a 0,8, a constante de reação varia exponencialmente com a_w . Assim, para cada tipo de alimento e para cada temperatura, haverá uma curva diferente, embora, no geral, a inclinação das retas indica um aumento de 2 a 3 vezes na constante para cada aumento de 0,1 unidades de a_w , no intervalo de 20-40°C de temperatura (Labuza, 1984).

IV.3. Isotermas de Absorção ou Desorção

(a) Importância

Curvas relacionando atividade de água ou umidade relativa de equilíbrio com o conteúdo de água, levantadas a uma de-

terminada temperatura são denominadas isotermas de absorção ou isotermas de desorção, conforme o sentido do equilíbrio. O conhecimento desta interrelação é importante não apenas por orientar em bases físico-químicas a estabilidade do produto, conforme já visto, mas ainda por fornecer informação para o projeto de secadores, a previsão de condições de equilíbrio após misturas com outros produtos e no estudo da permeabilidade do material de embalagem.

b) Determinação Experimental

O método mais comum para o levantamento experimental das isotermas consiste na utilização de ambientes com umidade relativa constante usando uma série de soluções salinas saturadas que abrangem toda a faixa de umidade relativa. Amostras dos alimentos são colocadas nestes ambientes até atingir o equilíbrio. Esse método necessita de longo tempo de estabilização, o qual pode propiciar inclusive deterioração das amostras, principalmente a alta umidade relativa.

Outro método utilizado é o da pressão de vapor manométrico (V.P.M.), métodos de medidas indiretas como o higrômetro elétrico ou o de ponto de orvalho.

Comparando-se a performance do equipamento V.P.M. com as soluções salinas saturadas entre 0,32 a 0,85 de atividade de água, foi obtido alto índice de correlação (Stamp *et al*, 1984).

c) Interpretação

Um dos desafios da ciência de alimentos é ajustar os valores experimentais das isotermas de absorção a equações oriun-

das de modelos físico-químicos. Existem mais de 70 equações sugeridas na literatura para descrever ou interpretar estes dados de equilíbrio (Rockland e Nishi, 1980). Nenhuma ainda obteve sucesso completo pois a diminuição da atividade de água em alimentos é devido a uma combinação de fatores os quais podem predominar diferentemente em uma dada faixa de atividade de água (Karel, 1973).

Dessa forma é difícil um modelo matemático que descreva a isoterma de absorção ou desorção acuradamente, seja ele teórico ou empírico. As formas das curvas das isotermas de absorção obtidas experimentalmente foram analisadas e classificadas em 5 grupos básicos (Perry e Chilton, 1973). A maioria dos alimentos apresenta acentuada forma sigmoidal, sendo enquadradas no chamado tipo IV, para a qual a isoterma B.E.T. é válida até atividade de água em torno de 0,4.

Boquet et al (1978) avaliaram a capacidade de oito equações com dois parâmetros para descrever a isoterma de absorção (ou desorção) de vários tipos de alimentos. Foram utilizados levantamentos de trinta e nove isotermas de absorção e desorção obtidas da literatura agrupadas como frutas, carnes, produtos lácteos, proteínas, alimentos amiláceos e vegetais. Os resultados obtidos possibilitaram a proposição de equações que melhor se adaptam aos dados experimentais para cada um dos grupos de alimentos descritos acima.

Neste trabalho os autores recomendaram para vegetais principalmente a equação de Halsey (Iglesias et al, 1979a) e consideraram as equações de Oswin (1946), Kuhn (Labuza et al, 1972a) e Iglesias e Chirife (1978) como de precisão razoável. A equação de Henderson (1952) e a de Caurie (1970) não demonstraram bom ajuste de dados.

Várias outras equações foram testadas no presente estudo e aquelas que mostraram melhor ajuste aos dados de isoterma de equilíbrio de cebolas obtidas no presente trabalho serão comentadas a seguir. É importante adiantar que a mais conhecida das equações, a de B.E.T., mostrou completa discordância com os dados aqui levantados. A equação B.E.T. resultou de um balanço energético envolvendo moléculas adsorvidas em múltiplas camadas, mas diferenciando o calor de adsorção da primeira camada ("monocamada") das demais (apud, Brunauer et al, 1938). Sua forma é a seguinte:

$$\frac{a_w}{(1-a_w)M} = \frac{1}{M_m C} + \frac{C-1}{M_m C} a_w \quad (\text{IV.3})$$

onde $C = \text{constante de energia} = k \exp (\Delta H_{\text{B.E.T.}}/RT)$

$\Delta H_{\text{B.E.T.}} = \text{entalpia de absorção da monocamada}$

$M = \text{conteúdo de umidade (b.s.) (kg água/kg sólido seco)}$

$M_m = \text{conteúdo de umidade correspondendo a monocamada.}$

Halsey desenvolveu sua equação para englobar o efeito da condensação das camadas múltiplas à distâncias relativamente grandes da superfície e tem a seguinte forma:

$$a_w = \exp (-a/RT\theta^n) \quad (\text{IV.4})$$

onde $a, n = \text{constantes.}$

$$\theta = \frac{M}{M_m}$$

$M = \text{conteúdo de umidade base seca.}$

$M_m = \text{conteúdo de umidade relativo a monocamada.}$

$R = \text{constante dos gases.}$

Halsey assumiu que a energia potencial de uma molécula varia com o inverso da potência "r" de sua distância à superfície. O parâmetro "r" caracteriza o tipo de interação entre vapor e sólido.

Iglesias et al (1975b) observaram que a utilização do termo RT não eliminava a dependência da temperatura das constantes "a" e "r". Assim a equação (IV.4) passou a uma forma mais simples, com constantes que dependem da temperatura.

$$a_w = \exp (-a"/e^r) \quad (IV.5)$$

Iglesias e Chirife (1976b) simplificaram ainda mais a equação IV.4, englobando a umidade relativa a monocamada à constante "a".

$$a_w = \exp (-a"/M^r) \quad (IV.6)$$

A equação de Henderson foi aplicada em termos da variação da tensão superficial de múltiplas camadas de água adsorvida e tem sido usada com sucesso para descrever o comportamento de ganho e perda de água de uma série de alimentos. (Henderson, 1952).

$$1 - a_w = \exp -(k M^n) \quad (IV.7)$$

onde $k, n =$ constantes

$M =$ umidade de equilíbrio (b.s.)

A mesma equação pode ser escrita como

$$\ln [-\ln (1-a_w)] = n \ln M + \ln k \quad (IV.8)$$

Iglesias e Chirife (1976b) compararam as equações de Halsey e Henderson utilizando dados de 220 isotermas de alimen-

tos compreendendo 69 materiais. Concluíram neste trabalho que em 70,4% das isotermas examinadas a equação de Halsey demonstrou melhor aplicabilidade que a de Henderson.

Iglesias e Chirife (1978) notaram a dificuldade de prever teoricamente a isoterma de absorção ou desorção de alimentos com alto teor de açúcar. Os autores propuseram uma equação semi-empírica para descrever tal comportamento.

$$\ln (M + \sqrt{M^2 + M_{0,5}^2}) = b a_w + p \quad (\text{IV.9})$$

onde M = umidade de equilíbrio (b.s.)
 $M_{0,5}$ = umidade de equilíbrio a $a_w = 0,5$
 b e p = constantes

A equação desenvolvida por Kuhn foi baseada na análise teórica do fenômeno de adsorção e tem a seguinte forma:

$$M = \frac{a}{\ln a_w} + b \quad (\text{IV.10})$$

onde M = umidade de equilíbrio (b.s.)
 a e b = constantes

Labuza et al (1972) utilizaram esta equação para descrever a isoterma de absorção ou desorção para leite desidratado, acima de 0,5 de atividade de água, mas encontrou certa inconsistência da equação a baixas atividades de água.

A equação de Oswin é uma expansão da série matemática para curvas com formato de sigmóide.

$$M = a \left[\frac{a_w}{1-a_w} \right]^n \quad (\text{IV.11})$$

onde M = conteúdo de umidade (b.s.)

a e n = constantes

Labuza et al (1972) conseguiram bom ajuste utilizando esta equação para descrever a isoterma de leite desengordurado desidratado e chá solúvel "liofilização" para atividades acima de 0,5.

Smith (1947) mostrou que a parte final da curva da isoterma de absorção ou desorção de vários bio-polímeros eram bem descritos pela equação.

$$M = b(1) - b(2) \ln(1 - a_w) \quad (\text{IV.12})$$

onde M = conteúdo de umidade de equilíbrio (b.s.)

$b(1)$ e $b(2)$ = constantes

A equação de Smith foi adequada para descrever a isoterma de desorção de trigo entre as atividades de água 0,5 a 0,95, segundo Becker e Sallans (1956).

Young (1976) aplicou a equação de Smith para isotermas de absorção e desorção de amendoim e concluiu que a equação pode ser utilizada na descrição de isotermas para atividades de água acima de 0,3.

Caurie (1970 e 1971) observando que a "monocamada" de B.E.T. tende a fornecer valores de umidade correspondentes a condições ótimas de estabilidade, ligeiramente inferiores àqueles encontrados na prática, procurou uma equação mais adequada. Sua derivação baseada em conceitos intuitivos, tem a seguinte forma final

$$\ln c = \frac{1}{0,045 \cdot \tau_s} - \ln r \cdot \psi$$

onde c = inverso do conteúdo de umidade (b.s.) (kg sólido seco/kg de água)
 r = constante
 τ_s = conteúdo de umidade que dá estabilidade ao produto
 ψ = umidade relativa do ambiente (%)

Segundo Caurie, esta equação também é aplicável para produtos ricos em açúcares, para os quais a equação B.E.T. não tem correspondido.

d) Antecedentes Relativos a Cebola Desidratada

Mazza e Le Maguer (1978) utilizaram cebola "Yellow Globe", picada e desidratada em secador de leito fluidizado para levantar isotermas de absorção ou desorção.

Foram utilizadas soluções salinas saturadas em desidratadores mantidos a temperaturas constantes de 10°C, 30°C e 45°C. As curvas de equilíbrio obtidas estão reproduzidas na Figura IV.1 (absorção) e IV.2 (desorção). Com relação ao efeito da temperatura, há duas regiões. Até atividade de água igual a 0,80 o efeito da temperatura foi o esperado pela teoria de absorção, isto é, a quantidade de água adsorvida aumentou a dada umidade relativa com o decréscimo da temperatura. Uma inversão ocorreu em umidades relativas acima de 80%. Este fato pode ser explicado pela contribuição dos açúcares, que apresentam este mesmo comportamento (Loncin et al, 1968).

O decréscimo da temperatura provocou aumento da histerese, e o efeito ficou ampliado na faixa de baixa atividade de água.

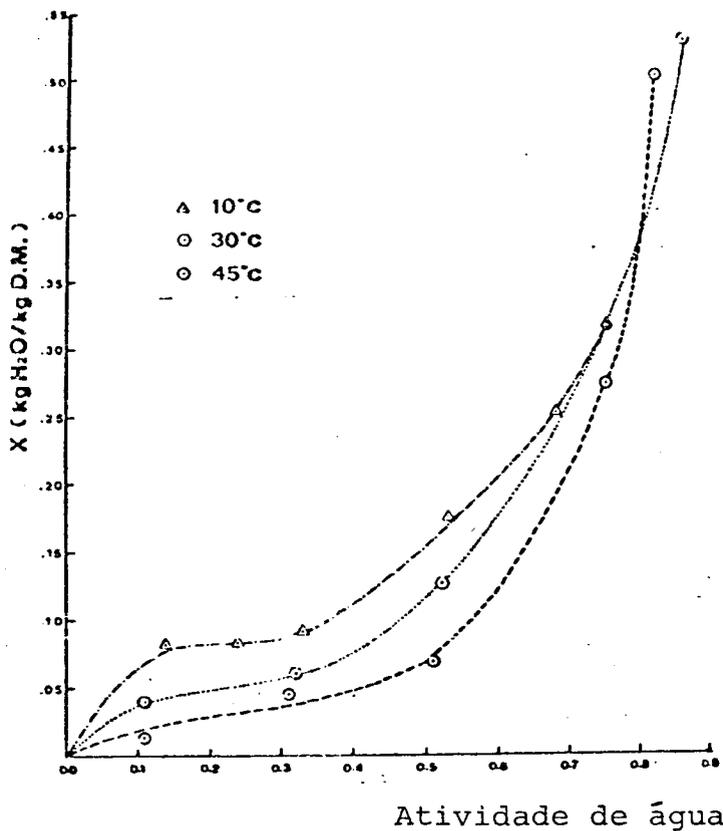
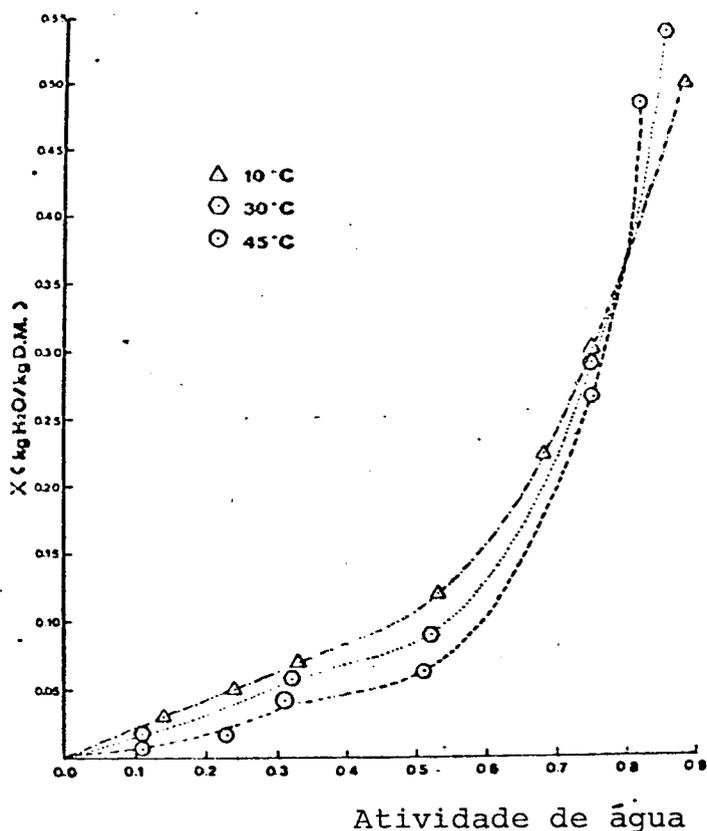


FIGURA IV.1. Isotermas de absorção de cebola desidratada à diferentes temperaturas.

FIGURA IV.2. Isotermas de desorção de cebola desidratada à diferentes temperaturas.

A existência de histerese proporciona duas atividades de água para uma dada quantidade de água adsorvida, sendo a menor correspondente ao ramo de desorção.

A combinação de condensação capilar e mudanças estruturais que ocorrem durante a absorção ou desorção de umidade, pode ser a explicação para a histerese. Particularmente, em cebolas desidratadas, os açúcares estão em estado de alta higroscopicidade e qualquer acréscimo na umidade acima da qual ela foi desidratada, promove sua cristalização.

Assim, a forma da isoterma para cebolas desidratadas a baixas atividades de água pode ser diretamente dependente da quantidade de açúcar na forma cristalina.

A partir dessas isotermas foi calculada a "monocamada B.E.T.". Os valores de umidade e de constante de energia encontrados estão tabelados na Tabela IV.1.

Tabela IV.1. Valores de B.E.T. para absorção de água em cebolas desidratadas. (Mazza e Le Maguer, 1978).

Temperatura (°C)	X_m (b.s.) (kg água/100kg)	C
10	6,67	3,95
30	6,20	1,98
45	4,71	2,89

Os valores para a camada B.E.T. decrescem com o aumento da temperatura, fato já observado por Iglesias e Chirife (1976c), os quais acreditam ser devido a redução no número total de locais ativos para ligar moléculas de água como resultado de mudanças físicas e/ou químicas induzidas pela temperatura.

Mazza e Le Maguer (1978) complementaram seu trabalho fazendo considerações sobre entalpia e entropia de absorção ou de sorção, mas o cálculo desses valores devem ser considerados com cautela. Uma análise mais crítica dos dados experimentais indica que ao contrário do que os autores afirmam o ajuste dos pontos experimentais a equação da isoterma de B.E.T. é péssimo. Particularmente ao caso da isoterma a 30°C, que satisfaz apenas dois pontos experimentais e o de 45°C, que serve a apenas 1 ponto. Assim os resultados obtidos para a monocamada devem ser fruto de uma avaliação intuitiva da situação.

IV.4. Materiais e Métodos

Apenas as isotermas de absorção foram levantadas uma vez que são elas as de maior interesse no armazenamento. Foram usadas amostras de cebola sulfitada (ensaio P10) e não sulfitada (ensaio P1).

Neste trabalho as determinações de atividade de água às temperaturas de 23°C e 35°C foram utilizadas uma série de soluções salinas saturadas, tendo em vista a disponibilidade de sais e dessecadores. Os sais usados e as respectivas umidades relativas estão apresentados na Tabela IV.2.

TABELA IV.2. Sais e Respectivas Umidades Relativas (Madi et al, 1978).

Sais	Umidade Relativa			
	23°C		35°C	
	Literatura	Sensor	Literatura	Sensor
Cloreto de lítio monohidratado	11,0%	12,5%	10,7%	13,6%
Acetato de potássio	21,9%	22,5%	20,5%	23,5%
Cloreto de magnésio hexahidratado	32,9%	34,0%	32,0%	33,0%
Carbonato de potássio	43,0%	46,0%	42,0%	44,2%
Nitrato de magnésio hexahidratado	53,5%	54,0%	50,3%	53,5%
Nitrato de sódio	64,4%	61,0%	62,0%	61,2%
Cloreto de sódio	75,0%	75,2%	74,5%	73,5%
Sulfato de amônia	80,0%	80,0%	78,5%	77,2%
Cloreto de bário	90,0%	90,0%	90,0%	90,0%

Amostras com 3,86% de umidade e com 4,27% (sulfitada) foram retiradas da câmara de estocagem a 23°C, sendo utilizadas 2 latas de cada produto. O conteúdo das 2 latas foi homogeneizado e colocado na estufa a 63°C por 15 horas para total desorção. Nos dessecadores foram colocados 1 grama de cada amostra em triplicatas.

Foram utilizados sensores de umidade (HygroDynamics Hygrosensor, que consiste de dois fios de paladium recobertos com um componente sensível a umidade) específico para cada faixa de umidade relativa dos dessecadores.

Os valores lidos nos sensores também estão listados na Tabela IV.2, e confirmam com boa aproximação os valores da literatura. Os dados fornecidos pela literatura foram escolhidos para a análise e apresentação dos resultados, visto que não era conhecida a calibração dos sensores.

As amostras estiveram 17 dias expostas às diversas umidades relativas até garantia de peso constante.

IV.5. Resultados e Discussão da Determinação das Isotermas de Absorção

Os valores de umidade de equilíbrio obtidos com o material sulfitado e não sulfitado estão apresentados na Tabela IV.3. As curvas correspondentes estão na Figura IV.3 (não sulfitado) e Figura IV.4 (sulfitado).

Os resultados de Mazza e Le Maguer (1978) mostram um efeito apreciável da temperatura na absorção ou desorção de água da cebola "Yellow Globe", além de uma reversão desse efeito em torno de atividade de água 0,80. No presente trabalho o efeito da temperatura é menos pronunciado, pois as curvas são quase coincidentes. A reversão, no entanto, pode ser observada no produto sulfitado com atividade de água em torno de 0,40 e produto não sulfitado em torno de 0,50.

TABELA IV.3. Dados das Isotermas para produto não sulfitado e sulfitado à 23°C e 35°C.

Atividade de água	Umidade de equilíbrio g água/100g amostra seca			
	23°C		35°C	
	Não sulfitado	Sulfitado	Não sulfitado	Sulfitado
0,11	0,94	1,35	0,95	1,36
0,22	2,35	3,09	2,29	3,82
0,33	4,36	5,63	5,26	5,59
0,43	8,66	8,99	8,62	8,72
0,53	12,55	13,17	12,40	11,48
0,64	18,81	19,15	16,99	17,36
0,80	34,85	36,29	34,44	34,86
0,90	56,02	55,57	56,02	60,05

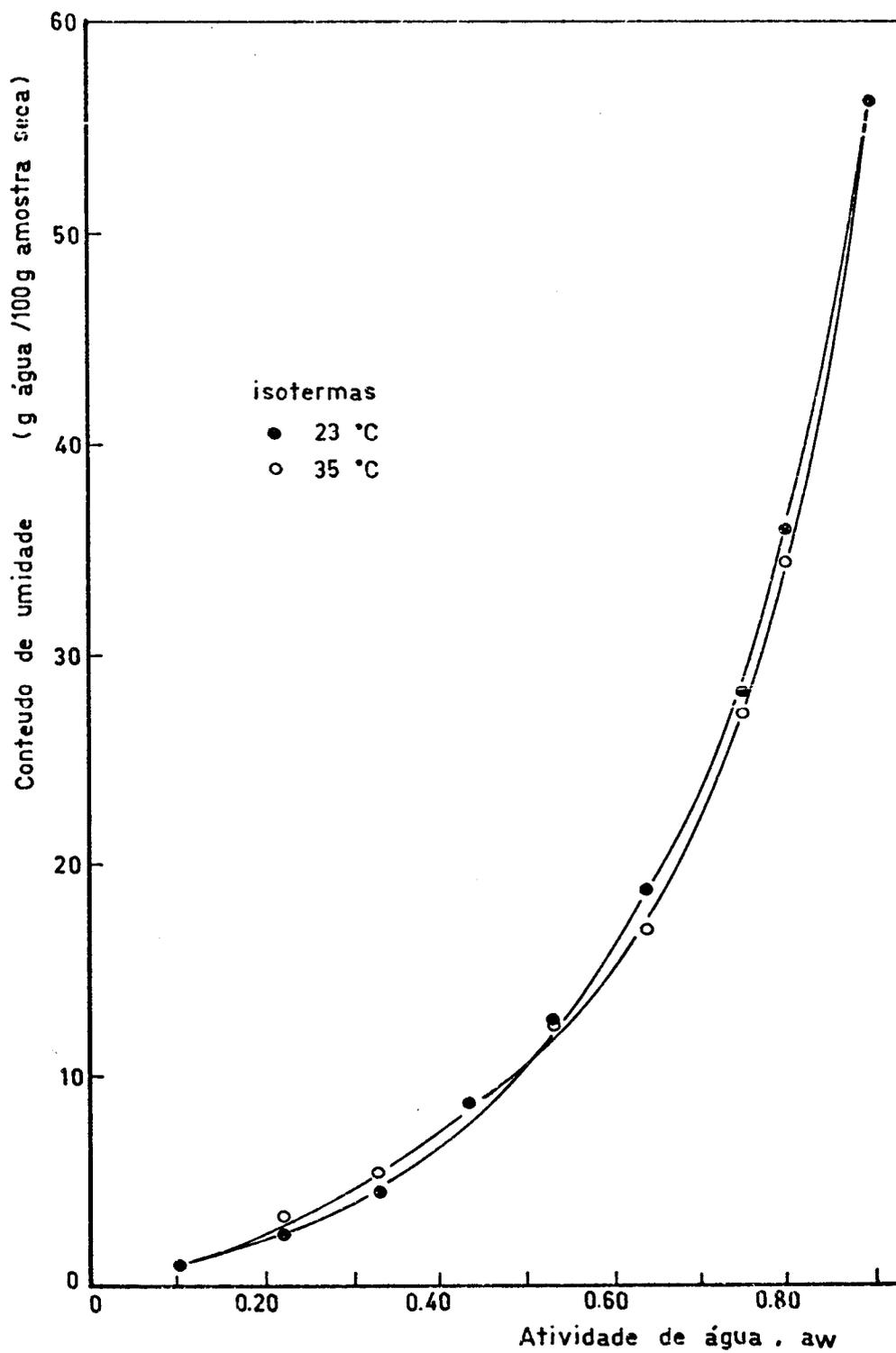


FIGURA IV.3. Isothermas para produto não sulfitado à 23°C (●) e 35°C (○).

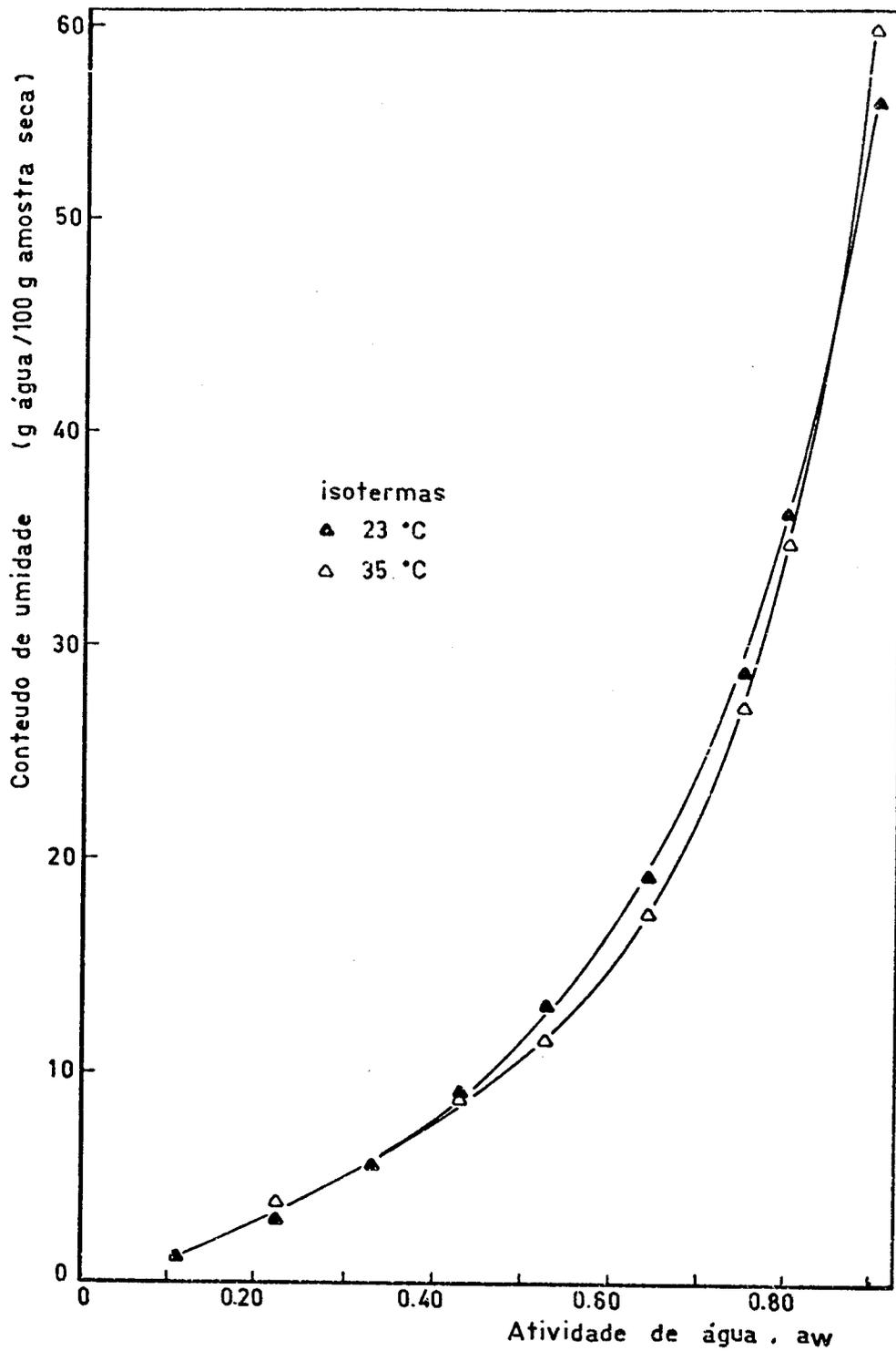


FIGURA IV.4. Isothermas para produto sulfitado à 23°C (▲) e 35°C (△).

O formato geral das curvas obtidas com a cebola "Baia Piriforme" é côncavo e portanto classificada como tipo III (Perry e Chilton, 1973). Este fato é discordante dos resultados de Mazza e Le Maguer (1973), nos quais há indícios de pontos de inflexão para baixos valores de atividade de água (Tipo III).

O resultado mais surpreendente entretanto, é não haver indicação da influência da sulfitação nas isotermas. Esta operação é responsável pela retirada de sólidos solúveis, constituídos principalmente de açúcares em estado amorfo que lhe confere a propriedade de ser altamente higroscópico. Dessa maneira era esperado que o material remanescente retivesse menos água quando em equilíbrio. Este efeito parece ser sugerido pela isoterma a 35°C, acontecendo o inverso com a isoterma a 23°C. Tudo indica que a grande quantidade de carboidratos existente na cebola desidratada continua a controlar o fenômeno da absorção, mesmo após sua perda parcial na lavagem.

Uma manipulação dos resultados a fim de enquadrá-los no formato da isoterma de B.E.T. não deu resultados coerentes, pior ainda do que os resultados de Mazza e Le Maguer (1978). Esta dificuldade de ajuste à isoterma B.E.T. tem acontecido em produtos ricos em açúcares, o que poderia explicar o presente trabalho.

Uma visão geral das isotermas testadas que apresentaram melhor resultado, juntamente com as constantes encontradas e o coeficiente de correlação da equação com os dados experimentais estão indicados na Tabela IV.4. É importante entender que o coeficiente de correlação é calculado em termos de equação linearizada das funções umidade de equilíbrio e atividade de água, que

TABELA IV.4. Isotermas de absorção para cebola desidratada.

Equação	Temperatura /Pro-Armazenamento/ duto	Equação da Ret Teórica	Média das diferenças (%) *	Coefficiente de Correlação
Caurie	23% não sulfitado	$Y = -0,0448x + 4,5769$	4,33	-0,9546
	23% sulfitado	$Y = -0,0408x + 4,2655$	2,25	-0,9978
	35% não sulfitado	$Y = -0,0402x + 4,2717$	3,59	-0,9979
	35% sulfitado	$Y = -0,0393x + 4,1835$	5,86	-0,9963
Henderson	23% não sulfitado	$Y = 0,7131x + 1,2324$	6,07	0,9988
	23% sulfitado	$Y = 0,7894x + 1,3155$	11,10	0,9993
	35% não sulfitado	$Y = 0,7511x + 1,2891$	27,98	0,9983
	35% sulfitado	$Y = 0,8065x + 1,3593$	38,18	0,9962
Halsey	23% não sulfitado	$Y = -0,7029x - 2,1842$	45,57	-0,9656
	23% sulfitado	$Y = -0,7828x - 2,2766$	43,38	-0,9720
	35% não sulfitado	$Y = -0,7396x - 2,2385$	53,12	-0,9642
	35% sulfitado	$Y = -0,8084x - 2,3387$	38,88	-0,9793
Smith	23% não sulfitado	$Y = -0,2527x - 0,0513$	49,04	-0,9941
	23% sulfitado	$Y = -0,2500x - 0,0429$	31,84	-0,9950
	35% não sulfitado	$Y = -0,2478x - 0,0485$	47,74	-0,9902
	35% sulfitado	$Y = -0,2601x - 0,0541$	48,96	-0,9836

* Média das diferenças percentuais entre os pontos experimentais e os teóricos dados pela equação de reta.

TABELA IV.4. Isotermas de absorção para cebola desidratada (continuação).

Equação	Temperatura /Pro- Armazenamento/ duto	Equação da Reta Teórica	Média das di- ferenças (%)*	Coefficiente de Correlação
Oswin	23% não sulfitado	$Y = 0,9798x - 2,4104$	10,87	-0,9902
	23% sulfitado	$Y = 0,8888x - 2,2832$	8,56	-0,9938
	35% não sulfitado	$Y = 0,9294x - 2,3637$	8,70	-0,9898
	35% sulfitado	$Y = 0,8695x - 2,2888$	5,01	-0,9964
Kuhn	23% não sulfitado	$Y = -46,0665x - 14,8757$	105,62	-0,9372
	23% sulfitado	$Y = -32,1184x - 8,8931$	95,56	-0,9499
	35% não sulfitado	$Y = -43,0588x - 14,2302$	154,28	-0,9041
	35% sulfitado	$Y = -30,6761x - 8,2063$	91,99	-0,9347
Iglesias e Chiri- fe	23% não sulfitado	$Y = 1,5336x - 1,4315$	25,28	-0,9538
	23% sulfitado	$Y = 1,4562x - 1,3417$	26,03	-0,9542
	35% não sulfitado	$Y = 1,4665x - 1,3884$	27,31	-0,9442
	35% sulfitado	$Y = 1,4567x - 1,3531$	26,28	-0,9308

* Média das diferenças percentuais entre os pontos experimentais e os teóricos dados pela equação de reta.

geralmente é logarítmica. Uma melhor idéia do ajuste é dada pela diferença entre os pontos teóricos (abscissa e ordenada) dada pela equação de reta (regressão linear) e os pontos experimentais, e também constam da Tabela IV.4. Em alguns casos as equações tinham melhor validade para determinada faixa de atividade de água. Isto aconteceu com o modelo de Halsey (0,43-0,80) e Kuhn (0,33-0,90). Os modelos de Iglesias e Chirife (equação IV.9), Oswin (equação IV.11) e Smith (equação IV.12) quando graficados mostram uma encurvatura suave.

A isoterma que no global apresentou maior ajuste foi a de Henderson. Henderson, em seu trabalho original aplicou sua equação com êxito a produtos como pêssego e ameixas desidratadas, cujas isotermas tinham formato semelhante às curvas encontradas para a cebola (Henderson, 1952). A Figura IV.5 e Figura IV.6 apresentam a equação linearizada de Henderson e os pontos experimentais.

Os modelos de Iglesias e Chirife, Halsey, Smith, Oswin, Kuhn apresentam coeficientes de correlação aceitáveis. Apesar disto, entretanto no gráfico traçado ficou evidente que os pontos experimentais não apresentavam boa aderência a reta teórica.

Finalmente, uma equação que merece consideração especial é a de Caurie. Esta equação, que não tem encontrado muita divulgação na literatura, se ajustou bem aos dados, exceto o ponto correspondente a atividade de água 0,11, conforme mostram a Figura IV.7 e a Figura IV.8. Conforme a intenção de Caurie (1970) a constante " τ_s " fornece os seguintes valores para o conteúdo de umidade de maior estabilidade:

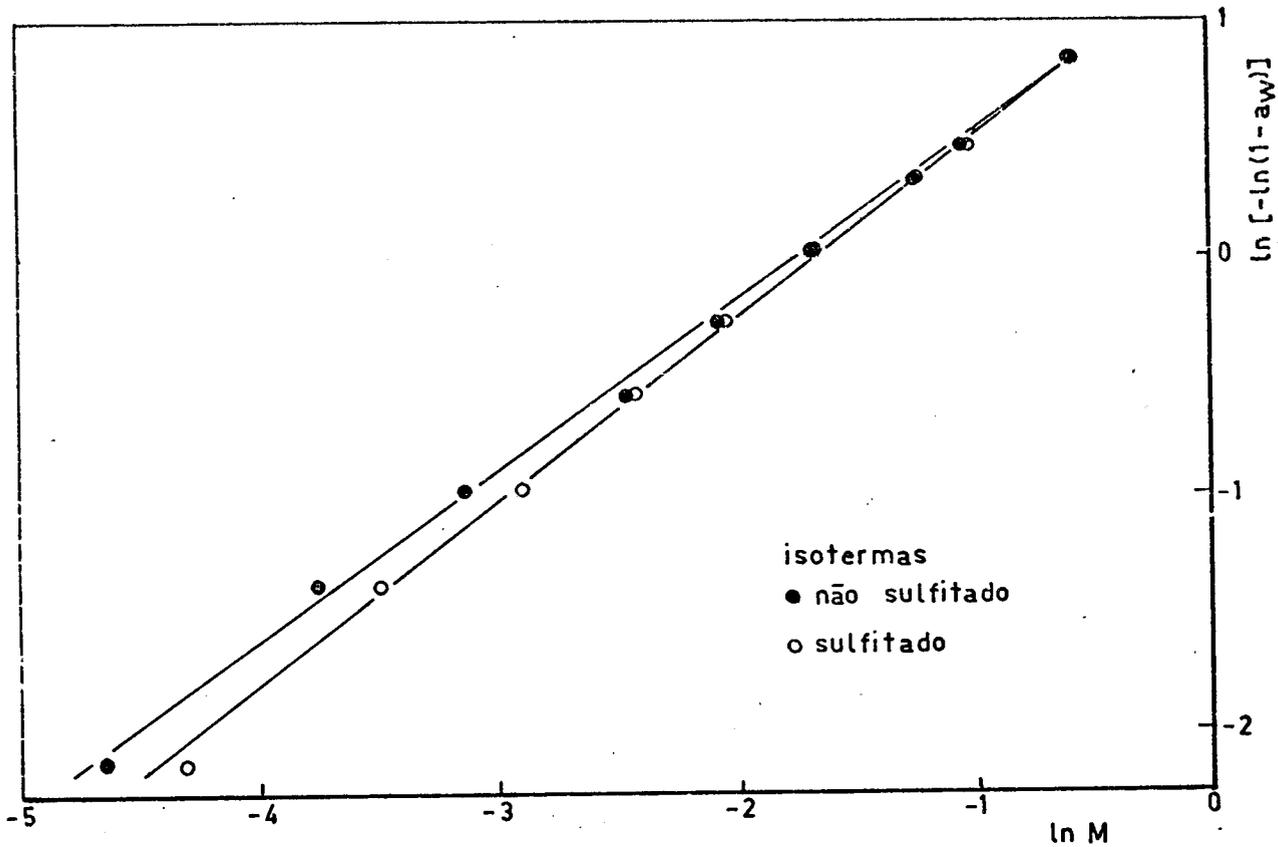


FIGURA IV.5. Aplicação da equação de Henderson nas isotermas (23°C) de produto não sulfitado (●) e produto sulfitado (○).

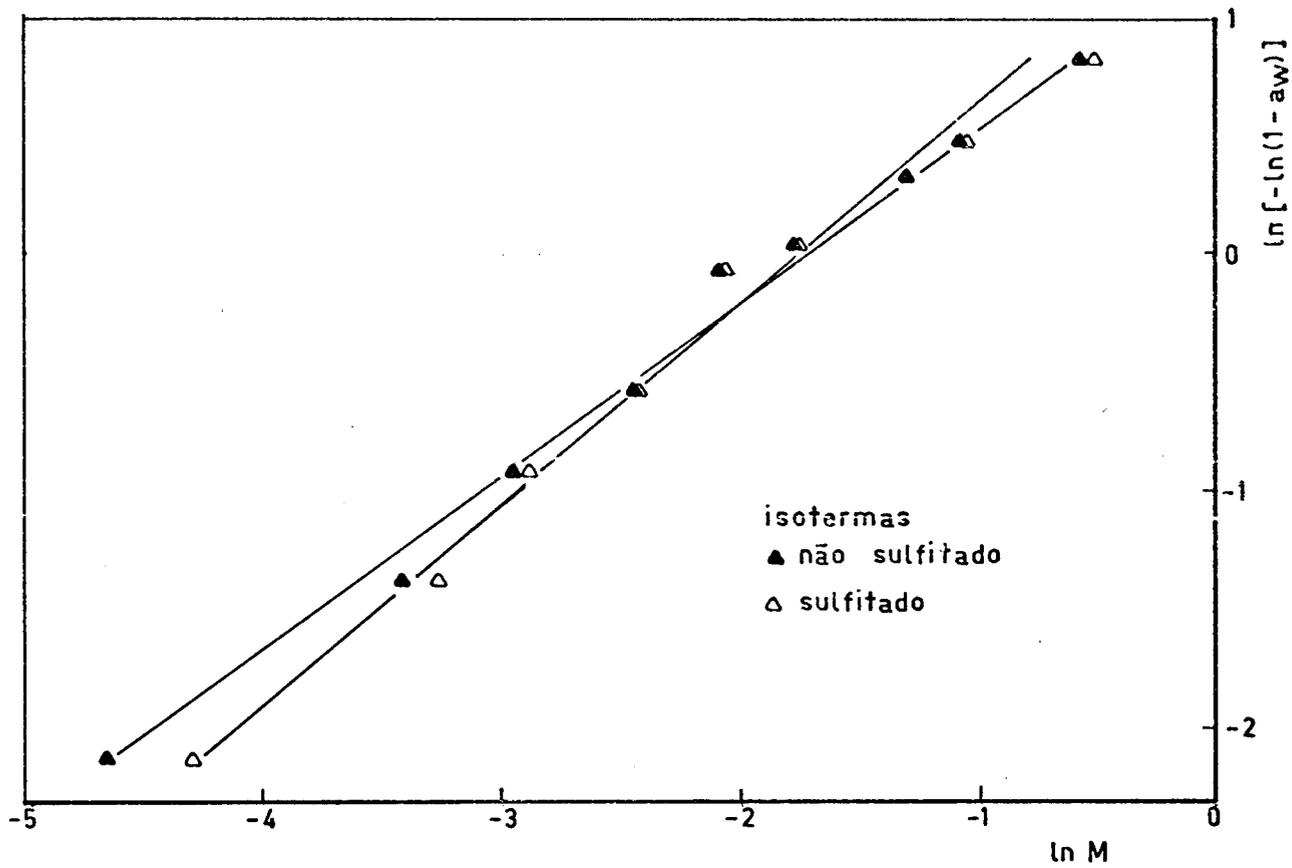


FIGURA IV.6. Aplicação da equação de Henderson nas isotermas (35°C) de produto não sulfitado (▲) e produto sulfitado (△).

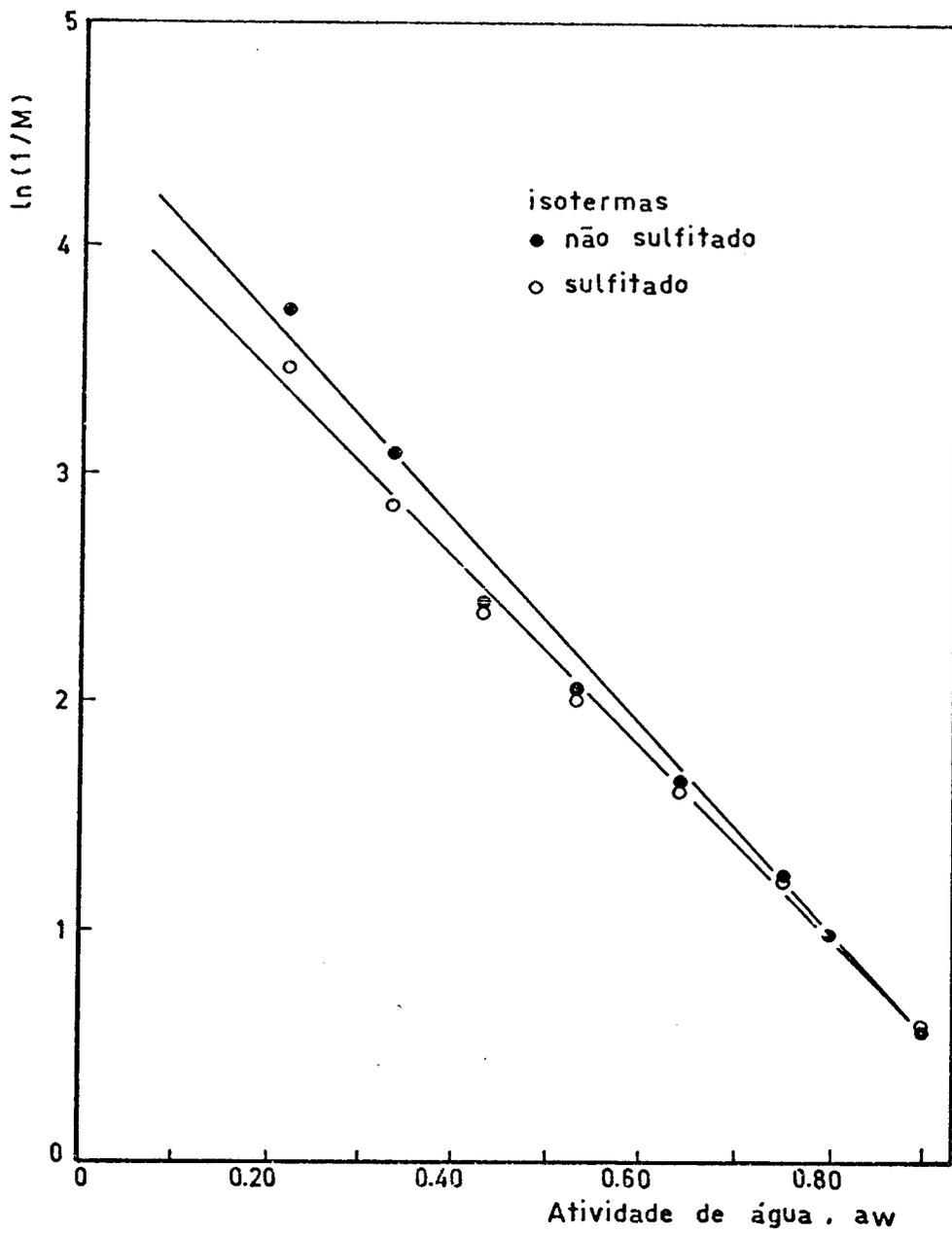


FIGURA IV.7. Aplicação da equação de Caurie nas isothermas à 23°C para produto não sulfitado (●) e sulfitado (○).

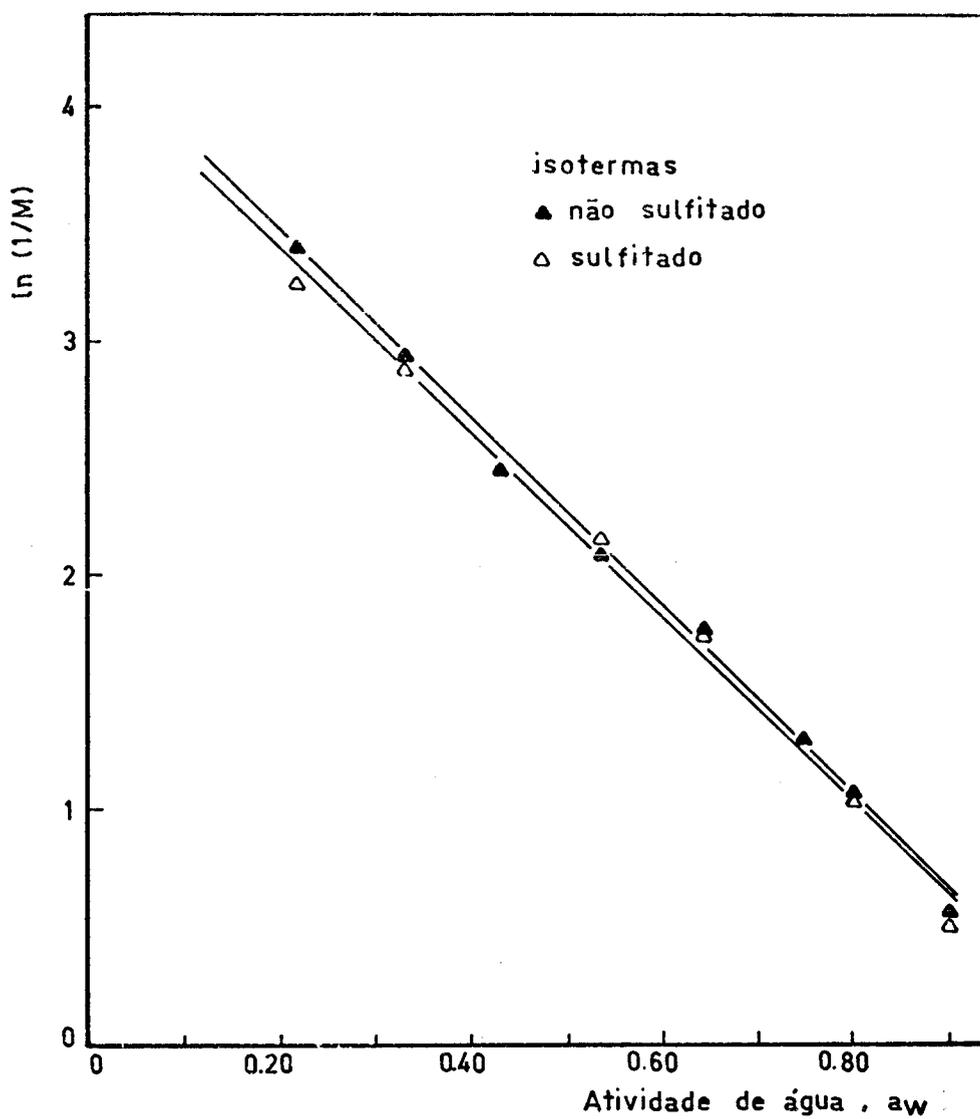


FIGURA IV.8. Aplicação da equação de Caurie nas isotermas à 35°C para produto não sulfitado (▲) e sulfitado (△).

Tabela IV.5. Conteúdo de umidade (τ_s) dado pela equação de Caurie.

Produto	τ_s^*
23°/não sulfitado	4,85
23°/sulfitado	5,52
35°/não sulfitado	5,20
35°/sulfitado	5,32

* g água/g amostra seca.

Estes valores da Tabela IV.5 estão dentro da faixa de umidade para armazenamento aconselhada para produtos deste tipo (Salwin, 1959). Este resultado parece confirmar as suposições de Caurie e sua equação deveria ser testada com outros produtos. Recentemente (Carvalho e Cal-Vidal, 1985) aplicaram esta equação com sucesso para estabelecer o modelo para higroscopicidade da goiaba liofilizada em pó.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS ENSAIOS DE ARMAZENAMENTO

V.1. Introdução

Os resultados apresentados a seguir são discutidos sob dois enfoques: 1. determinação direta do tempo limite de aceitabilidade da cebola desidratada sob diferentes condições de umidade e temperatura de armazenamento; 2. análise físico-química dos resultados visando obter relações pertinentes a cinética da deterioração da qualidade.

A Tabela V.1 torna a apresentar os resultados dos ensaios de secagem realizados, incluindo agora o conteúdo residual de dióxido de enxofre. A umidade indicada representa a média das medidas realizadas, não sendo constatado nenhuma tendência definida de variação destes valores durante o armazenamento.

O valor de dióxido de enxofre obtido para a amostra do ensaio P3 (8,50% umidade) corresponde aos produtos de enxofre que ocorrem naturalmente na cebola. De modo geral os níveis de dióxido de enxofre encontrados no produto final são extremamente altos. A legislação brasileira determina como limite máximo de dióxido de enxofre 100 mg/kg de produto (100ppm) (ABIA, 1985).

TABELA V.1 Produtos Obtidos neste Trabalho.

Ensaio	Umidade Final (%) (b.u.)	Nível de Sulfito na solução (ppm)	Nível de Sulfito Residual (ppm)
P1	3,86	-	-
P2	3,66	5000	1780
P3	8,50	-	77*
P4	6,21	5000	1516
P5	13,61	-	-
P6	9,50	5000	1038
P7	5,23	-	-
P8	4,66	5000	1241
P9	8,06	-	-
P10	5,57	5000	1174
P12	2,27	-	-
P13	1,66	-	-
P14	1,91	5000	1606
P15	2,48	2500	222
P16	2,53	1250	79

* Amostra usada como padrão.

A organização para acompanhar o armazenamento, que sofreu modificação devido a limitada quantidade de material obtida na secagem, ficou prejudicada pela dificuldade de programação de uma equipe de provadores na época da análise sensorial e pela uti-

lização do Colorímetro Hunter pertencente ao Instituto de Tecnologia de Alimentos.

Apesar disso, foram obtidos alguns resultados importantes sob o ponto de vista de fenômenos básicos e da industrialização de cebola, e que são discutidos a seguir.

V.2. Desenvolvimento da Cor Durante o Armazenamento

Os valores lidos para os três estímulos da cor ("a", "b", "L") do material armazenado às diferentes temperaturas estão apresentados nas Tabelas V. 2-6.

A primeira tomada de cor foi realizada 16 dias após o enlatamento e armazenamento. Esta falha foi devida a inacessibilidade ao equipamento de medida. A segunda tomada de medidas foi realizada somente 80 dias após a primeira pela mesma razão. Este grande espaçamento entre as duas medidas foi prejudicial para o acompanhamento da situação sobretudo para o produto armazenado a 35°C que sofreu grandes alterações em curto espaço de tempo. Para a análise da variação dos parâmetros com o tempo, foi utilizado como valor inicial (tempo zero) a primeira leitura realizada com o material armazenado à 0°C. Isto não deve ter induzido erro à análise, pois pode ser facilmente constatado que a 0°C (e mesmo a 9,5°C) não ocorre variação dos componentes de cor com o tempo.

Uma comparação com resultados obtidos por outros pesquisadores indica que os parâmetros são da mesma ordem dos encontrados por Aguirre et al (1985) e se diferenciam bastante dos de Peleg et al (1970). A diferença mais pronunciada diz respeito ao componente "b" que mesmo para o produto recém-processado varia entre 23 e 24, valores superiores aos obtidos por Peleg et al (1970)

TABELA V.2. Parâmetros "L", "a", "b" lidos após 0,5 meses de armazenamento sob temperatura indicada.

	L	a	b		L	a	b	
P1	71,97	-1,6	24,07	P2	78,67	-5,53	24,07	T=23°C
	63,47	+4,57	26,33		75,47	-4,17	24,47	T=35°C
	72,87	-2,13	24,00		-	-	-	T= 9,5°C
	73,23	-2,1	24,30		77,2	-5,2	23,47	T= 0°C
P3	66,83	+0,3	24,57	P4	76,13	-6,03	23,97	T= 23°C
	50,73	+9,57	23,37		73,3	-2,37	53,17	T= 35°C
	69,93	-2,5	23,3		-	-	-	T= 9,5°C
	72,73	-2,13	23,37		76,07	-5,8	24,4	T= 0°C
P5	60,97	+4,07	25,17	P6	73,5	-4,73	23,23	T= 23°C
	31,63	+8,77	14,8		58,63	+5,23	24,6	T= 35°C
	67,7	-0,13	24,2		74,93	-5,17	23,97	T= 9,5°C
	-	-	-		-	-	-	T= 0°C
P7	72,3	-0,63	25,33	P8	79,0	-5,83	24,27	T= 23°C
	57,07	+7,3	25,73		76,5	-4,77	25,37	T= 35°C
	70,1	-1,97	23,83		-	-	-	T= 9,5°C
	71,8	-2,1	24,23		77,87	-5,8	24,1	T= 0°C
P9	69,13	-0,4	25,27	P10	75,23	-5,67	23,37	T= 23°C
	50,0	+8,4	23,1		70,13	-3,87	24,03	T= 35°C
	70,83	-2,63	23,43		-	-	-	T= 9,5°C
	71,0	-3,57	23,10		74,6	-5,9	22,97	T= 0°C
P12	67,8	-0,73	24,3	P13	75,07	-3,5	22,77	T= 23°C
	66,27	+2,1	26,13		-	-	-	T= 35°C
	70,9	-1,43	24,97		74,2	-3,63	23,5	T= 9,5°C
	-	-	-		-	-	-	T= 0°C
P14	76,23	-6,4	24,9	P15	77,53	-5,3	22,77	T= 23°C
	78,0	-6,03	25,37		75,93	-5,1	23,13	T= 35°C
	78,23	-6,73	25,33		77,77	-5,63	22,63	T= 9,5°C
	-	-	-		-	-	-	T= 0°C
P16	76,63	-4,43	22,23				T= 23°C	
	78,13	-4,07	23,27				T= 35°C	
	77,7	-4,9	23,07				T= 9,5°C	
	-	-	-				T= 0°C	

TABELA V.3. Parâmetros "L", "a", "b" lidos após 4,6 meses de armazenamento sob a temperatura indicada.

	L	a	b		L	a	b	
P1	70,67	-0,47	25,13	P2	77,77	-5,13	23,53	T= 0°C
	73,83	-2,3	23,73		-	-	-	T= 9,5°C
	57,1	+7,43	24,9		73,73	+1,77	25,63	T= 35°C
	72,17	-1,17	24,27		78,2	-5,23	23,37	T= 23°C
P3	68,27	+0,97	25,03	P4	77,83	-5,37	24,20	T= 0°C
	72,7	-1,87	23,57		-	-	-	T= 9,5°C
	43,1	+10,3	20,23		64,33	+3,3	25,17	T= 35°C
	69,27	+1,83	26,03		77,07	-6,13	24,47	T= 23°C
P5	-	-	-	P6	-	-	-	T= 0°C
	67,07	+0,2	24,5		75,43	-5,43	24,03	T= 9,5°C
	23,57	+8,0	10,3		45,6	+8,6	20,23	T= 35°C
	57,67	+6,1	25,23		73,47	-4,6	23,13	T= 23°C
P7	70,07	+0,63	26,37	P8	78,03	-5,93	23,83	T= 0°C
	69,9	-1,67	24,17		-	-	-	T= 9,5°C
	50,57	+9,93	23,53		75,17	-2,57	26,4	T= 35°C
	71,93	+0,3	25,77		79,13	-6,23	24,73	T= 23°C
P9	67,97	-0,30	25,17	P10	73,47	-5,93	22,6	T= 0°C
	71,6	-2,37	23,43		-	-	-	T= 9,5°C
	42,6	+9,93	19,86		66,5	+0,97	25,3	T= 35°C
	67,73	-0,7	25,37		73,33	-6,07	22,9	T= 23°C
P12	-	-	-	P13	-	-	-	T= 0°C
	70,57	-1,6	25,6		74,9	-3,73	23,2	T= 9,5°C
	63,3	3,83	26,03		-	-	-	T= 35°C
	70,0	-1,43	24,63		74,53	-3,7	23,3	T= 23°C
P14	-	-	-	P15	-	-	-	T= 0°C
	77,43	-7,07	25,57		77,97	-5,87	23,17	T= 9,5°C
	77,37	-5,43	24,76		76,5	-4,17	23,97	T= 35°C
	76,9	-6,67	24,63		76,23	-5,13	21,8	T= 23°C
P16	-	-	-					T= 0°C
	-	-	-					T= 9,5°C
	75,97	-3,67	23,57					T= 35°C
	76,8	-4,8	22,2					T= 23°C

TABELA V.4. Parâmetros "L", "a", "b" lidos após 6,0 meses de armazenamento sob a temperatura indicada.

	L	a	b		L	a	b	
P1	72,27	-1,07	24,60	P2	77,27	-5,10	23,47	T=23°C
	71,63	-0,77	25,33		77,87	-5,20	23,73	T= 0°C
	73,83	-2,03	23,73		-	-	-	T=9,5°C
	53,2	+9,27	24,20		72,73	-0,43	26,20	T=35°C
P3	65,43	+3,03	25,80	P4	77,70	-5,47	24,60	T=23°C
	66,90	+1,00	24,83		-	-	-	T= 0°C
	70,30	-1,77	23,57		-	-	-	T=9,5°C
	36,53	+10,57	17,37		62,13	+4,83	25,43	T=35°C
P5	53,50	+7,70	24,13	P6	74,63	-4,27	23,47	T=23°C
	-	-	-		-	-	-	T= 0°C
	66,23	+0,63	24,57		72,60	-4,40	22,93	T=9,5°C
	-	-	-		39,30	+8,97	17,37	T=35°C
P7	70,03	+0,83	26,10	P8	79,13	-5,70	24,00	T=23°C
	70,23	+0,53	26,13		78,47	-5,97	24,50	T= 0°C
	71,83	-2,17	24,43		-	-	-	T=9,5°C
	48,00	+10,53	22,60		71,43	+0,40	26,80	T=35°C
P9	65,83	+1,40	25,80	P10	74,30	-5,60	23,10	T=23°C
	67,67	+0,17	24,87		73,23	-5,67	22,40	T= 0°C
	71,20	-2,10	23,47		-	-	-	T=9,5°C
	40,20	+10,30	18,80		62,37	+2,97	24,30	T=35°C
P12	70,23	-1,10	24,90	P13	75,83	-3,30	23,47	T=23°C
	-	-	-		-	-	-	T= 0°C
	70,77	-1,23	25,47		75,47	-3,53	23,43	T=9,5°C
	61,80	+5,40	26,13		-	-	-	T=35°C
P14	78,03	-6,43	25,23	P15	77,23	-5,53	22,40	T=23°C
	-	-	-		-	-	-	T= 0°C
	77,20	-6,57	24,97		77,93	-5,97	23,03	T=9,5°C
	77,33	-5,13	25,50		75,77	-3,33	24,40	T=35°C
P16	77,27	-4,43	22,63				T=23°C	
	-	-	-				T= 0°C	
	76,77	-4,87	22,37				T=9,5°C	
	75,90	-2,37	24,23				T=35°C	

TABELA V.5. Parâmetros "L", "a", "b" lidos após 8,1 meses de armazenamento sob a temperatura indicada.

	L	a	b		L	a	b	
P1	71,77	-0,47	25,10	P2	78,13	-5,30	23,37	T= 23°C
	-	-	-		68,27	+1,77	26,53	T= 35°C
	71,47	-0,50	25,20		-	-	-	T= 0°C
	73,43	-2,20	24,03		-	-	-	T= 9,5°C
P3	63,00	+4,67	26,33	P4	77,30	-5,77	23,67	T= 23°C
	-	-	-		60,13	+6,10	24,43	T= 35°C
	68,97	+1,47	25,30		-	-	-	T= 0°C
	71,60	-1,37	23,53		-	-	-	T= 9,5°C
P5	-	-	-	P6	73,73	-3,33	24,17	T= 23°C
	-	-	-		-	-	-	T= 35°C
	-	-	-		-	-	-	T= 0°C
	-	-	-		-	-	-	T= 9,5°C
P7	69,40	+0,63	26,53	P8	78,70	-5,53	23,97	T= 23°C
	-	-	-		-	-	-	T= 35°C
	70,57	-1,00	26,20		-	-	-	T= 0°C
	69,87	-1,50	23,73		-	-	-	T= 9,5°C
P9	64,73	+2,23	26,00	P10	76,23	-5,53	22,63	T= 23°C
	-	-	-		59,87	+4,90	23,90	T= 35°C
	67,43	+1,10	24,37		-	-	-	T= 0°C
	66,53	-2,07	22,17		-	-	-	T= 9,5°C
P12	-	-	-	P13	-	-	-	T= 23°C
	-	-	-		-	-	-	T= 35°C
	-	-	-		-	-	-	T= 0°C
	69,37	-1,77	25,33		75,27	-3,67	23,53	T= 9,5°C
P14	78,50	-6,37	24,53	P15	78,53	-5,37	22,33	T= 23°C
	75,90	-4,53	25,23		74,73	-2,47	23,87	T= 35°C
	-	-	-		-	-	-	T= 0°C
	-	-	-		-	-	-	T= 9,5°C
P16	76,77	-4,47	21,97					T= 23°C
	72,57	-1,93	23,90					T= 35°C
	-	-	-					T= 0°C
	77,70	-4,90	22,57					T= 9,5°C

TABELA V. 6. Parâmetros "L", "a", "b" lidos após 10,2 meses de ar
 mazenamento sob a temperatura indicada.

	L	a	b		L	a	b	
P1	71,37	+0,33	25,03	P2	-	-	-	T= 23°C
	-	-	-		66,30	+3,87	26,03	T= 35°C
	71,37	-0,50	25,37		78,80	-4,93	23,60	T= 0°C
	73,63	-2,17	24,07		-	-	-	T= 9,5°C
P3	61,43	+5,47	26,30	P4	-	-	-	T= 35°C
	-	-	-		-	-	-	T= 35°C
	67,63	+1,53	24,93		-	-	-	T= 0°C
	71,67	-0,80	23,87		-	-	-	T= 9,5°C
P5	-	-	-	P6	-	-	-	T= 35°C
	-	-	-		-	-	-	T= 0°C
	-	-	-		-	-	-	T= 23°C
	-	-	-		-	-	-	T= 9,5°C
P7	70,03	+2,07	26,60	P8	79,13	-5,50	24,40	T= 23°C
	-	-	-		-	-	-	T= 35°C
	71,00	+0,47	26,33		-	-	-	T= 0°C
	71,07	-1,80	24,43		-	-	-	T= 9,5°C
P9	62,70	+3,53	25,97	P10	73,97	-4,43	22,30	T= 23°C
	-	-	-		56,43	+6,77	22,83	T= 35°C
	67,20	+0,33	24,67		-	-	-	T= 0°C
	70,90	-2,23	23,50		-	-	-	T= 9,5°C
P12	-	-	-	P13	-	-	-	T= 23°C
	-	-	-		-	-	-	T= 35°C
	-	-	-		-	-	-	T= 0°C
	71,10	-0,97	25,03		-	-	-	T= 9,5°C
P14	77,37	-6,10	24,53	P15	76,47	-5,47	22,70	T= 23°C
	75,80	-3,47	25,57		73,77	-1,70	24,53	T= 35°C
	-	-	-		-	-	-	T= 0°C
	-	-	-		-	-	-	T= 9,5°C
P16	78,03	-4,63	22,43					T= 23°C
	74,47	-0,90	24,73					T= 35°C
	-	-	-					T= 0°C
	-	-	-					T= 9,5°C

após 39 semanas de armazenamento. Também o produto sulfitado apresenta um estímulo amarelo muito intenso, indicando que a cebola "Baía Piriforme" é naturalmente mais amarelada que a variedade egípcia usada por Peleg et al.

Em todas as determinações os valores de "a" permaneceram muito estáveis ou com uma pequena variação aleatória, o que indica não ser este um parâmetro adequado para representar neste trabalho a variação da qualidade através da cor.

O parâmetro "a" na maioria dos casos mostra a maior variação, indo de valores negativos (verde) até valores positivos (vermelho). Esta tendência foi observada por Peleg et al (1970) mas em muito menor escala. Aguirre et al (1985) obtiveram valores próximos aos do presente trabalho.

A variação de "a" com o tempo de armazenamento pode ser melhor acompanhada pelas curvas nas Figuras V. 1-3. A Figura V.1 apresenta a variação para o produto não sulfitado armazenado a 23°C e a Figura V.2 para o produto não sulfitado armazenado a 35°C. A Figura V.3 corresponde ao produto sulfitado armazenado a 35°C. As outras situações acompanhadas nem foram consideradas, pois não evidenciaram alterações significativas com o tempo. Os pontos correspondentes à mesma situação estão unidos por retas, a fim de facilitar a identificação.

Pode ser observado que as curvas apresentam um comportamento coerente em relação ao conteúdo de umidade, isto é, elas passam para o vermelho a medida que aumenta a atividade de água. A curvatura é mais acentuada com o aumento de umidade, indicando um aumento da constante de reação nesta mesma ordem. Embora em alguns casos elas possam ser representadas por retas, seu formato tende a côncavo ascendente no intervalo considerado (0,53 até

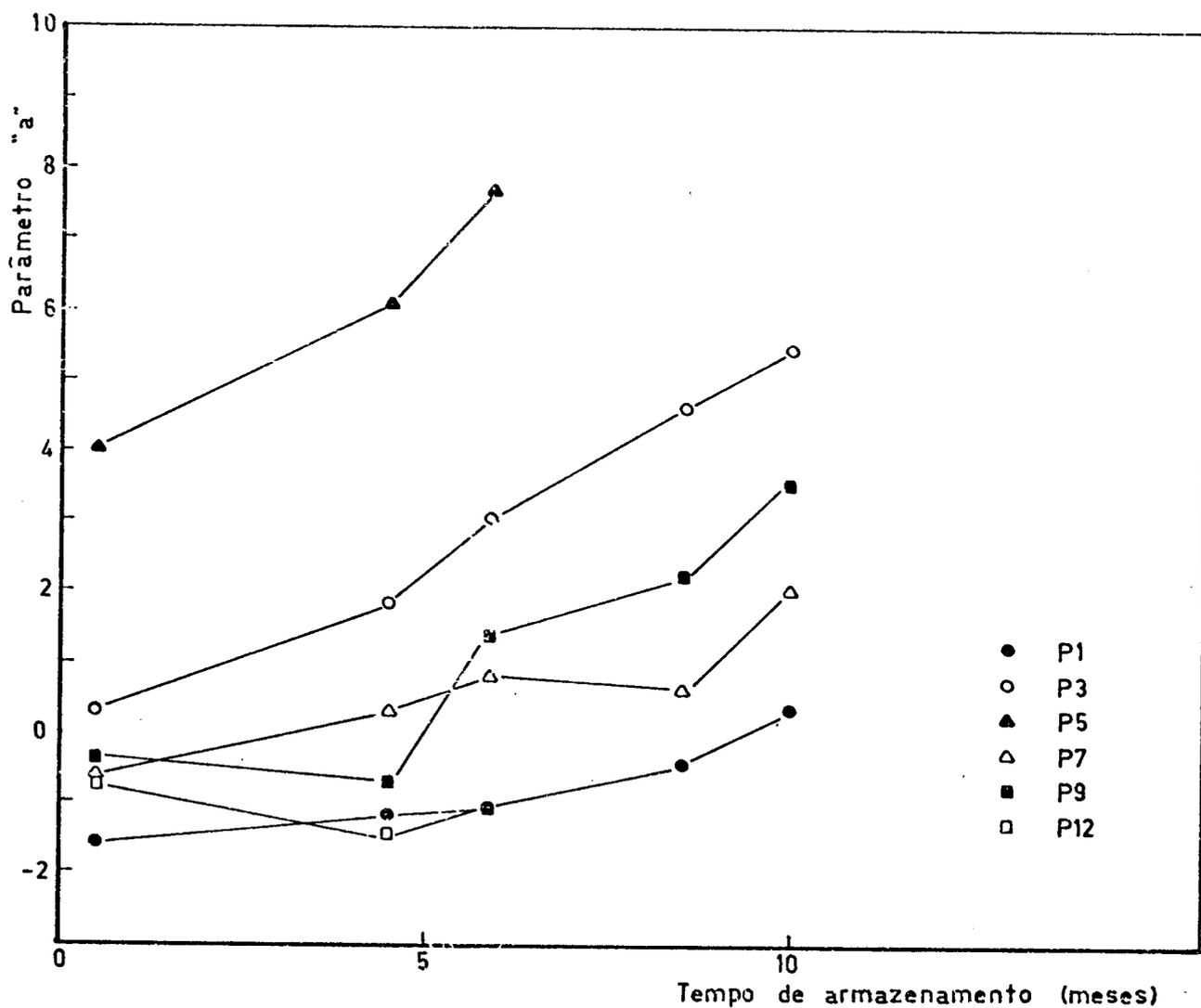


FIGURA V.1. Parâmetro "a" da cor para produto não sulfitado por meses de armazenamento a 23°C.

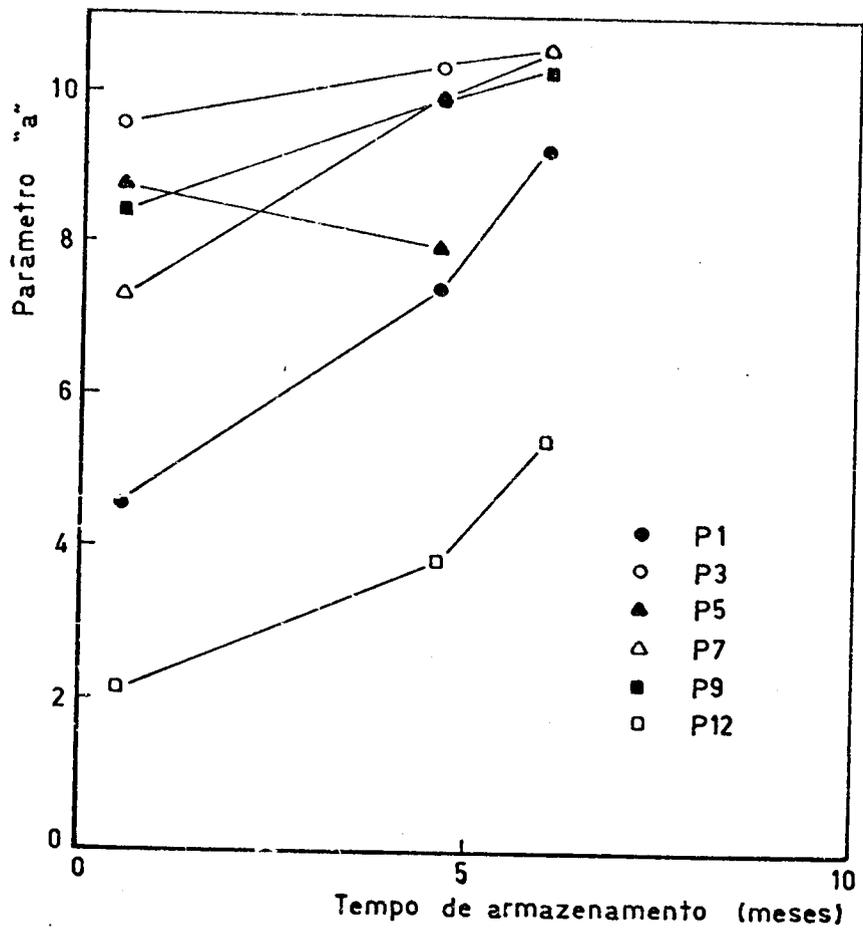


FIGURA V.2. Parâmetro "a" da cor para produto não sulfitado por meses de armazenamento à 35°C.

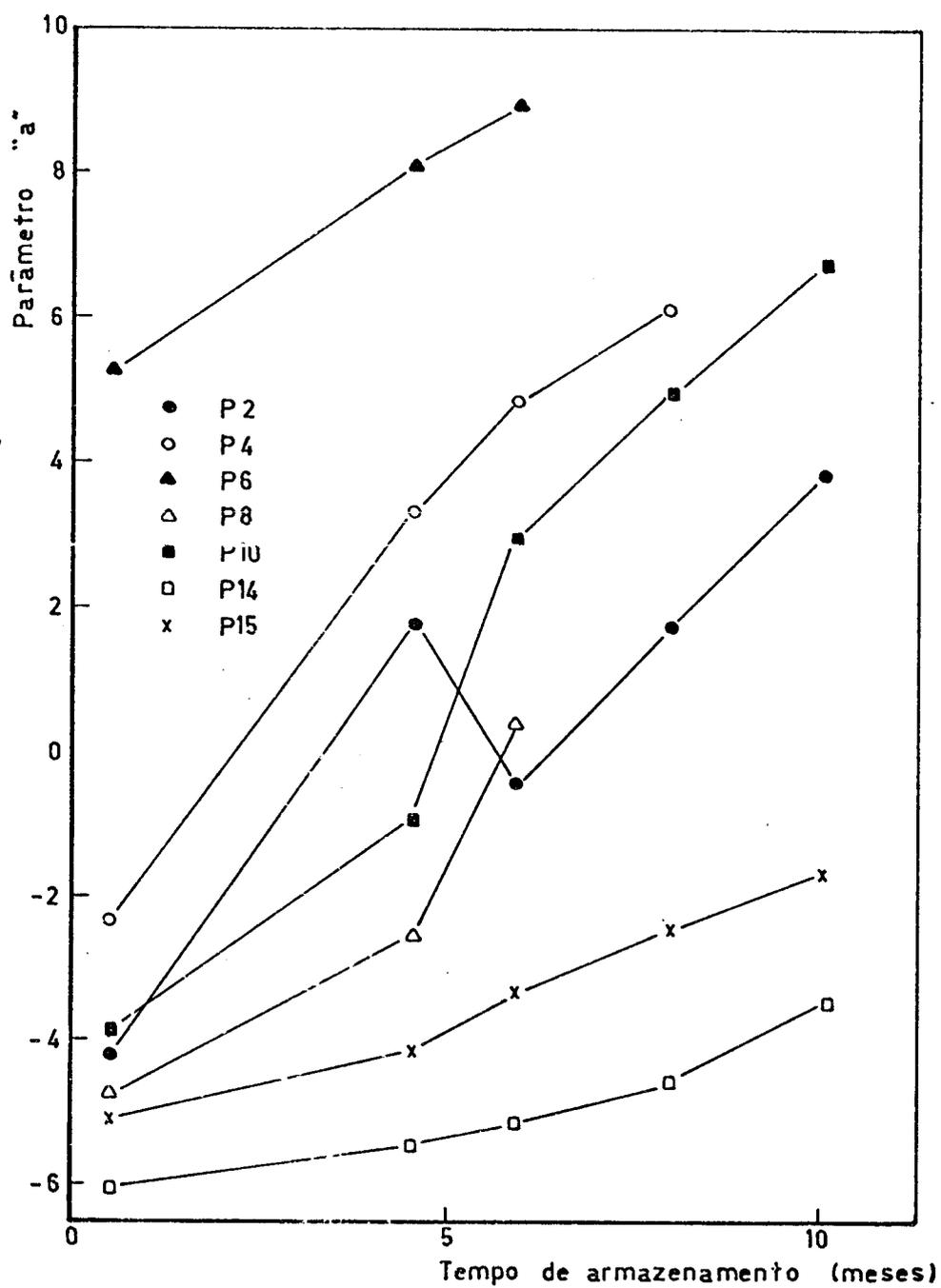


FIGURA V.3. Parâmetro "a" da cor para produto sulfitado por meses de armazenamento à 35°C.

10,2 meses). Esta curvatura é apenas perceptível para o produto não sulfitado, armazenado a 23°C (Figura V.1) e muito nítida no produto sulfitado, a 35°C. Isto sugere que a taxa de formação dos pigmentos de cor vermelha irá depender da concentração deste pigmento o que parece plausível em termos de reação auto-catalítica. Se for incluído o valor de "a" estimado para o tempo zero a situação ficará invertida o início da curva é convexo e a curva total tem forma sigmoidal.

Os valores da luminosidade ("L"), de maneira geral, ficaram muito abaixo dos de Peleg et al (1970), e próximos aos encontrados por Aguirre et al (1985). Isto significa que a cebola "Baia Piriforme" é menos branca do que a variedade estudada por Peleg et al (1970) pois o valor "L" está relacionado com a porcentagem de radiação refletida pelo corpo em comparação com o óxido de magnésio (=100%) sob ação de uma luz padrão incidente.

O resultado mais significativo em termos de luminosidade foi constatado durante as avaliações: subjetivamente podia ser observado que seu valor era proporcional ao grau de aceitação de produto pela sua aparência. No caso do material armazenado a 35°C, por exemplo, a queda brusca do valor de "L" refletia bem a grande perda no apelo visual da cebola desidratada.

Os valores de "L" foram locados na Figura V.4 (23°C, não sulfitado), Figura V.5 (35°C, não sulfitado) e Figura V.6 (35°C, sulfitado). As curvas incluem o valor estimado para o tempo inicial e os pontos são ligados por retas para melhor visualização. Curvas para as outras situações estudadas não mostraram variações significativas e portanto não foram traçadas.

Em todos os casos a ordenação das curvas acompanha o aumento do conteúdo de umidade e o formato das curvas tende a ser exponencial negativo, uma característica de reações químicas de

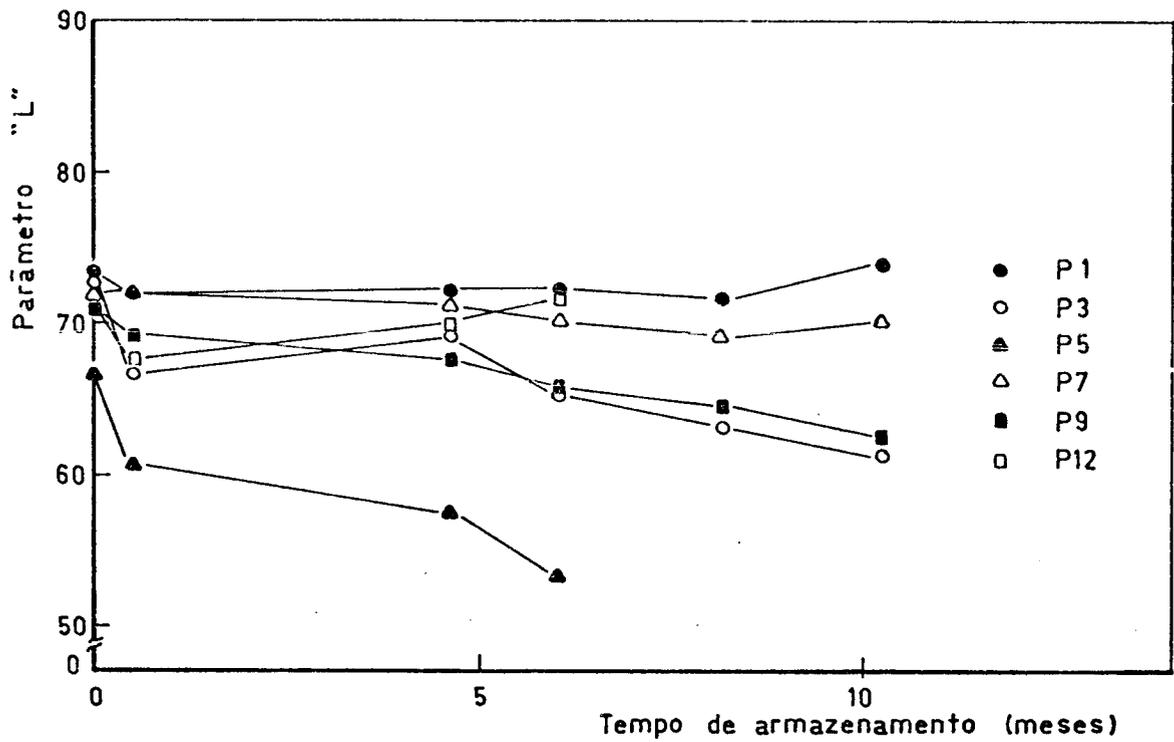


FIGURA V.4. Parâmetro "L" da cor para produto não sulfitado por meses de armazenamento à 23°C.

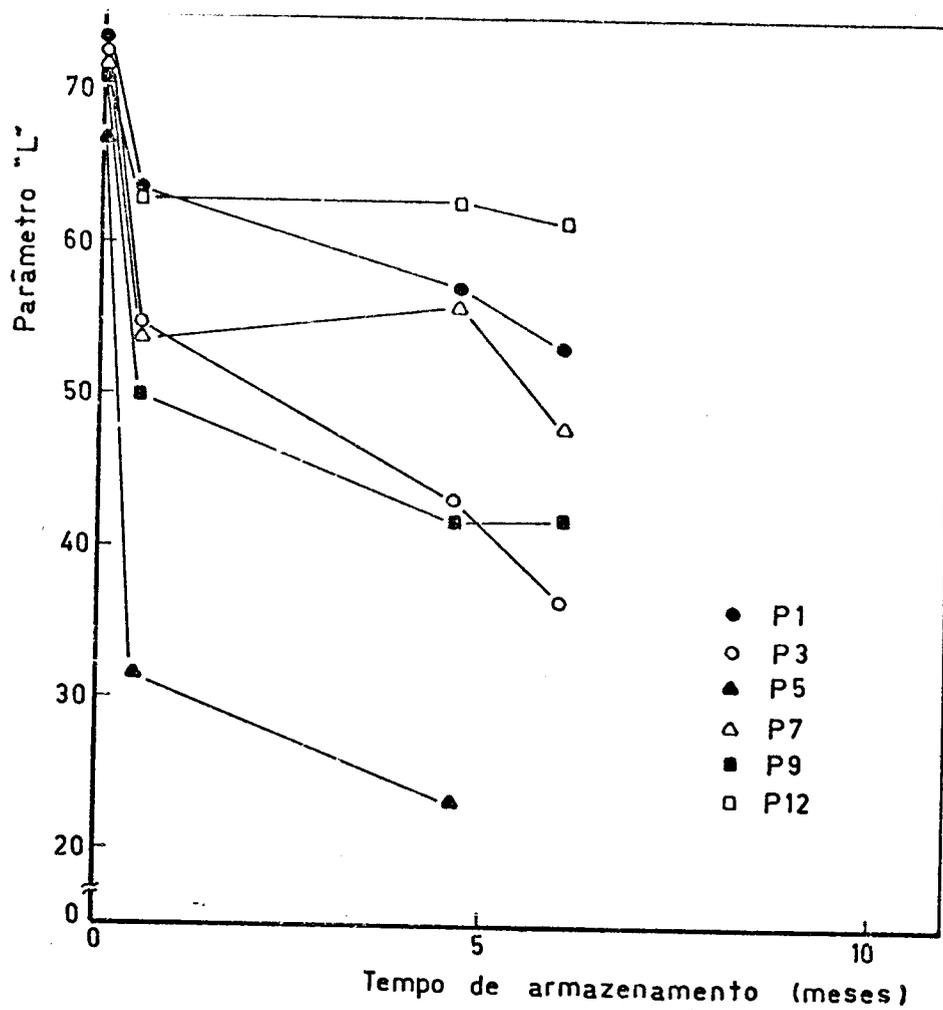


FIGURA V.5. Parâmetro "L" da cor para produto não sulfitado por meses de armazenamento à 35°C.

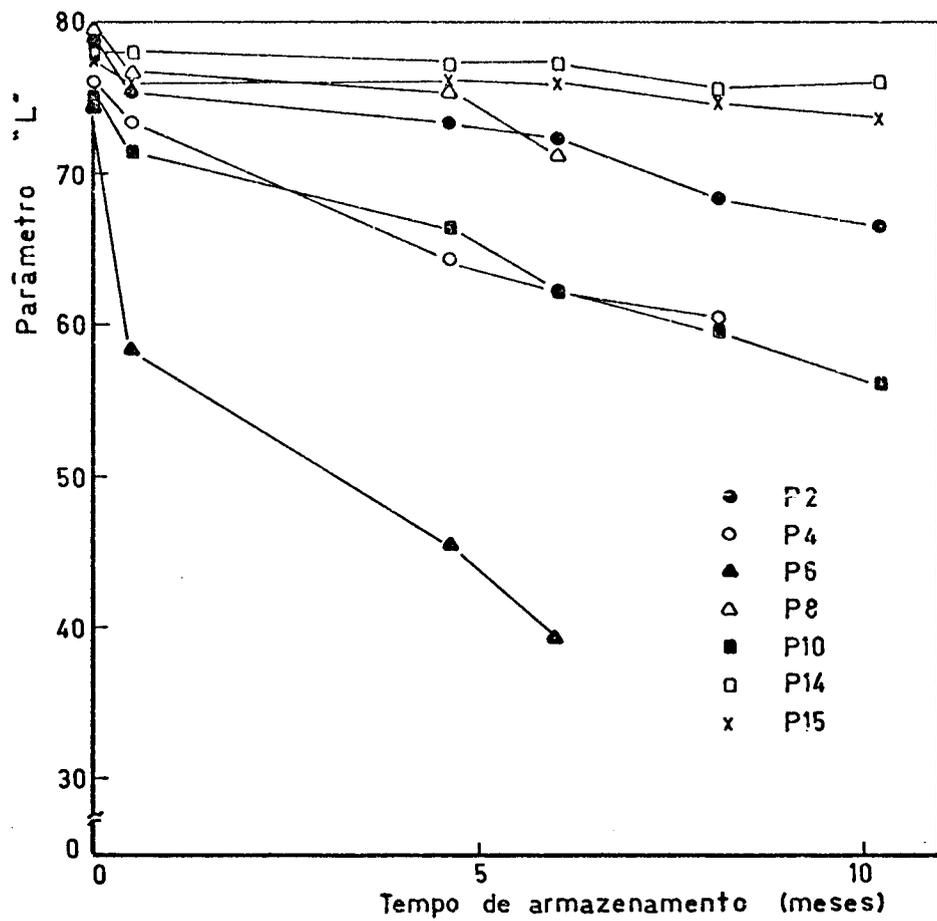


FIGURA V.6. Parâmetro "L" da cor para produto sulfitado por meses de armazenamento à 35°C.

ordem diferente de zero. Tudo leva a indicar que a diminuição da luminosidade pode ser modelada pela cinética química, se for assumido que a "perda da cor branca" ou o "ganho da cor preta" ocorre devido a uma reação envolvendo um componente cuja concentração diminua com a transformação.

Avaliando o comportamento relativo entre o produto sulfitado e não sulfitado, pode ser observado que o dióxido de enxofre tem efeito considerável na manutenção da cor ("a") e mantém o produto claro durante a secagem e armazenamento. Ao comparar o produto sulfitado com teor de umidade semelhante (Pl4, Pl5 e Pl6) entre si, também é possível concluir que a elevação do nível de dióxido de enxofre auxilia a manutenção dos parâmetros de cor. O produto com o menor teor de dióxido de enxofre tem, em relação à cor, um comportamento muito semelhante ao do produto lavado apenas com água. A simples lavagem com água portanto, poderia ser estudada como uma técnica alternativa para evitar o excessivo escurecimento, pois ela não induz ao efeito nocivo do odor de dióxido de enxofre.

V.3. Interpretação da Perda de Qualidade da Cebola Armazenada em Termos de Cinética Química

Foi observado que o desenvolvimento da cor acompanhava o grau de aceitabilidade e/ou rejeição do produto, inclusive em termos de gosto e odor (ver V.4). Estes parâmetros foram utilizados como indicadores no estudo da cinética química do processo de degradação.

As análises iniciais foram concentradas no parâmetro "a", que apresentou maior evolução durante o armazenamento. Tentativas de modelar toda a variação de "a" em termos cinéticos, entretanto, foram infrutíferas. Alguns resultados foram obtidos as-

sumindo uma reação de ordem zero, e dividindo o campo de variação de "a" em duas zonas: a diminuição da cor verde e o aumento de cor vermelha. A diminuição de cor verde mostrou tendências coerentes, mas pouco confiáveis pois geralmente eram baseadas em apenas dois pontos experimentais. Os valores de Q_{10} achados eram extremamente altos (10 a 30) aumentando com o conteúdo de umidade. O estudo da cinética do aumento da cor vermelha era baseado em um maior número de pontos experimentais, mas os resultados obtidos não seguiam as noções básicas das transformações químicas.

A impossibilidade de modelar a variação do estímulo "a" em termos físico-químicos deve resultar do fato dele não representar um tom puro, mas sim uma expressão complexa, não linear, que engloba um estímulo vermelho do qual é subtraído o estímulo verde, sempre com a devida consideração à luminância. (Ferreira, 1981). O mesmo é aplicado ao parâmetro "b".

O parâmetro "L" por outro lado, é apenas função de um estímulo visual básico. As curvas das Figuras V.4-6 dão a entender que uma reação de primeira ordem poderia ser testada para explicar a perda de luminosidade. Uma análise dos resultados, correlacionando o logaritmo natural de "L" em função do tempo (em meses), produziu as constantes de reação, k (mês^{-1}) apresentados nas Tabelas V.6 (23°C, sem sulfitação), V.7 (35°C, sem sulfitação) e V.8 (35°C, sulfitado). Para os cálculos foram desprezados alguns valores que eram francamente destoantes, provavelmente decorrentes de falha na amostragem. O número de pontos considerados e o raio de correlação encontrado também é apresentado nas tabelas. Em alguns casos a correlação é muito baixa, mas mesmo assim, melhor do que se uma equação de ordem zero fosse testada. A dispersão dos dados não permite que modelos de ordem superiores sejam verificados.

TABELA V.7. Valores da Constante de Reação à 23°C, k_{23} (1/mês) em Função da Atividade de Água para Produto não Sulfitado.

a_w	k_{23}	Número de pontos considerados	Raio de Correlação	Ensaio
0,215	0,00188	3	0,892	P12
0,295	0,00252	4	0,996	P1
0,335	0,00402	6	0,880	P7
0,420	0,0110	6	0,982	P9
0,430	0,0130	6	0,860	P3
0,550	0,0306	4	0,920	P5

TABELA V.8. Valores da Constante de Reação à 35°C, k_{35} (1/mês) em Função da Atividade de Água para Produto não Sulfitado.

a_w	k_{35}	Número de pontos considerados	Raio de Correlação	Ensaio
0,190	0,0187	4	0,920	P12
0,250	0,0436	4	0,935	P1
0,330	0,0541	4	0,883	P7
0,420	0,0742	4	0,865	P9
0,430	0,0887	4	0,898	P3
0,565	0,1685	3	0,784	P5

TABELA V.9. Valores da Constante de Reação a 35°C, k_{35} (1/mês) em Função da Atividade de Água para Produto Sulfitado.

a_w	k_{35}	Número de pontos considerados	Raio de Correlação	Ensaio	Nível de SO_2 residual ppm
0,135	0,00314	6	0,7508	P14	1606
0,160	0,00533	5	0,985	P15	222
0,210	0,0150	6	0,962	P2	1780
0,270	0,0129	4	0,910	P8	1241
0,330	0,0256	6	0,981	P10	1174
0,350	0,0294	5	0,989	P4	1516
0,460	0,0915	4	0,958	P6	1038

A Figura V.7 compara os valores da constante de reação obtidos a 23°C e 35°C, sem sulfitação, e sua variação com a atividade de água. Pode ser observado que os valores de $k_{23^\circ\text{C}}$ são sensivelmente inferiores aos de $k_{35^\circ\text{C}}$. A variação da constante de reação à 23°C com a atividade de água está bem caracterizada: até uma atividade de cerca de 0,30 ela apresenta valores baixos, e a partir deste valor sofre um aumento brusco. Este resultado é muito significativo porque esta atividade crítica para o qual $k_{23^\circ\text{C}}$ é baixo corresponde a umidade para a qual o produto mantém sua estabilidade, segundo Caurie (Capítulo IV). A curva correspondendo ao valor da constante para 35°C também mostra uma tendência semelhante, mas não tão bem definida.

Outro resultado importante é a não existência de um mínimo para k , em torno da umidade correspondente à monocamada, mas sim uma gradual diminuição de seu valor à medida que abaixa o conteúdo de água.

A Tabela V.9 apresenta valores da razão $k_{35^\circ\text{C}}/k_{23^\circ\text{C}}$ obtidos da Figura V.7 para diferentes valores de atividade de água. Os valores de Q_{10} para esta faixa de temperatura calculados pela equação:

$$Q_{10} = \left(\frac{k_{35}}{k_{23}} \right)^{10/12}$$

também estão incluídos na Tabela V.9. Os valores de Q_{10} encontrados são superiores aos sugeridos na literatura para a degradação da qualidade. Uma comparação entretanto, é difícil, pois não foi encontrado trabalhos que cobrissem uma larga faixa de atividade de água.

A grande variação do valor Q_{10} com a atividade de água parece que ainda não foi observada em pesquisas desta natureza.

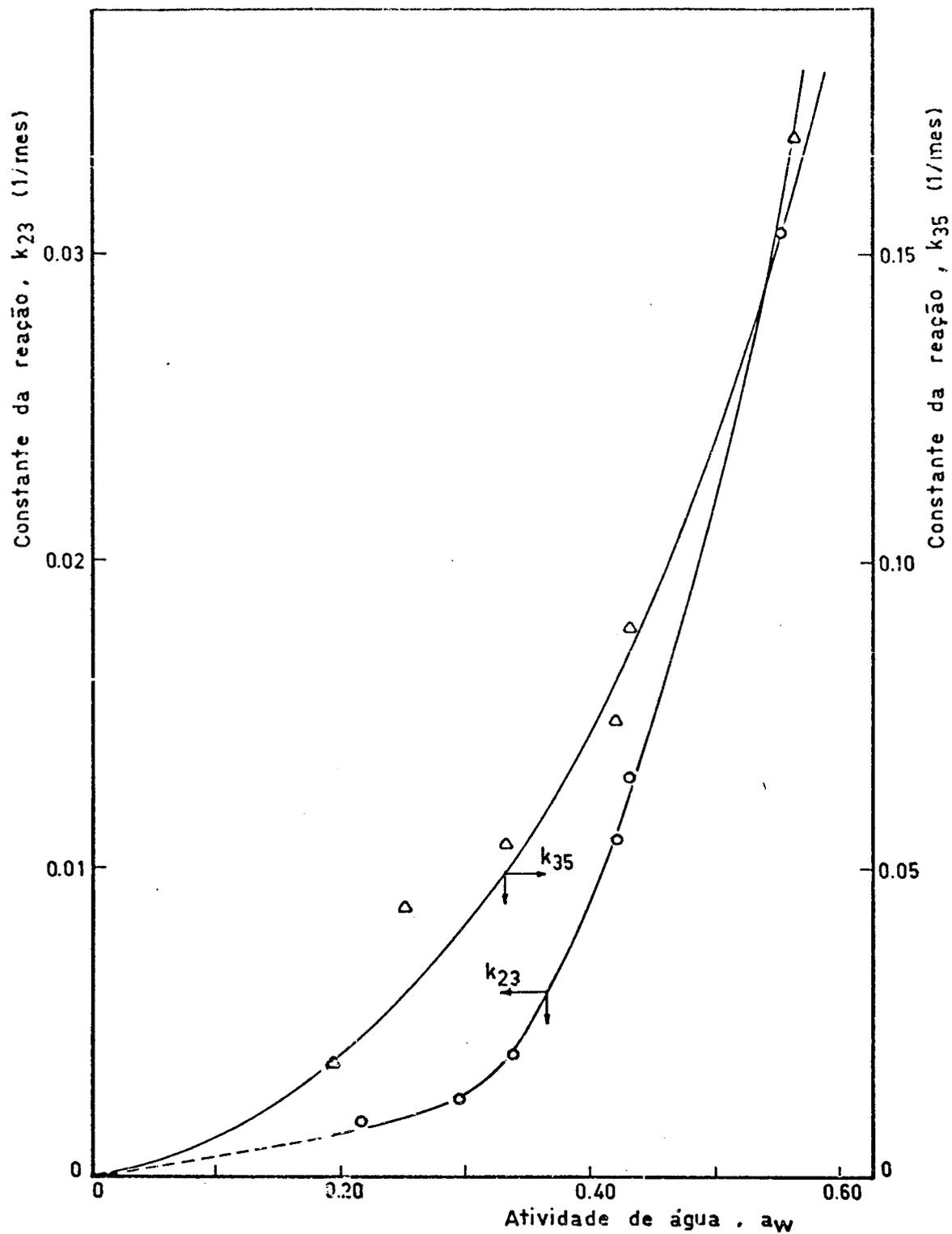


FIGURA V.7. Variação das constantes de reação, k_{23} e k_{35} com a atividade de água, produto não sulfitado.

TABELA V.10. Valores de Q_{10} Calculados para várias Atividades de Água para Produto não Sulfitado.

a_w	k_{35}/k_{23}	Q_{10}
0,15	13,5	8,7
0,20	14,6	9,4
0,25	16,4	10,3
0,30	15,7	9,9
0,35	11,6	7,7
0,40	8,3	5,8
0,45	6,3	4,7
0,50	5,4	4,1
0,55	5,2	3,9

No presente caso Q_{10} é em torno de 10 para atividade de água até 0,30 e baixa para 3,9 quando a atividade for 0,55. Este comportamento é explicável considerando que a baixas atividades a mobilidade das moléculas é severamente prejudicada pela falta de solvente e desta maneira a temperatura exerce considerável efeito. Com o aumento da atividade de água a taxa de reação tende a aumentar e então o efeito da temperatura compete com o da atividade.

Estes altos valores de Q_{10} explicam a rápida deterioração do produto com o aumento da temperatura. Para cebola desidratada com uma atividade de água de 0,30 que corresponde aproximadamente às condições recomendadas de armazenamento, a vida de prateleira encurtaria 10 vezes para cada aumento de 10°C na temperatura da estocagem. Estes valores de Q_{10} , embora calculados no intervalo 23°C a 35°C, provavelmente pode ser estendida a toda a faixa útil de temperatura de armazenamento (15 - 40°C).

A Figura V.8 tem traçado as curvas da constante de reação a 35°C, do produto sulfitado e não sulfitado em função da atividade de água. Pode ser observado que apesar dos diferentes teores de dióxido de enxofre (222ppm a 1780ppm) os valores de k do produto sulfitado seguem um comportamento uniforme. Isto dá a entender que a atividade de água continua sendo a variável mais influente e que o nível de dióxido de enxofre necessário foi excedido em todos os ensaios, bastando provavelmente um teor residual inferior a 200ppm.

Uma comparação entre as duas constantes de reação indica que até um valor de atividade de água em torno de 0,35, a taxa de reação do produto não sulfitado é aproximadamente o dobro de do produto sulfitado. A partir deste valor cai um pouco, e a uma ati-

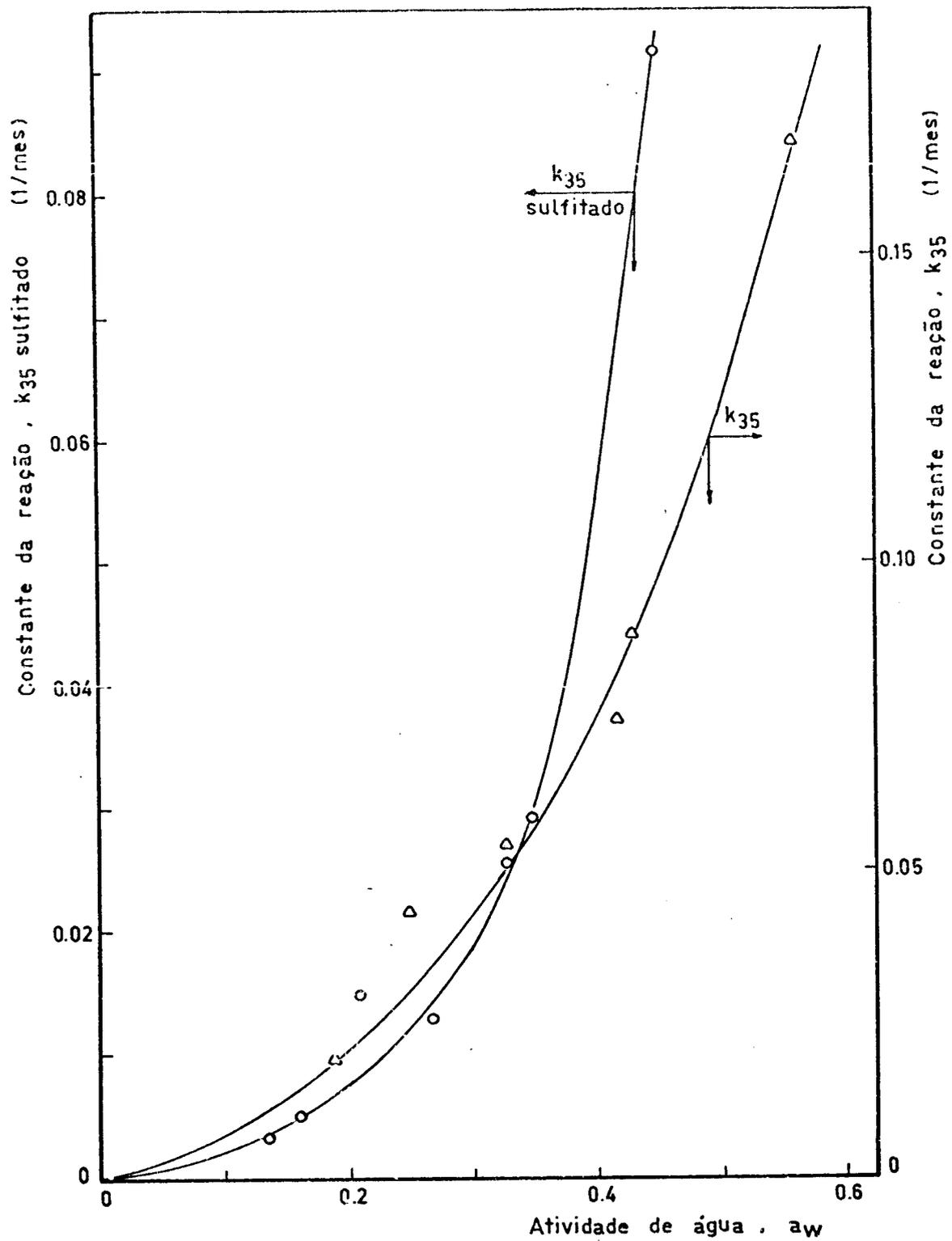


FIGURA V.8. Variação da constante de reação à 35°C com a atividade de água, produto sulfitado e não sulfitado.

vidade de água de 0,45 ele é 1,5. Isto significa que a 35°C a vida de prateleira do produto sulfitado é cerca de 2 vezes o do produto não sulfitado.

Como observação final, é importante constatar que não houve diferenciação na cinética da deterioração para o produto desidratado a 60°C e a 75°C. Apenas os valores iniciais foram afetados, em consequência do maior rigor na secagem a alta temperatura.

V.4. Resultados e Discussão da Análise Sensorial

A análise sensorial foi efetuada por uma equipe de provadores treinados. Ao todo foram realizadas três avaliações, aos 0,75, 6,2 e 11,9 meses após o enlatamento e armazenamento a 23°C.

Foram utilizados três produtos não sulfitados (3,86%; 8,50%; 13,36% de umidade) e dois sulfitados (2,53% umidade, 179 ppm de SO₂ e 3,66% umidade, 1780 ppm SO₂) para desta maneira poder avaliar o efeito da umidade e do nível de sulfitação. Como padrão foi utilizada cebola "in natura", adquirida em super-mercado.

A Tabela 10 mostra as médias para cada parâmetro sensorial nas três análises realizadas durante o armazenamento da cebola desidratada. Os dados foram submetidos a análise de variância que mostraram diferenças significativas entre os produtos analisados a nível de 5%, e estão resumidas nas Tabelas V. 11-13.

Ao comparar os resultados fica evidente que as médias dos produtos processados estão bem abaixo das médias obtidas pelo padrão, cebola "in natura".

A textura foi o parâmetro menos prejudicado tanto pelo processo de secagem quanto pelo tempo de estocagem. É interessante observar que os produtos mais úmidos (8,50% e 13,36%) obtêm a maior cotação para a textura na primeira avaliação, mas ficam em nítida desvantagem na última análise. Com relação ao odor e sabor, foi observado um pobre comportamento do produto mais úmido, que é nitidamente rejeitado já na segunda avaliação (6,2 meses).

Apesar do conteúdo relativamente alto de umidade o produto com 8,50% é nitidamente o material processado de maior aceitação após 0,7 mes e ainda obtém boa cotação na segunda avaliação. Isto deve ter resultado do fato deste ensaio ter tido um tratamento mais brando na secagem (menor tempo de residência), que manteve suas características originais, e que lentamente foram prejudicadas durante o armazenamento, devido a maior atividade de água.

O comportamento do produto sulfitado não é conclusivo. O odor do dióxido de enxofre (SO_2) influe de forma negativa na aceitação do mesmo, de modo que o produto menos sulfitado (P16) é melhor aceito do que o excessivamente sulfitado. Com o sabor ocorre o inverso, e o P16 é sensivelmente rejeitado a níveis inferiores ao do produto P3 (8,50% umidade, não sulfitado). Isto pode ser devido a secagem mais severa que este material sofreu (ar a 75°C contra ar a 60°C dos demais).

A ordem de aceitabilidade dos produtos dada pelos valores decrescentes das médias obtidas na análise sensorial é apresentada na Tabela V.14.

Após 0,7 mes de armazenamento o produto com 8,50% de umidade foi o que apresentou melhores características organolépticas, enquanto que o melhor produto após 11,9 meses passou a

TABELA V.11. Médias dos Parâmetros Sensoriais Analisados por Produto.

PRODUTO MÊS*	Média Odor			Média Sabor			Média Textura		
	0,73	6,20	11,90	0,73	6,20	11,90	0,73	6,20	11,90
P ₁ (3,86%)	5,25	5,67	5,43	5,30	5,57	5,86	7,05	7,05	6,56
P ₂ (3,66%)	5,00	5,87	4,68	5,62	5,26	5,20	7,32	6,75	6,02
P ₃ (8,50%)	6,10	5,35	4,29	6,00	4,87	4,46	7,75	6,95	5,83
P ₅ (13,36%)	5,07	3,36	3,34	5,12	3,01	3,07	7,60	6,10	5,49
P ₁₆ (2,53%)	5,87	5,02	5,11	5,97	4,32	4,39	7,55	6,34	6,15
Padrão	8,22	8,16	7,76	8,80	8,22	8,30	8,82	8,08	8,33

*Meses de armazenamento.

TABELA V.12. Análise Variância para os Parâmetros da 1ª Análise Sensorial (Blocos Incompletos Tipo 3).
(0,73 meses de armazenamento)

C.V.	G.L.	S.Q.			Q.M.			F			F _{tab.}
		Odor	Sabor	Textura	Odor	Sabor	Textura	Odor	Sabor	Textura	
Tratamento	6	33,94	59,30	52,44	5,66	9,88	8,74	29,32	45,24	40,81	2,79
Blocos	6	6,18	16,90	15,44	1,03	2,82	2,57	-	-	-	-
Resíduo	15	2,89	3,28	3,21	0,19	0,22	0,21	-	-	-	-
Total	27	43,01	79,48	71,09	-	-	-	-	-	-	-

TABELA V.13. Análise Variância para os Parâmetros da 2ª Análise Sensorial (Blocos Incompletos Tipo 3).
(6,2 meses de armazenamento)

C.V.	G.L.	S.Q.			Q.M.			F			F _{tab.}
		Odor	Sabor	Textura	Odor	Sabor	Textura	Odor	Sabor	Textura	
Tratamento	5	41,86	62,44	10,42	8,21	12,49	2,08	30,26	33,98	10,30	2,90
Blocos	9	16,75	9,58	3,33	1,86	1,06	0,37	-	-	-	-
Resíduo	15	4,07	5,51	3,03	0,27	0,37	0,20	-	-	-	-
Total	29	61,88	77,54	16,79	-	-	-	-	-	-	-

TABELA V.14. Análise Variância para os Parâmetros da 3ª Análise Sensorial (Blocos Incompletos Tipo 3).
(11,9 meses de armazenamento)

C.V.	G.L.	S.Q.			Q.M.			F			F _{tab.}
		Odor	Sabor	Textura	Odor	Sabor	Textura	Odor	Sabor	Textura	
Tratamento	5	55,48	78,94	25,51	11,10	15,79	5,10	27,32	47,56	20,50	2,90
Blocos	9	3,59	8,47	3,31	0,40	0,94	0,37	-	-	-	-
Resíduo	15	6,09	4,98	3,73	0,41	0,33	0,25	-	-	-	-
Total	29	65,16	92,39	32,56	-	-	-	-	-	-	-

TABELA V.15. Ordenação pelas médias de Odor, Sabor e Textura obtidas nas Análises Sensoriais realizadas.

1ª Análise Sensorial (0,73 mês de armazenamento)

UMIDADE PRODUTO						
Odor	padrão	8,50%	2,53% sulfitado	3,86%	13,36%	3,66% sulfitado
Sabor	padrão	8,50%	2,53% sulfitado	3,66% sulfitado	3,86%	13,36%
Textura	padrão	8,50%	13,36%	2,53%	3,66%	3,86%

2ª Análise Sensorial (6,2 meses de armazenamento)

UMIDADE PRODUTO						
Odor	padrão	3,66% sulfitado	3,86%	8,50%	2,53% sulfitado	13,36%
Sabor	padrão	3,86%	3,66% sulfitado	8,50%	2,53% sulfitado	13,36%
Textura	padrão	3,86%	8,50%	3,66% sulfitado	2,53% sulfitado	13,36%

3ª Análise Sensorial (11,9 meses de armazenamento)

UMIDADE PRODUTO						
Odor	padrão	3,86%	2,53% sulfitado	3,66% sulfitado	8,50%	13,36%
Sabor	padrão	3,86%	3,66% sulfitado	8,50%	2,53% sulfitado	13,36%
Textura	padrão	3,86%	2,53% sulfitado	3,66% sulfitado	8,50%	13,36%

ser o de 3,86% de umidade. Isso vem confirmar a umidade de 4% como a mais conveniente para estocagem a longo prazo, mas abre perspectivas para comercializar um produto mais úmido, com limites restritos de tempo de armazenamento.

Na comparação entre produto sulfitado e não sulfitado, foi observado que a sulfitação é completamente desnecessária caso a cebola seja desidratada a níveis de 4%, pois o dióxido de enxofre (SO_2) influenciará negativamente na aceitabilidade, embora, como visto em V.2, ele mantenha a coloração clara. Uma pesquisa complementar e necessária é verificar a níveis mais altos de umidade (8,50% por exemplo) se o dióxido de enxofre exerceria uma influência decisiva na conservação do produto.

V.5. Determinação do Tempo Limite de Armazenamento

Durante o período de estudo era esperado uma gradual alteração a resposta organoléptica (cor e sabor principalmente) do produto desidratado. Peleg et al (1970), não foram capazes de estabelecer valores limites para os parâmetros de cor, nível de ácido pirúvico e resultados de testes de sabor que determinassem a rejeição da cebola armazenada e os autores fizeram apenas uma comparação dos dados. A Continental Can Co., que dispunha de equipe treinada e farto material, obteve um valor crítico de avaliação organoléptica (C.C.C., 1944).

A avaliação sensorial realizada na presente pesquisa analisou as amostras de ensaios mais representativos em termos de umidade. Os resultados não foram conclusivos para definir valores limites de aceitabilidade, mas mostram o comportamento desses produutos, quanto às características organolépticas, durante seu armazenamento. Estes resultados indicam como praticamente inaceitável,

o produto de 13,6% de umidade, antes de 6 meses de estocagem a 23°C. A análise de cor discutida em V.2, mostra a mesma tendência a rejeição do produto de alta umidade (13,6%) pelo aspecto visual em um prazo semelhante, menos de 5 meses de armazenamento.

Aparentemente, o produto com 8,50% de umidade pode ser armazenado por 6 meses a 23°C sem alteração que determine sua rejeição. Os resultados da análise em termos da cinética química en tretanto, chama a atenção para o risco de um descontrole na tempe ratura de armazenamento.

Para a definição da aceitabilidade ou não da cebola de sidratada no presente trabalho foram anotadas as impressões e es tículos que o produto provocava no observador que abria a lata e manuseava seu conteúdo, às vezes com degustação imediata de algumas amostras. A avaliação apresentada nesta secção portanto, de ve ser encarada sob certas limitações e consideradas sobretudo co mo guias para futuras determinações e pesquisas a respeito.

Apesar da falta de rigor científico (estatístico) no geral, os resultados do trabalho fornecem tendências importantes. Nestes termos foi constatado não haver diferenças apreciáveis entre o armazenamento a 0°C e a 9,5°C e que a temperatura de 23°C mostrou ser uma boa condição de estocagem, exceto para o produto com 13,6% de umidade. Os armazenados à 23°C com 3,86% de umidade e os sulfitados com 1,91% e 5,57% de umidade mantiveram grande es tabilidade em relação a cor mesmo após 2 anos. O produto sulfitado com 4,66% de umidade ainda mantém boas características em relação a odor e sabor. Em seguida podem ser relacionados os produtos sulfitados com 1,91% e 5,57% de umidade, cujo parâmetro sabor foi um pouco prejudicado. Após este período, o produto de 13,36% de umidade continuou sendo o pior produto dentre os analisados,

tanto em termos de cor quanto sabor e odor. O produto com 8,50% de umidade apresentou grande queda de sua qualidade, mostrando profundas alterações de cor e perda total das suas características de sabor e odor após 6,0 meses de armazenamento a 23°C. O armazenamento a 35°C por outro lado, provou ser uma situação extremamente severa para estes ensaios.

Todos os produtos sulfitados mantiveram suas condições iniciais durante o armazenamento por 12 meses, isto é, sua cor não sofreu alteração perceptível e o odor permaneceu comprometido pelo dióxido de enxofre.

A Tabela V.15 detalha pela ordem crescente de umidade dos produtos não sulfitados as observações individuais realizadas e a Tabela V.16 faz o mesmo com os produtos sulfitados. Na Tabela V.15 também foram incluídos os tempo limite de armazenamento conforme equação III.1 sugerida por Villota et al (1980). Nesta equação, substituindo o parâmetro B.E.T., foi usado o conteúdo de umidade ótimo definido pela equação de Caurie. De uma forma geral, a equação parece estimar bem o tempo limite de aceitabilidade para produtos armazenados a baixas temperaturas, pois tudo parece indicar que talvez com exceção do produto com 13,6% de umidade, os demais podem ser armazenados durante vários anos a 0°C ou a 9,5°C. Todavia os valores calculados para o armazenamento a 23°C e 35°C ficaram bem aquém das estimativas do presente trabalho. Isto provavelmente é consequência do maior rigor que uma equipe treinada impunha ao nível de qualidade, visto ter havido substituição de provadores durante o período.

TABELA V.16. Produtos não Sulfitados - Algumas Observações feitas durante o Tempo de Armazenamento.

*Tempo Limite dado pela Equação III.1

Umidade % (b.U.)	Ensaio	FLAVOR*				COR*				OBSERVAÇÕES
		0°C	9,5°C	23°C	35°C	0°C	9,5°C	23°C	35°C	
1,66	P13	4,2 anos	1,5 ano	4,6 meses	1,5 mês	13 anos	4,3 anos	1,0 ano	3,7 meses	<p>Com 4 meses de estocagem a 23°C a cor permanecia amarelo claro e o odor de <u>s</u>agradável.</p> <p>Neste trabalho foi constatado escurecimento antes do prazo estimado (5 meses) para 23°C.</p> <p>Com 5 meses de armazenamento à 23°C apresentavam cor amarela escura. À 35°C a cor era mais escura podendo ser até descartadas.</p> <p>à 23°C com 5 meses podia ser rejeitado pelo odor e cor</p>
2,27	P12	4,3 anos	1,5 ano	4,7 meses	45,7 dias	11,7 anos	4,9 anos	10,7 meses	3,4 meses	
3,86	P1	4,6 anos	1,6 ano	5 meses	48,7 dias	9,2 anos	3,1 anos	8,4 meses	2,7 meses	
5,23	P7	4,9 anos	1,7 ano	5,28 meses	51,5 dias	7,5 anos	2,5 anos	6,8 meses	2,2 meses	
8,06	P9	5,4 anos	1,9 ano	5,9 meses	57,6 dias	4,9 anos	1,6 ano	4,4 meses	42,9 dias	
8,50	P3	5,5 anos	2,0 anos	6 meses	58,7 dias	4,6 anos	1,5 ano	4,2 meses	40,1 dias	
13,61	P5	6,8 anos	2,4 anos	7,4 meses	2,4 meses	2,1 anos	8,4 meses	57,8 dias	18,5 dias	

TABELA V.17. Produtos Sulfitados - Algumas Observações feitas durante o Tempo de Armazenamento.

Umidade final (%) (b.U.)	Ensaio	OBSERVAÇÕES
1,91 2,48 2,53	P14 P15 P16	Até 5 meses de armazenamento mantiveram coloração amarelo clara nas temperaturas 9,5°C, 23°C 35°C, embora conservassem cheiro desagradável devido ao SO ₂ residual. Este odor desaparecia na rehidratação
3,66 5,57 4,66	P2 P10 P8	À 35°C após 5 meses de armazenamento, apesar da sulfitação a cor torna-se amarelo mais escuro, mas persiste o odor devido ao SO ₂ residual.
6,21	P4	Com 4 meses apresentou pouca variação da cor amarelo mesmo à 35°C e manteve odor de SO ₂ .
9,50	P6	Com 4 meses de armazenamento a cor era amarelo bem escura a 35°C. À 23°C e 10°C a cor amarelo clara e presença de odor de SO ₂

V.6. Resultados e Discussão da Reidratação

Foi feita reidratação do produto com 3,86% de umidade logo após o processamento em duas temperaturas (ambiente e 30°C). A Figura V.9 mostra não haver muita diferença na reabsorção da água em relação a temperatura e que em 30 minutos a maior parte já foi absorvida.

Em outro ensaio foram utilizadas cebolas desidratadas, armazenadas por 1,5 ano, sendo uma amostra sulfitada (1,91% umidade) e outra não sulfitada (5,23% umidade) para duas temperaturas (30°C e 50°C). A Figura V.10 mostra que o produto sulfitado absorve água em maior quantidade num mesmo período que o não sulfitado.

Outro aspecto a ser considerado é do ponto de vista de tempo armazenamento: não houve diferença significativa aparente entre o produto não sulfitado reidratado após o processamento e o produto não sulfitado com 1,5 ano de armazenamento. A reidratação da cebola desidratada promoveu um ganho de peso em água na faixa de 3 a 4 vezes do seu peso quando seca, mas permaneceu cerca de 6% abaixo do seu valor "in natura".

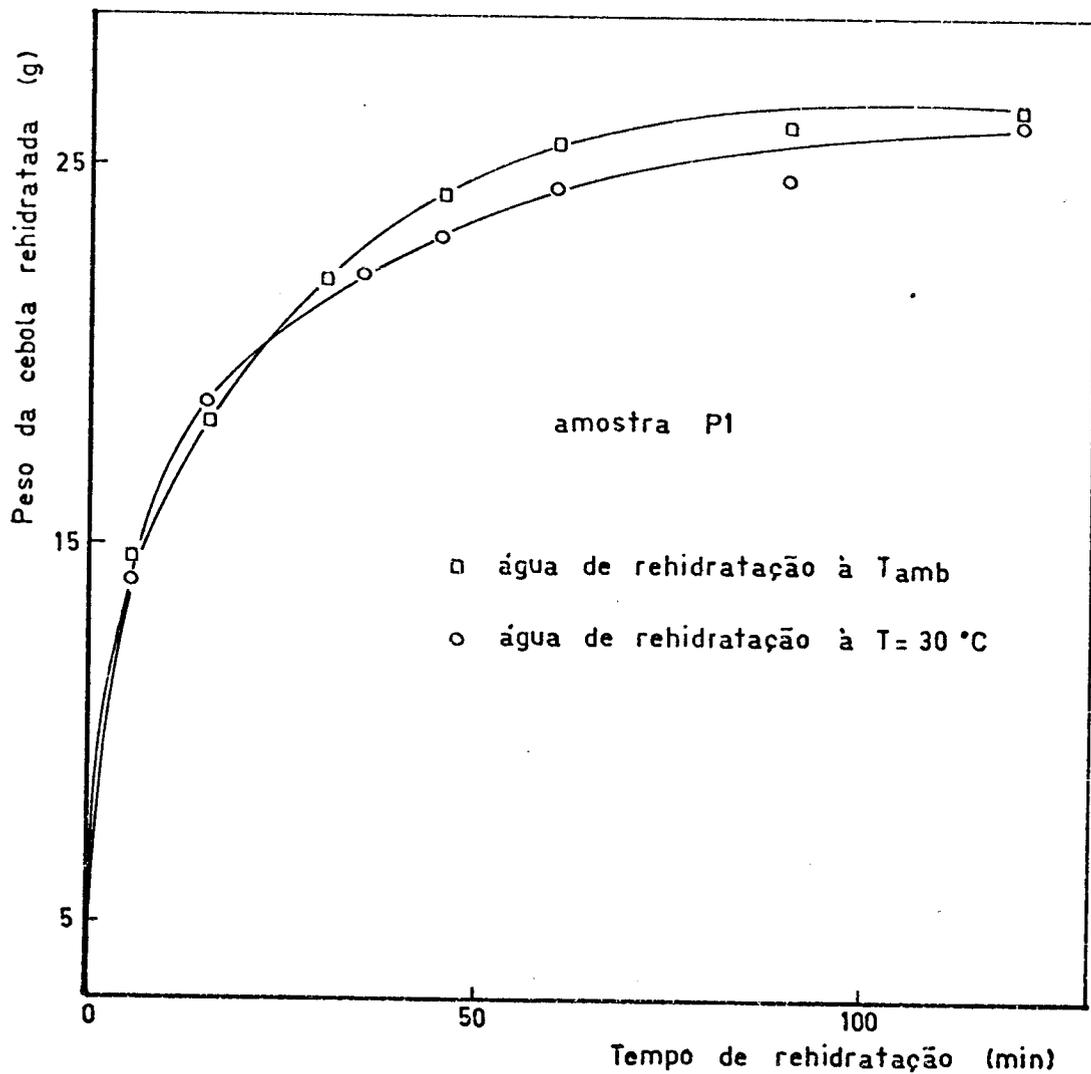


FIGURA V.9. Curva de reidratação de produto não sulfitado, recém processado.

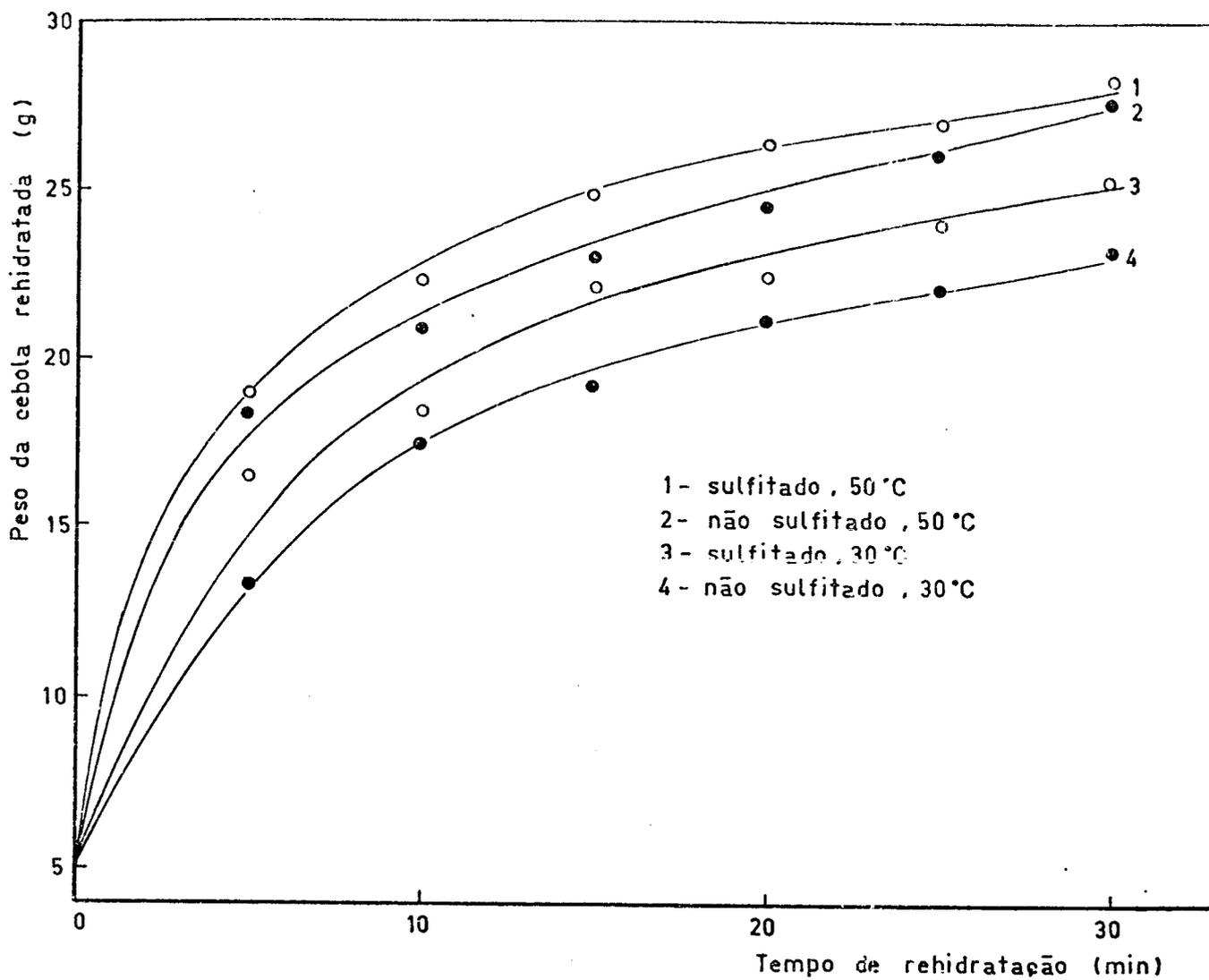


FIGURA V.10. Curvas de reidratação para produto não sulfitado (●) e sulfitado (○) à 30°C e 50°C.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

As principais conclusões do presente trabalho são aqui resumidas:

1. A deterioração da qualidade de cebolas desidratadas é fortemente dependente de sua atividade de água e da temperatura de armazenamento.
2. A variação do estímulo "L" de cor (luminosidade) pode ser usada em um modelo cinético químico, como elemento que representa quantitativamente a deterioração da aparência da cebola desidratada.
3. Com relação à atividade de água no alimento: a taxa de degradação é baixa e aumenta gradualmente até uma atividade de água correspondendo à "monocamada molecular de água"; a partir daí o aumento é exponencial.
4. Com relação a temperatura: o índice de temperatura (Q_{10}) é fortemente dependente da atividade de água no produto, sendo da ordem de 8,7 para produtos com atividade de água 0,15 e 3,9 para 0,55.
5. Para armazenamento à 35°C, a vida de prateleira de produtos sulfitados é cerca da metade do valor para produto não sulfitado com mesma atividade de água.

6. As condições de secagem afetam a qualidade do produto desidratado, mas parecem não ter efeito na cinética de degradação durante o armazenamento.
7. O equilíbrio entre o produto desidratado e ar úmido é bem representado pelas isotermas de Henderson e de Caurie. A equação de Caurie fornece um valor confiável para a umidade ótima onde há maior estabilidade do produto armazenado.
8. Não parece haver influência significativa do tempo de armazenamento na reabsorção da água. A maior parte da água absorvida pela cebola desidratada ocorre nos primeiros 20 minutos tanto para a recém-processada quanto para a armazenada por ano e meio.

O produto sulfitado parece ter o mesmo comportamento, além disso tende a absorver mais água que o produto não sulfitado.

9. O tempo limite de armazenamento vai depender do nível de qualidade desejado. São sugeridos neste trabalho valores indicativos como:

- a) Produtos não sulfitados com menos de 4% de umidade podem ser armazenados por cerca de 2 anos, à 23°C.
- b) Produtos não sulfitados de 4-5% de umidade podem ser armazenados por cerca de 1 ano, à 23°C.
- c) Produtos não sulfitados com cerca de 8,5% de umidade podem ser armazenados no máximo 6 meses, à 23°C.

d) Produtos não sulfitados até 10% de umidade podem ser armazenados a 10°C (ou inferior) por vários anos.

e) Produtos sulfitados mantêm cor e sabor por um tempo mais prolongado do que os sugeridos acima, mas o odor de dióxido ou de enxofre pode ter efeito negativo na aceitabilidade.

REFERÊNCIAS

- A.B.I.A. (Associação das indústrias de alimentação), 1985. Compêndio da Legislação de Alimentos. Resolução nº 13/77. São Paulo, ABIA, V.1. p. 7.3 (77).
- AGUIRRE, J.M. et al, 1982. "Características de secagem das cultivares de cebola mais comercializadas no Brasil". Boletim do ITAL, 19(2):133-150.
- AGUIRRE, J.M. et al, 1985. "Alterações na qualidade de produtos desidratados de cebola durante o armazenamento". Boletim do ITAL, 22(1):91-105.
- AMERINE, M.A. et al, 1965. "Principles of sensory evaluation of food". New York, Academic Press. 602p.
- Van ARSDEL, W.B.S. et al, 1973. "Food Dehydration". A.V.I. 2.ed. V.2.
- BECKER, H.A. & SALLANS, H.R. 1956. "A study of the desorption isotherms of wheat at 25°C and 50°C". Cereal Chemistry, 33(2):79.
- BLOCK, E. et al, 1979. "Structure and origin of the onion lachrymatory factor. A microwave study". J. Am. Chem. Soc. 101:2200.
- BOQUET, R. et al, 1978. "Equations for fitting water sorption isotherms of foods. II evaluation of various two-parameter models". J. Fd. Technol. 13:319-327.

- BRUNAUER, S. et al, 1938. "Adsorption of gases in multimolecular layers". J. Am. Chem. Soc. 60:309.
- BUTTERY, R.G. et al, 1961. "Antoxidation of potato granules. II Formation of carbonyls and hydrocarbons". J. Agr. Food Chem. 9:248.
- CAMARGO FILHO, W.P. de C. & ARRUDA, M. de L. do C., 1977. "Análise da variação estacional de preços de cebola no Estado de Sao Paulo". In: Congresso da Sociedade de Olericultura do Brasil, 17, Juazeiro/BA-Petrolina/PE. 3p.
- CARVALHO, R.F. & CAL-VIDAL, J. 1985. "Higroscopicidade de pó de goiá ba liofilizada". Pesquisa Agropecuária Brasileira, 20(4):455.
- CAURIE, M., 1970. "A new model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydration foods". J. Fd. Technol. 5:301-307.
- CAURIE, M., 1971. "Single layer moisture absorption theory as a basis for the stability and availability of moisture in dehydrated foods". J. Fd. Technol. 6:193-201.
- C.C.C. (Continental Can Co.), 1944. "New facts about packaging and storing dehydrated foods". Food Industries, 16:815-817.
- FARKAS, J., 1978. "Control of microbiological spoilage of food by irradiation". In: International Atomic Energy Agency. Food Preservation by Irradiation, Wageningen. Proceedings... Viena, I.A.E.A. 595p. V.1.

- FERREIRA, V.L.P., 1981. "Princípios da Colorimetria em Alimentos". Campinas, ITAL, 86p. (Instruções Técnicas, 19).
- FINZER, J.R.D., 1984. "Secagem de cebolas em leito vibro fluidizado". Tese de Mestrado, Campinas, UNICAMP/FEA, 134p.
- FRANCIS, F.J. & CLYDESDALE, F.M., 1975. "Food Colorimetry: Theory and Applications". A.V.I. 477p.
- GARCIA, J.L.M. et al, 1977. "Comportamento das variedades de cebola de maior comercialização no Brasil quanto ao armazenamento". Coletânea do ITAL, 8:27.
- GOMES, F.P., 1973. "Curso de Estatística Experimental". São Paulo, Livraria Nobel, 5.ed. p.38.
- GOWDA, S.J. & GUPTA, C.P., 1976. "Design and development of a cabinet dehydrator based on dehydration characteristics of onions". In: International Congress on Engineering and Food, Session 13, 1, Boston, 1976. Boston, 127p.
- HENDERSON, S.M., 1952. "A basic concept of equilibrium moisture". Agricultural Engineering, p. 29-32, January.
- HORSFIELD, S. & TAYLOR, L.J., 1976. "Exploring the relationship between sensory data and acceptability of meat". J. Sci. Fd. Agric., 27:1044.
- HUBINGER, M.D., 1985. "Avaliação Técnica e Econômica de um Processo de Desidratação de Cebolas pela Combinação de Prensagem e Secagem com Ar Aquecido". Tese de Mestrado, Campinas, UNICAMP/FEA. 169p.

- IGLESIAS, H.A. & CHIRIFE, J., 1976 (a). "Equilibrium moisture contents of air dried beef: dependence on drying temperature". J. Fd. Technol., 11:565-573.
- IGLESIAS, H.A. & CHIRIFE, J., 1976 (b). "A model for describing the water sorption behaviour of foods". J. Fd. Sci., 41:984.
- IGLESIAS, H.A. & CHIRIFE, J., 1976 (c). "Isosteric heats of water vapor sorption on dehydrated foods-Part II. Hysteresis and heat of sorption comparison with B.E.T. Theory". Lebensm.-Wiss. u. -Technologie, 9:123-127.
- IGLESIAS, H.A. & CHIRIFE, J., 1978. "An empirical equation for fitting water sorption isotherms of fruits and related products". Can. Inst. Food Sci. and Technol. Journal, 11:12-15.
- IGLESIAS, H.A. et al, 1975 (a). "Comparison of water vapour sorption by beet root components". J. Fd. Technol., 10:385-391.
- IGLESIAS, H.A. et al, 1975 (b). "An equation for correlating equilibrium moisture content in foods". J. Fd. Technol., 10:289-297.
- IGLESIAS, H.A. et al, 1977. "On the evaluation of B.E.T. constants from the B.E.T. isotherm equation". J. Fd. Sci., 42(5):1387-1389.
- ISO (International Organization for Standardization), 1981. Dehydrated Onion Specification: International Standard. I.S.O. 5559:2313.
- JOWITT, R., 1974. "The terminology of food texture". Journal of the Texture Studies, 5:351.

- JUDD, D.B. & WYSZECKI, G., 1975. "Color in Business, Science and Industry". 3.ed., Toronto, John Wiley e Sons, 553p.
- KAREL, M., 1973. "Recent research and development in the field of low moisture foods". Fd. Technol., 24:889.
- KIECKBUSCH, T.G. et al, 1984. "Estudo de métodos de conservação de cebola cultivada na região de Sorocaba (AP)". Relatório Final - Convênio UNICAM/FEAA/BB-FIPEC (Projeto 361-1) Campinas.
- KING, C.J. et al, 1984. "Food quality factors in spray-drying". In: MUJAMDAR, A.S. et al, "Advanced in Drying". Hemisphere Publishing Co. N.Y. Cap. 3. V.3. 71-120.
- KRAMER, A. & TWIGG, B.A., 1961. "Fundamentals of Quality Control for Food Industry". Westport, A.V.I. 54lp.
- LABUZA, T.P., 1968. "Sorption phenomena in foods". Fd. Technol., 22:263.
- LABUZA, T.P., 1976. "Drying food: technology improves on the sun". Fd. Technol., 30(6):37.
- LABUZA, T.P., 1980. "The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration". Fd. Technol., 34(4):36.
- LABUZA, T.P., 1984. "Application of chemical kinetics to deterioration of foods". J. of Chem. Education, 61(4):348-358.
- LABUZA, T.P. & MEDELLIN, R.C., 1981. "Prediction of moisture protection requirements for foods". Cereal Foods World, 26(7):335-343.

- LABUZA, T.P. & SCHMIDL, M.K., 1985. "Accelerated shelf-life testing of foods". Fd. Technol., 39(9):57-64.
- LABUZA, T.P. et al, 1970. "Water content and stability of low moisture and intermediate moisture foods". Fd. Technol., 24:543.
- LABUZA, T.P. et al, 1972 (a). "Mathematical model for optimization of flexible film packaging of foods for storage". Trans. ASAE, 15:150.
- LABUZA, T.P. et al, 1972 (b). "Processing and storage effects on nutrients in dehydrated foods". Crit. Rev. Food Technol. 3:217.
- LEGAULT, R.R. et al, 1954. "Retention of quality in dehydrated vegetables through in-package desiccation". Fd. Technol., 8:143.
- LONCIN, M. et al, 1968. "Influence of the activity of water on the spoilage of foodstuffs". J. Fd. Technol., 3:131.
- LUH, B.S. & WOODROOF, J.G., 1975. "Commercial Vegetables Processing", Westport, A.V.I. p. 397-401.
- MADI, L.F.C. et al, 1978. "Manual de projetos de embalagens para alimentos, com base na permeabilidade a gases e ao vapor de água". Campinas, ITAL/SBCTA, Cap. 7, p. 9.
- MAHMOUD, A.A. et al, 1978. "Study of some chemical changes in onion bulbs and their inner buds as affected by gamma radiation and storage". In: International Atomic Energy Agency. Food Preservation by Irradiation, Wageningen. Proceedings... Viena, I.A.E.A. 595p. V.1.

- MAZZA, G. & LE MAGUER, M., 1978. "Water sorption properties of Yellow Globe onion (*Allium cepa*)". Can. Inst. Food Sci. Technol. J. 11(4):189-193.
- MAZZA, G. & LE MAGUER, M., 1979. "Volatiles retention during the dehydration of onion (*Allium cepa*)". Lebesm. Wiss. u. - Technologie, 12:333-337.
- MAZZA, G. & LE MAGUER, M., 1980. "Dehydration of onion: some theoretical and practical considerations". J. Fd. Technol., 15:181-194.
- MAZZA, G. et al, 1980. "Headspace sampling procedures for onion (*Allium cepa* L.) aroma assessment". Can. Inst. Food Sci. Technol. J. 13(2):87-89.
- MOORE, W.J., 1976. Físico-Química, 4.ed., São Paulo, Editora Blücher.
- OSWIN, C.R., 1946. "The kinetics of package life. III. The isotherm". J. Soc. Chem. Ind. (London) 65:419.
- PEARSON, D., 1970. "The chemical analysis of foods". 6.ed., London, J. e A. Churchill. p. 155-158.
- PELEG, Y. et al, 1970. "Changes in quality of dehydrated kibbled onions during storage". J. Fd. Sci. 35(4):513-517.
- PEREIRA, R., 1985. "A alta de alimentos superará 200% este ano, estima a Fipe". O Estado de São Paulo, 13 de outubro, p. 24.

- PERRY, R.H. & CHILTON, C.H., 1973. "Chemical Engineers Handbook".
5.ed. New York, Mac Graw-Hill Book Company, p. 16-14.
- ROCKLAND, L.B., 1957. "A new treatment of hygroscopic equilibria:
Application to walnuts (*Juglans regia*) and other foods". Food
Res., 22:604.
- ROCKLAND, L. & NISHI, S., 1980. "Influence of water activity on
food product quality and stability". Food Technol., 34(4):42.
- SALEM, S.A., 1974. "Effect of gamma radiation on the storage of
onions used in dehydration industry". J. Sci. Food Agric. 25:
257-262.
- SALWIN, H., 1959. "Defining Minimum Moisture Contents for Dehydrated
Foods". Fd. Technol., 13:594-595.
- SCHWIMMER, S. et al, 1964. "Relation between pyruvic content and
odor strength of reconstituted onion powder". Food Technol., 18:
1231.
- SIMPSON, J.I. et al, 1955. "Water absorption during reconstitution
of dehydrated fruits and vegetables". Food Technol., 9(12):608-
-612.
- SINGH, R.K. et al, 1976. "Kinetics of quality dehydration: ascorbic
acid oxidation in infant formula during storage". J. Fd. Sci.,
41:304-308.
- SMITH, S.E., 1947. "The sorption of water vapour by high polymers".
J. Am. Chem. Soc., 69:646.

- STAMP, J.A. et al, 1984. "Measurement of water activity of salt solutions and foods by several electronics methods as compared to direct vapor pressure measurement". J. of Fd. Sci. 49:1139.
- STONE, H. et al, 1974. "Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis". Fd. Technol., 28(11):24.
- STRINGHETA, P.C. & BUSO, J.A., 1982. "Influência das características da matéria-prima sobre a qualidade da cebola desidratada". Boletim SBCTA, 16(4):317-335.
- SZCZESNIAK, A.S. et al, 1971. "Consumer awareness of and attitudes of food texture". J. of Texture Studies, 2:280.
- THIJSSSEN, H.A.C. & RULKENS, W.H., 1968. "Retention of aromas in drying food liquids". De Ingenieur (Holanda), 80:45.
- TOMAZELA, J.M., 1985. "Produto caro, mas sem garantia". O Estado de São Paulo, 13 de outubro, p. 33.
- VILLOTA, R. et al, 1980. "An equation correlating shelf-life of dehydrated vegetables products with storage conditions". J. Fd. Sci., 45(2).
- WHITAKER, J.R., 1976. "Development of flavor, odor and pungency in onion and garlic". Adv. Fd. Res., 22:73-133.
- YOUNG, J.H., 1976. "Evaluations of models to describe sorption and desorption equilibrium moisture contents isotherm of Virginia - type peanuts". Trans. ASAE, 19:146.