

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**ESTUDO DA CONSERVAÇÃO DE FATIAS DE MANGA
UTILIZANDO TÉCNICAS COMBINADAS:
PRÉ-SECAGEM E CONGELAMENTO**

D. Arce

Eder Dutra de Resende
(Eng. Alimentos)

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Eder Dutra de Resende e aprovada pela Comissão Julgadora em 23.02.95.

ERL

Dissertação para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia de Alimentos

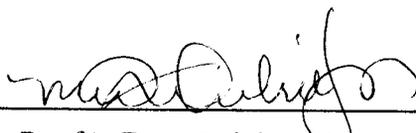
Orientador: Prof.Dr. Theo Guenter Kieckbush

Campinas - Fevereiro - 1995

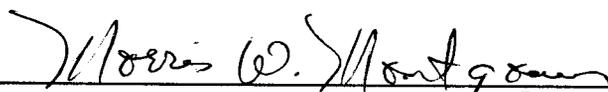
BANCA EXAMINADORA



Prof.Dr. Theo Guenter Kieckbush
Orientador



Prof^a.Dra. Mirian Dupas Hubinger
membro



Prof.Dr. Morris William Montgomery
membro

Prof^a.Dra. Florência Cecília Menegalli
suplente

“ Tudo vale a pena se a alma não é pequena. ”
(Fernando Pessoa)

À

Mara;
Olímpio e Maura, que muito admiro;
Isabela, Niltinho, Flávio, Nilton;
e aos amigos que encontrei aqui...

dedico.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Theo pela orientação deste trabalho de tese;

Ao Prof. Lincoln pelo empréstimo de equipamentos do Laboratório de Refrigeração e pelo material de consulta bibliográfica;

À Márcio, Jane, Vinilton, Maria Amélia e Vânia pelo auxílio de laboratório;

Aos funcionários Aparecido, Paraíba, Altair e Isaura pelos serviços gerais;

Aos atendentes da secretaria, biblioteca e do microcentro;

Aos pós-graduandos do DEA pelo auxílio nos trabalhos de computação;

Ao Ministério da Educação pela concessão da Bolsa de estudos (CAPES), e à FAEP pela Bolsa-Auxílio Ponte.

CONTEÚDO

RESUMO

ABSTRACT

| | | |
|------------------|--|----|
| I - | INTRODUÇÃO | 1 |
| II - | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | |
| II . 1 - | ESTUDO DA ESTOCAGEM DE FRUTAS | |
| II . 1 . 1 - | Introdução | 4 |
| II . 1 . 2 - | Fisiologia e bioquímica de frutas | 5 |
| II . 1 . 3 - | Controle de maturação | 7 |
| II . 1 . 4 - | Mudanças de textura durante o amadurecimento | 8 |
| II . 1 . 5 - | Caracterização do congelamento de frutas | |
| II . 1 . 5 . 1 - | Introdução | 10 |
| II . 1 . 5 . 2 - | Danos atribuídos ao congelamento celular | 11 |
| II . 1 . 5 . 3 - | Cinética do congelamento celular | 13 |
| II . 2 - | ESTOCAGEM DE MANGA | |
| II . 2 . 1 - | Introdução | 16 |
| II . 2 . 2 - | Fisiologia e bioquímica de manga durante o período de amadurecimento | 17 |
| II . 2 . 3 - | Controle de alterações pós-colheita | 20 |
| II . 2 . 4 - | Aspectos do processamento de manga | 23 |
| II . 2 . 5 - | Estudo do congelamento de manga | 25 |
| II . 2 . 6 - | Estudo da desidratação parcial de fatias de manga | 29 |
| II . 2 . 7 - | Estudo do comportamento termofísico da manga semi-desidratada | 31 |

| | | |
|-----------|--|----|
| III - | MATERIAIS E MÉTODOS | |
| III . 1 - | Matéria prima | 40 |
| III . 2 - | Preparo das amostras | 41 |
| III . 3 - | Secagem | 41 |
| III . 4 - | Congelamento | 43 |
| III . 5 - | Descongelação | 44 |
| III . 6 - | Determinação de entalpia da manga | 47 |
| III . 7 - | Determinação da temperatura de início de congelamento | 48 |
| IV - | RESULTADOS E DISCUSSÕES | |
| IV . 1 - | Efeito do tratamento de pré-secagem sobre a qualidade de fatias de manga | 50 |
| IV . 2 - | Efeito do congelamento sobre a qualidade de fatias de manga "in natura" | 52 |
| IV . 3 - | Efeito da pré-secagem sobre o "dripping" de fatias de manga | 54 |
| IV . 4 - | Efeito da taxa de congelamento sobre o "dripping" e a qualidade das fatias de manga | 61 |
| IV . 5 - | Efeito da concentração de sólidos solúveis sobre a temperatura de início de congelamento | 64 |
| IV . 6 - | Efeito do tratamento de pré-secagem sobre a entalpia de manga | 66 |
| V - | CONCLUSÕES | 73 |
| VI - | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 75 |

RESUMO

Frutas apresentam normalmente um alto conteúdo de umidade e nesta condição, sua estrutura celular é drasticamente afetada durante processos comerciais de congelamento/descongelamento, quando ocorre uma notável alteração de volume de sua fração aquosa.

Uma técnica de desidratação parcial ("Dehydrofreezing") tem sido proposta para minimizar os efeitos adversos do processo de congelamento de frutas. O presente trabalho desenvolve um estudo com três variedades de manga (*Mangifera indica L.*): Keitt, Tommy Atkins e Haden, submetidas a uma pré-secagem com evaporação a níveis pré-determinados, e a três velocidades de congelamento.

O pré-tratamento mostrou-se muito efetivo na redução do "dripping" durante o descongelamento, obtendo-se um produto de qualidade superior ao natural. Uma pré-secagem até níveis de 30% de água evaporada (relativo ao peso total) promove drástica redução na fração de líquido exsudada.

A exsudação diminui com o aumento da taxa de congelamento, porém esse efeito só se mostra significativo a níveis menores de 20% de água evaporada.

Cada cultivar responde de maneira diferenciada ao tratamento de pré-secagem e congelamento, sendo que a variedade Keitt é a mais sensível a este tipo de processamento. Um ensaio calorimétrico com esse cultivar identificou uma redução de 10% no conteúdo de gelo do produto desidratado a 30% de água evaporada.

ABSTRACT

Fruits usually show a high moisture content and as a consequence, their cellular structure is drastically affected by commercial freezing-thawing processes, due to considerable volume change of their aqueous fraction.

Dehydrofreezing, a partial pré-dehydration technique, has been used in order to minimize the adverse affects generated during fruits freezing. This work concerns a study of three varieties of mangoes (*Mangifera indica L.*), Keitt, Tommy Atkins and Haden, submitted to pre-dehydration at different levels of water evaporation and also three freezing rates.

The pre-treatment was effective in the reduction of dripping loss during thawing and a product of better quality than the original one was obtained. A pre-dehydration of the order of 30% water evaporation (relative to initial weight) produced a drastic reduction in exuded liquid. The exudation decreases with an increase in freezing rate, but only at evaporation levels inferior to 20%.

Each mango variety reacted differently to the pre-treatment process, and the Keitt cultivar showed the most sensitive behavior. Calorimetric measurements with Keitt mango quantified a 10% reduction in ice formation with a 30% water evaporation.

I - INTRODUÇÃO

A conservação de alimentos pelo método de congelamento é considerada um dos meios mais eficazes para retenção da qualidade nutricional do produto por grandes períodos de estocagem. A escolha do método de preservação deve levar em conta a manutenção das características físico-químicas e organolépticas no produto processado tendo em vista o seu grau de aceitação. ROBERTS (1985), avaliando o histórico de consumo de frutas neste século nos EUA observou uma tendência de aumento no consumo de frutas na forma congelada, em proporção mais acentuada que os outros métodos de processamento comumente utilizados na conservação de frutas: desidratação e processamento térmico, atribuindo este fato a um aumento no consumo de frutas processadas em relação ao produto natural.

De maneira geral, o congelamento tem a função básica de prevenir o desenvolvimento de microrganismos presentes naturalmente nos alimentos bem como retardar as reações oxidativas causadoras de deteriorações na qualidade dos produtos estocados (EDWARDS & HALL, 1988). É comum observar-se alterações de qualidade no produto descongelado quando se compara com sua condição inicial, sendo identificadas por alterações no flavor fresco ou no desenvolvimento de rancidez, bem como na perda de textura (MORRIS, 1987).

A qualidade de alimentos congelados está diretamente relacionada à forma como a água se arranja durante o processo de congelamento. Isto assume grande importância quando se trabalha com alimentos de alto conteúdo de umidade (p.e., frutas). Muitas características de qualidade de alimentos congelados são afetadas pelo tamanho do cristal de gelo o qual sofre influência direta da taxa de congelamento, (HELDMAN, 1983).

A determinação dos parâmetros de qualidade em alimentos congelados está associada com a formação dos cristais de gelo durante o processo de congelamento. GONÇALVES (1986) observa que em baixas taxas de congelamento ocorre formação de grandes cristais de gelo que provocam o rompimento do tecido. Além disso, pode-se associar danos por efeito do fenômeno da plasmólise observada durante o avanço da frente de congelamento do tecido.

A rapidez de congelamento pode ser expressa pela velocidade de avanço da frente de gelo (cm/h) mas usualmente são definidos algumas faixas de referências. O Instituto Internacional do Frio (1972) adota os seguintes critérios: Congelamento lento (observado em câmaras frias, valores menores que 1,0 cm/h); Congelamento rápido (observado em congeladores de placa, produtos de pequenas dimensões em câmaras de congelamento com circulação forçada, valores podendo atingir até 10 cm/h); Congelamento ultra rápido observado nos sistemas de imersão em gases liquefeitos onde pode se alcançar frentes de gelo de 100 cm/h.

Os produtos de origem vegetal podem ser estocados à temperatura de -18°C por um período de um ano, correspondente a uma safra agrícola. ULRICH (1981) observa que nesta temperatura ocorre o congelamento da maior parte da água livre presente no tecido vegetal, reduzindo a velocidade da maioria das reações químicas e impedindo a proliferação microbiana. Elevações de temperatura exercem consideráveis efeitos sobre a velocidade das reações químicas com reduções sensíveis no período de estocagem do produto. As oscilações repetidas de temperatura ao longo da estocagem congelada também provocam sensíveis perdas de qualidade do produto, por efeito da recristalização.

Melhores atributos de qualidade são observados em frutas e vegetais quando se trabalha com maiores taxas de congelamento. Produtos congelados em sistemas ultra rápidos apresentam melhor textura e maior capacidade de retenção de água após o descongelamento. A operação de pré-tratamento térmico indispensável no preparo de hortaliças para congelamento causa uma mudança na rigidez do tecido, sendo que em frutas essa modificação é ainda mais acentuada devido apresentarem uma estrutura mais "desorganizada". Deve ser ressaltado que os atributos de qualidade de alimentos congelados são influenciados por oscilações de temperatura durante a estocagem, responsável pela reestruturação dos cristais de gelo (FENNEMA, 1975).

Frutas e vegetais apresentam normalmente um alto conteúdo de umidade e nesta condição são drasticamente afetados durante os processos convencionais de congelamento, quando ocorre uma notável alteração de volume da sua fração aquosa. Desta forma, uma técnica de desidratação parcial ("Dehydrofreezing") do produto tem sido proposta para minimizar os efeitos adversos do processo de congelamento. Este método de conservação foi proposto

por HOWARD & CAMPBELL (1946) e está extensamente descrito no trabalho de LAZAR (1968), o qual observa que o método não causa perdas irreversíveis na qualidade do produto uma vez que a desidratação é parcial e apenas a água livre é retirada.

TOMASICCHIO & ANDREOTTI (1990) obtiveram resultados positivos no congelamento de fatias de manga utilizando uma pré-secagem a níveis de 50% de redução de peso que proporcionou um produto de melhor qualidade quando comparado ao similar, congelado sob as mesmas condições porém sem ter sofrido o tratamento. O trabalho, no entanto, compara apenas um nível de secagem em relação ao produto natural.

O presente trabalho procura fazer um estudo sobre a conservação de manga utilizando técnicas combinadas de pré-secagem e congelamento e para isto propõe avaliar o efeito da pré-secagem de fatias de manga em diversos níveis de desidratação, quantificando as alterações de qualidade do produto congelado. Paralelamente é feita uma avaliação do mecanismo envolvido no processo de congelamento e sua influência sobre a qualidade do produto.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II . 1 - ESTUDO DA ESTOCAGEM DE FRUTAS

II . 1 . 1 - INTRODUÇÃO

As frutas são órgãos de armazenamento de nutrientes da parte reprodutiva de plantas. Elas são metabolicamente muito mais ativas comparadas a outros órgãos vegetais e somado ao seu alto conteúdo de umidade, evidencia as dificuldades em estender sua vida de estocagem. Sua importância sob aspecto nutricional reside no fato de que além de prover sabor e variedade à dieta humana, serve como importante fonte de vitaminas, sais minerais e fibras (SALUNKHE & DESAI, 1984).

Com relação à composição físico-química das frutas, observa-se que o conteúdo de umidade pode variar consideravelmente dependendo da disponibilidade de água na época da colheita. Em geral, as frutas são colhidas quando seu conteúdo de umidade é suficiente para manter sua textura rígida e sua frescura após a colheita. Os carboidratos formam o grupo mais abundante de nutrientes constituintes, estando presentes na forma de açúcares com baixo peso molecular (glucose, frutose e sacarose) ou polímeros de alto peso molecular (amido, hemicelulose, celulose e substâncias pécticas). A maioria das frutas maduras são caracterizadas pela presença de açúcares solúveis em água. A celulose, hemicelulose, substâncias pécticas e lignina (polímero de álcoois aromáticos ligados por unidades propílicas) juntas formam as fibras, que são constituintes essenciais da dieta humana. As frutas são ainda uma rica fonte de vitaminas, salientando-se o beta-caroteno (Vitamina A) em manga o qual é precursor do retinol que tem importância na manutenção dos processos visuais (SALUNKHE & DESAI, 1984).

Devido a todos esses aspectos de composição que exercem grande influência na escolha do método de conservação da fruta, torna-se necessário entender o comportamento fisiológico da mesma durante o amadurecimento, com o objetivo de se identificar a forma de conservação que apresente menor efeito sobre a qualidade do produto.

II . 1 . 2 - FISILOGIA E BIOQUÍMICA DE FRUTAS

A compreensão do processo de maturação é importante devido às suas aplicações na operação de estocagem bem como na obtenção de um produto de melhor qualidade. O controle do processo de amadurecimento é também de interesse científico uma vez que muitas mudanças que ocorrem nesta etapa são causadas por alterações na atividade de enzimas específicas, algumas das quais são ativadas somente durante o amadurecimento (FRIEND & RHODES, 1981).

Frutas são estruturas vivas e quando destacadas da planta, de modo geral, sustentam reações metabólicas e processos fisiológicos por um considerável período de tempo. Crescimento, maturação e senescência são importantes fases na ontogenia das frutas sendo que o crescimento e a maturação estão muitas vezes associados, não podendo ser distinguidos claramente. WILLS et al. (citado por SALUNKHE E DESAI, 1984) definiram senescência como um período em que processos bioquímicos anabólicos dão lugar a processos catabólicos que levam à morte do tecido. O amadurecimento geralmente se inicia durante o estágio mais tardio da maturação e é considerado o início da senescência. O padrão típico de crescimento, maturação e fase senescente de frutos é mostrado na Figura II.1.

O grupo de frutas classificadas como climatéricas é caracterizado pelo aumento da respiração durante a fase madura. A intensidade e a duração da respiração climatérica difere consideravelmente em frutas de diferentes espécies. O controle sobre esses processos respiratórios e metabólicos pode ser feito até graus mais avançados da maturação onde se observa deterioração do tecido (RHODES, 1980).

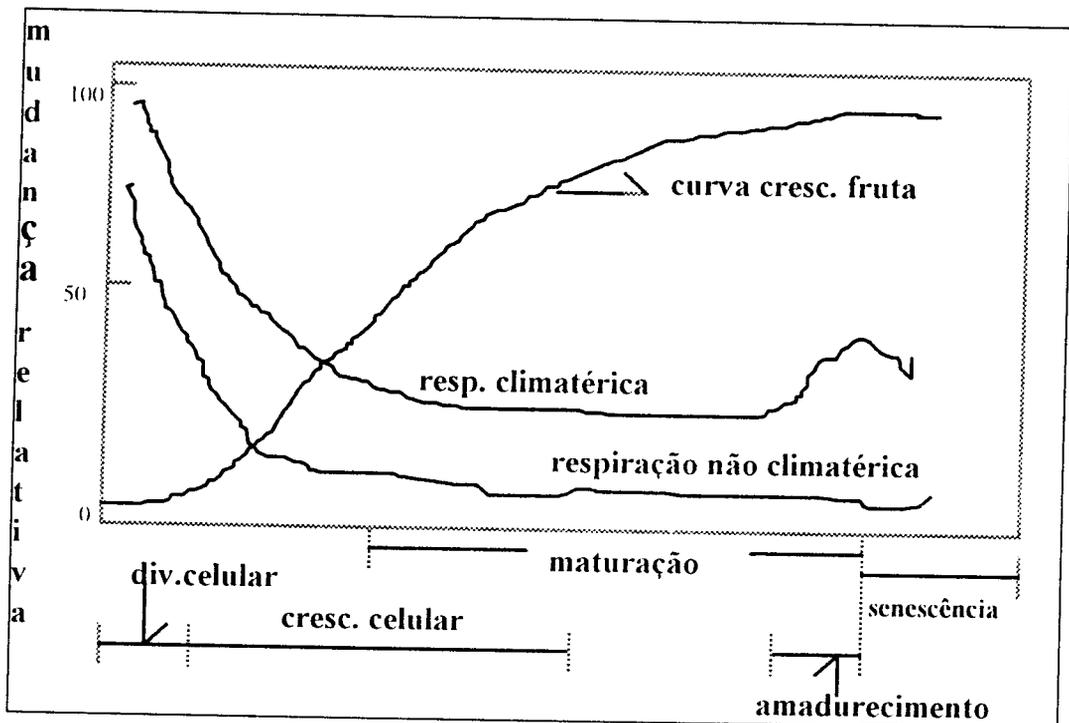


Figura II.1 - Padrão de crescimento e respiração de frutas durante seu desenvolvimento (fonte: SALUNKHE & DESAI, 1984)

O aumento da respiração climatérica acelera a produção de etileno, que provoca notáveis mudanças na fisiologia pós-colheita da fruta com visíveis sinais de amadurecimento: mudanças de cor, textura, flavor e doçura. As mudanças na textura são devido à atividade enzimática sobre a parede celular alterando o grau de adesão entre células. A mudança na cor é devido à quebra dos cloroplastos e desaparecimento da clorofila com síntese de novos pigmentos líposolúveis. Mudanças no flavor e aroma são atribuídas a alterações nos níveis relativos de açúcares e ácidos orgânicos, sendo que modificações em substâncias fenólicas (responsáveis pela adstringência) e síntese de compostos voláteis contribuem para acentuar o aroma da fruta (SALUNKHE & DESAI, 1984).

II . 1 . 3 - CONTROLE DE MATURAÇÃO

Frutas colhidas em estágio apropriado de maturidade tem prolongada vida de estocagem e boa qualidade. Geralmente, as frutas são colhidas logo que se identificam as características internas e externas de maturação tais como proporção polpa/pele, perda de clorofila, alteração em sólidos solúveis, ácidos, açúcares, modificação de textura (SAMSON, 1980).

O abaixamento de temperatura é um dos mais importantes métodos de prolongamento do tempo de estocagem, sendo que a resposta fisiológica ao declínio de temperatura é bastante diferenciada entre frutas. A temperatura limite para ocorrência de processos metabólicos normais é o ponto de início de congelamento do tecido e idealmente, a máxima redução na respiração e no metabolismo ocorre em temperaturas ligeiramente superiores à temperatura de início de congelamento. Através da Figura II.2 observa-se uma grande sensibilidade na vida de estocagem das frutas em função do abaixamento de temperatura. Deve-se salientar que nas frutas não-climatéricas, o abaixamento de temperatura apenas reduz a taxa de deterioração ao passo que nas frutas climatéricas ocorrem fenômenos de alterações fisiológicas ("chilling") e outras desordens metabólicas ao se atingir uma temperatura crítica. A temperatura crítica onde se observam essas manifestações de injúria pelo frio varia largamente entre variedades de frutas (SALUNKHE & DESAI, 1984).

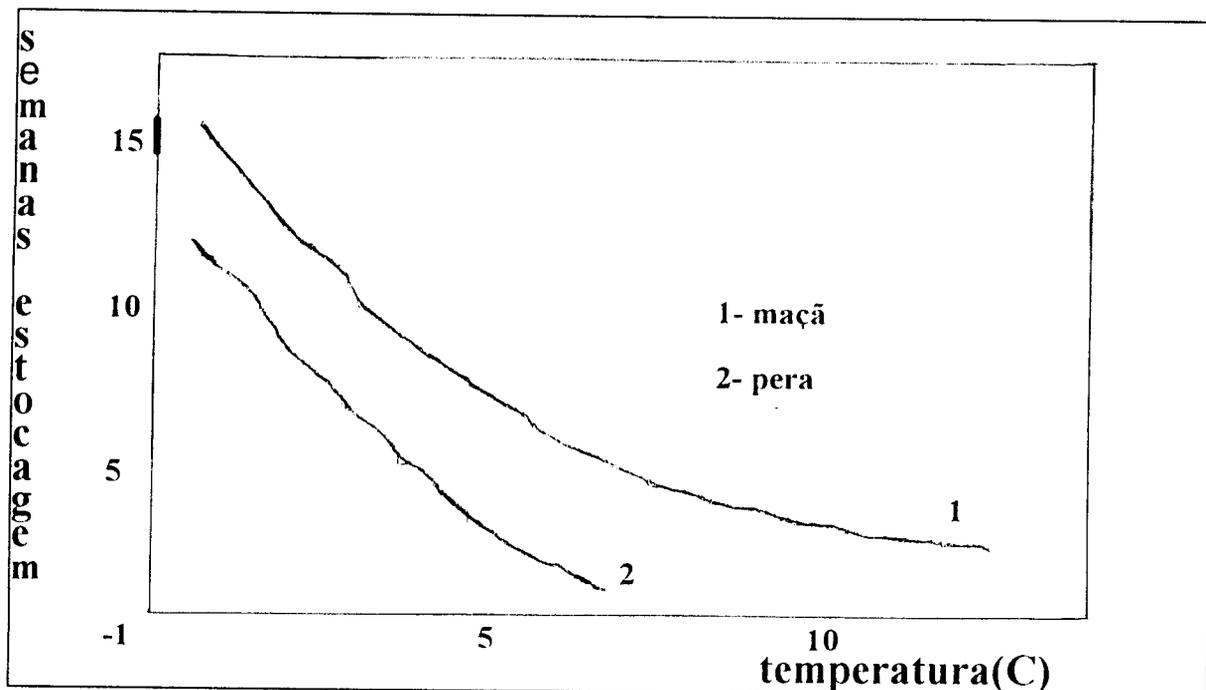


Figura II.2 - Efeito da temperatura (°C) sobre tempo de estocagem de frutas (fonte: SALUNKHE & DESAI, 1984)

II . 1 . 4 - MUDANÇAS DE TEXTURA DURANTE O AMADURECIMENTO

Um progressivo aumento na maciez do tecido juntamente com mudança de cor da pele e polpa e a produção de um largo espectro de compostos aromáticos são algumas das mudanças mais facilmente reconhecíveis durante o amadurecimento de frutas climatéricas. Ocorre também uma notável perda na organização celular, com mudanças que conduzem a efeitos como queda da resistência da parede celular e ataque de fungos (FRIEND & RHODES, 1981).

Uma célula vegetal consiste basicamente de uma camada de citoplasma dentro de uma robusta parede celular. O tecido da fruta é composto por células parenquimais que se expandem consideravelmente durante sua formação tanto que suas paredes, na maturidade, ficam delgadas e aparecem muitos espaços intercelulares. Cloroplastos funcionais e as organelas encontram-se prensados na fina camada do citoplasma contornado por membranas, de um lado pelo tonoplasto e de outro pela plasmalema. A parede celular é formada por camadas de

microfibrilas de hemicelulose embebidas em uma substância base constituída principalmente de hemicelulose e proteínas, sendo que uma célula é cimentada à célula vizinha por meio de uma lamela média rica em pectina. Além disso, a pressão de turgor mantém as organelas pressionadas contra a parede celular conferindo firmeza ao tecido. Nas frutas em amadurecimento, as células tornam-se muito expandidas ocorrendo uma separação parcial entre elas mas em seu interior a plasmalema e o tonoplasto permanecem intactos, fisiológica e fisicamente (VICKERY & BRUINSMA, 1973).

De algumas das mudanças anatômicas que se observam em frutas maduras, as alterações na estrutura natural podem ser correlacionadas com perdas de textura. Essas alterações são provocadas, principalmente, por transformações enzimáticas e em menor nível pelo esforço mecânico gerado pelo excessivo inchamento do tecido durante a formação da fruta (FRIEND & RHODES, 1981).

A textura do tecido de plantas é afetada pelo formato da célula, pela proporção de água nas células e pela composição da parede celular. As células do tecido da fruta retêm as suas propriedades osmóticas durante a fase de amadurecimento e existe pouca probabilidade de perda da pressão de turgor, embora isso possa ser afetado pela desidratação se a fruta for submetida a condições de baixa umidade. Desta forma, a pressão de turgor contribui com uma força dirigida para a separação das células acompanhando as mudanças estruturais que ocorrem na lamela média e na parede celular durante o desenvolvimento do fruto (SIMON, 1977).

Tendo em vista a grande aplicação do processo de congelamento dentro da indústria de alimentos e a adaptação de um processo de conservação que procure manter os atributos de qualidade da fruta por um longo período de estocagem, procurou-se estudar o mecanismo do processo de congelamento bem como seu efeito sobre a qualidade do produto.

II . 1 . 5 - CARACTERIZAÇÃO DO CONGELAMENTO DE FRUTAS

II . 1 . 5 . 1 - INTRODUÇÃO

FUGAIRIÑO (1990) acentua que frutas são constituídas por células microscópicas tendo espaços intercelulares de até 25% de seu volume. A parede exterior destas células é bastante rígida e rica em celulose. O citoplasma está incluído neste sistema. É envolto por uma membrana lipoprotéica (plasmalema) e contém o núcleo, um ou vários vacúolos, gotas pequenas de solução aquosa e sais minerais, açúcares e aminoácidos. Esses componentes são também envoltos por uma membrana lipoprotéica muito frágil que regula a entrada e saída de substâncias. No citoplasma existem ainda grânulos de pigmentos, mitocôndrias e outras organelas. O congelamento industrial destrói a integridade celular e durante o descongelamento a membrana da célula danificada se torna permeável, permitindo que o conteúdo celular (água, sais, substâncias orgânicas) difunda para fora da célula. A quantidade de exsudado depende da natureza do produto, da velocidade de congelamento e descongelamento e do estado fisiológico da fruta. EDWARDS & HALL (1988) observam que o processo de descongelamento pode ser danoso para as estruturas celulares, dependendo da intensidade de recristalização da água durante esta etapa. Os efeitos negativos podem ser expressos por meio do aumento nos níveis de exsudado proporcionando danos cumulativos àqueles atribuídos ao congelamento.

Enzimas e substratos dentro de uma célula são normalmente separados por membranas. Quando essas membranas tornam-se danificadas pelo processo de congelamento, ocorre a interação entre enzimas e substratos que acelera o processo de degradação celular provocando o desenvolvimento de "off-flavor" e modificações de cor. Além disso, outras alterações enzimáticas indesejáveis podem ser observadas, incluindo as deteriorações provocadas por enzimas pectinases sobre os componentes da parede celular e reações de escurecimento enzimático catalisadas por polifenoloxidasas (EDWARDS & HALL, 1988).

Em temperaturas de congelamento algumas enzimas permanecem ativas causando reações bioquímicas que se expressam durante a estocagem provocando alterações de qualidade de frutas congeladas. Peroxidasas e polifenoloxidasas estão

envolvidas nas mudanças deteriorativas notadas por alterações no flavor, textura, cor e valor nutritivo das frutas congeladas (VÁMOS-VIGYÁZÓ, 1981).

11.1.5.2- DANOS ATRIBUÍDOS AO CONGELAMENTO CELULAR

MAZUR (1965) caracteriza dois fatores que promovem a injúria das células durante o processo de congelamento: a concentração de solutos no interior da célula promovida pela migração de água (provocada pela formação de gelo no espaço extracelular) causaria um "efeito solução" sobre os componentes da célula; em adição, a formação de gelo intracelular durante o processo de congelamento poderia causar injúrias mecânicas sobre as estruturas celulares. LOVELOCK (1953a, 1953b) demonstrou clara correlação entre a concentração de soluto extracelular e a morte da célula.

Embora o congelamento da água aconteça em temperaturas ligeiramente inferiores a 0°C, isto não acontece nas células onde se tem normalmente um supercongelamento bem abaixo desta temperatura. Para iniciar o congelamento um núcleo de cristal deve estar presente, podendo ser qualquer partícula (núcleos heterogêneos). Quanto menor for o tamanho desse núcleo tanto mais baixa será a temperatura de sustentação do processo inicial de cristalização. REID (1983) cita que para o crescimento do cristal, é necessário um núcleo estável como base. Partículas na fase líquida formam o suporte base no qual as moléculas de água formarão o arranjo inicial para o processo de cristalização. Materiais biológicos também podem funcionar como eficientes bases de cristalização.

Durante o congelamento, haverá um decréscimo de temperatura até que o maior núcleo presente inicie a cristalização (KARTHA, 1985). Na ausência desses núcleos heterogêneos, a água poderá ser superresfriada até aproximadamente -40°C, temperatura na qual ocorrem agregações ao acaso de moléculas de água dentro de um processo conhecido como nucleação homogênea. No início do processo de cristalização ocorre um fenômeno de liberação de grande quantidade de energia na forma de calor latente de fusão. Quando a temperatura ultrapassa o "ponto nominal de congelamento", ocorre a absorção do calor de fusão provocando um retorno do perfil de temperatura. REID (1983) observa que o crescimento do cristal só é possível a partir do processo inicial de nucleação e depende simplesmente de um pequeno decréscimo de temperatura. A taxa de crescimento

dos cristais é controlada, principalmente, pela velocidade de retirada de calor. A forma de interação entre o soluto e o cristal de gelo tem grande influência sobre o desenvolvimento dos cristais.

LUYET (1968) apresenta um estudo sobre o mecanismo de interação molecular que ocorre durante a mudança de fase da água. Número, tamanho e tipos de unidade de cristalização formados são determinados pela taxa de congelamento. Esta por sua vez, é dependente das características de transferência de calor do meio de congelamento e das propriedades térmicas do produto (CLELAND, 1990).

A presença de solutos dissolvidos na água provoca o abaixamento da temperatura do ponto inicial de congelamento de forma proporcional à concentração molar da solução. Isto indica que durante o processo de congelamento, à medida que a água torna-se cristalizada, ocorre uma concentração de sólidos na solução provocando um gradual abaixamento do ponto de congelamento da solução resultante. Se a amostra contiver apenas água pura, e assumindo-se uma condição de equilíbrio, a temperatura permanecerá em 0°C até que toda a água seja congelada (KARTHA, 1985).

O gelo extracelular formado durante um processo de congelamento lento de tecidos vegetais é atribuído basicamente à existência de poucos "eventos" de nucleação. O super congelamento inicial, observado normalmente em curvas de resfriamento, evidencia que não existem núcleos capazes de iniciar a cristalização em temperaturas muito próximas à temperatura de fusão (ponto nominal de congelamento). Quando ocorre a nucleação, a temperatura sobe abruptamente devido à absorção do calor latente de fusão e não havendo outros núcleos de tamanho suficiente para sustentar a nucleação nesta temperatura, o crescimento do cristal poderá ser baseado apenas neste núcleo (KARTHA, 1985). Ao contrário, se a taxa de resfriamento for alta, haverá um forte gradiente de queda de temperatura e desta forma outros núcleos poderão tornar-se críticos (REID, 1983).

No congelamento lento geralmente ocorre formação de gelo extracelular. No caso de células vegetais, o gelo invade a parede celular mas não atravessa a membrana. Devido ao crescimento dos cristais de gelo a solução extracelular torna-se mais concentrada, causando um aumento da pressão osmótica e conseqüente migração de água do interior da célula. Esse efeito provoca uma

redução de volume celular, podendo causar danos por estresse de membrana (JOHANSEN et al., 1970 e WILLIAMS et al., 1978) ou injúrias por desidratação osmótica devido à concentração de sólidos no interior da célula (WILLIAMS, 1981). Se o processo de difusão de água for dificultado utilizando taxas maiores de congelamento, a solução interna da célula permanecerá mais diluída e em consequência poderão ser esperados dois efeitos: formação de nucleação homogênea em temperaturas abaixo de -40°C ou desenvolvimento de gelo intracelular, em resposta a um processo de nucleação heterogênea com efeitos danosos sobre as estruturas internas. TAKAHASHI (1981) cita que sempre existe a possibilidade de outras respostas ao abaixamento de temperatura que poderão provocar injúrias por congelamento, como por exemplo as alterações por efeitos de mudança de fase na fração lipídica da membrana.

II . 1 . 5 . 3 - CINÉTICA DO CONGELAMENTO CELULAR

Durante o congelamento rápido poderão ocorrer desvios no processo de cristalização por efeito de fenômenos de difusão da água no interior da célula. Se não existe tempo suficiente para que ocorra a difusão das moléculas de água no sentido de se agruparem em torno dos cristais de gelo já formados, haverá um supercongelamento onde a maior parte da água cristalizará espontaneamente pelo processo de nucleação homogênea, à medida que a amostra atinge uma temperatura de -40°C . Contudo, se a taxa de congelamento é insuficiente para evitar a difusão da água e sua cristalização em torno dos núcleos existentes, tem-se o crescimento dos cristais que poderão causar danos mecânicos às estruturas celulares. O princípio básico do modelo é ilustrado na Figura II.3.

Na parte superior da Figura II.3 tem-se uma condição onde a taxa de congelamento é lenta, ocorre difusão de água para fora da célula sendo que a pressão de vapor do cristal de gelo aproxima-se da pressão de vapor de equilíbrio. Nesta situação, não ocorre congelamento intracelular (a menos que ocorra ruptura de membrana) e a temperatura do ponto de congelamento da solução intracelular seria idêntica à temperatura da amostra. Presumivelmente não haveria núcleos heterogêneos intra-celulares, sendo que a injúria da célula ocorreria por efeito da concentração de solutos na solução intracelular ou pela redução de volume com efeitos sobre a membrana.

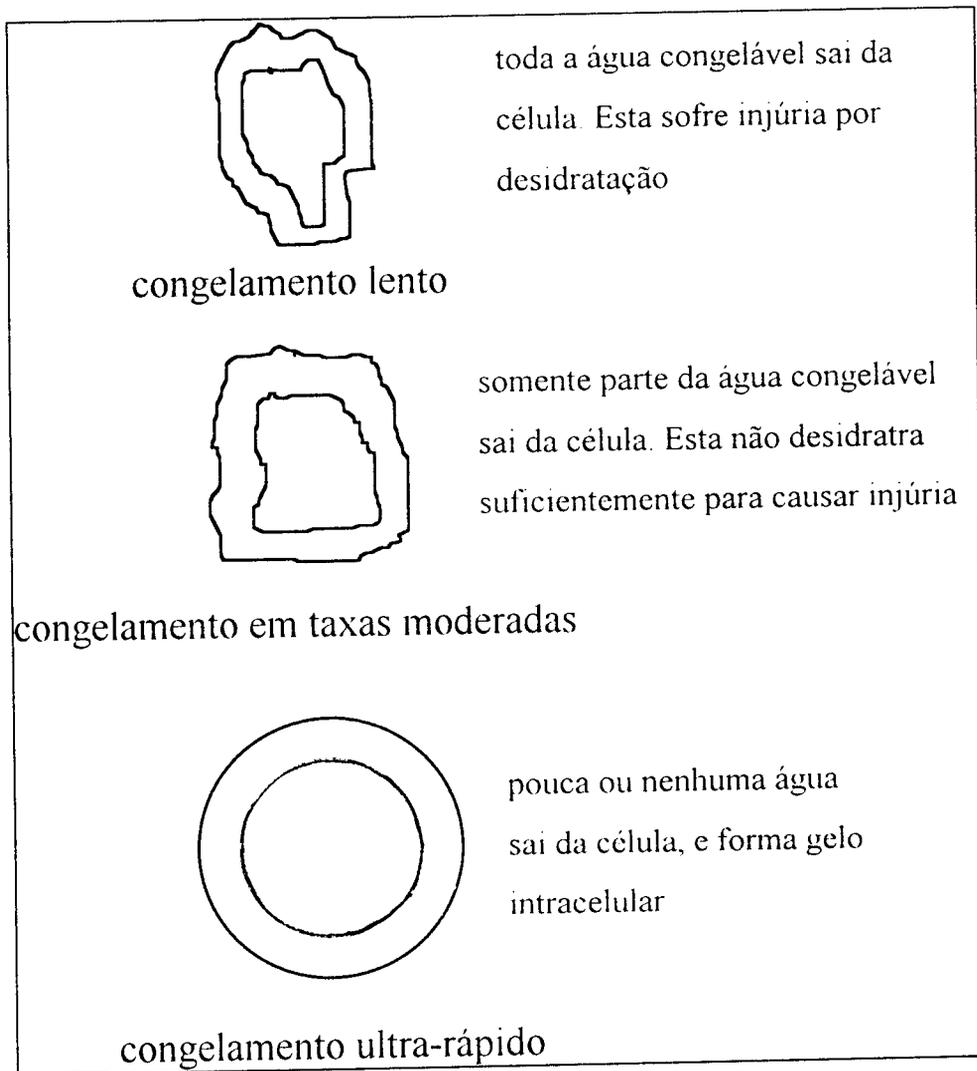


Figura II.3 - Ilustração da injúria das células em função da velocidade de congelamento. (fonte: KARTHA, 1985)

Uma situação contrária ocorre quando a velocidade de congelamento é alta, não permitindo a difusão da água para fora da célula. Em consequência, tem-se um supercongelamento ao longo do processo e quando a temperatura ultrapassa -40°C tem-se o desenvolvimento de uma nucleação homogênea com formação de grande número de microcristais no interior da célula. Na ausência de núcleos heterogêneos, em temperaturas superiores à -40°C , não se observa o desenvolvimento de cristais de gelo e somente o rompimento da membrana poderia provocar uma cristalização no interior da célula. Existem evidências de que se a taxa de congelamento é muito alta, a presença de núcleos intracelulares não possibilitaria o crescimento dos cristais, dado que não haveria difusão de água entre

núcleos internos de cristalização. No entanto durante o descongelamento deveria ser observada a mesma condição, dado que a recristalização em baixas taxas de descongelamento provocaria o desenvolvimento de grandes núcleos de cristal com efeitos danosos para as estruturas da célula. Em amostras de dimensões finitas, essas condições não são atingidas na maioria dos propósitos práticos e o gelo intracelular pode ser considerado letal às células.

Uma situação intermediária é ilustrada na Figura II.3, onde a taxa de congelamento não é suficientemente rápida e somente parte da água se difunde do interior da célula. Nesta condição os efeitos danosos da redução de volume e concentração de solutos no interior da célula poderão ser evitados. O abaixamento do ponto de início de congelamento na solução interna da célula também é outro fator positivo no controle do processo de cristalização, mas é necessário salientar que esse mecanismo é limitado pelas condições anteriores.

Para encontrar uma condição favorável de operação devem-se considerar fatores como a taxa de difusão da água na célula, que por sua vez estará associada a fatores como viscosidade da solução intracelular, relação superfície/volume da célula, taxa de difusão da água pela membrana, distância entre a parede da célula e o núcleo de cristalização mais próximo e viscosidade da solução não congelável (MAZUR, 1963). Embora sejam definidos dois fatores para injúria por congelamento das células, ambos são dependentes e o efeito da concentração de solutos estaria diretamente associado com a injúria celular, possivelmente como resultado do estresse de membrana. Numa condição inversa onde se tem pouca concentração de sólidos no interior da célula, a injúria estaria associada às distorções mecânicas das estruturas internas ou à ruptura física da membrana celular, como resultado de um aumento de 10% no volume da água em temperaturas nas quais a flexibilidade da membrana estaria drasticamente reduzida.

Durante a estocagem congelada ocorre um processo em que pequenos cristais reduzem de tamanho, enquanto os cristais maiores crescem. Esse efeito torna-se mais acentuado pelas oscilações de temperatura com repercussões negativas sobre a qualidade do produto (REID, 1983). A presença de solutos afeta a cinética deste processo, influenciando na estabilidade de estocagem do produto congelado. Alguns dos problemas decorrentes da concentração de solutos diz

respeito à lenta precipitação de sais, que provoca alterações nos valores de pH do alimento congelado.

O mecanismo de recristalização é descrito no trabalho de LUYET (1968). Observa-se, nitidamente, um rearranjo dos cristais em temperaturas próximas à temperatura de descongelamento do produto (p.e. solução de albumina a 10%), identificado por um aumento de tamanho das unidades de cristalização quando comparadas com uma condição inicial, caracterizada pela formação de cristais pequenos e uniformemente distribuídos, desenvolvidos em um processo de congelamento rápido. Os efeitos da recristalização podem ocorrer durante o aumento relativo da temperatura de estocagem e também durante o descongelamento. KRAMER (1979) cita que, para temperaturas inferiores a -18°C , a flutuação da temperatura de estocagem não provoca alterações significativas na retenção de nutrientes quando comparada com efeitos de tempo de armazenamento, porém promove alterações na qualidade sensorial de frutas e vegetais.

II . 2 - ESTOCAGEM DE MANGA

II . 2 . 1 - INTRODUÇÃO

A manga é uma das frutas tropicais mais populares por apresentar um excelente flavor, fragrância atrativa e propriedades especiais de cor e sabor. Foi introduzida na América em 1861, onde atualmente existem mais de uma centena de cultivares, destacando-se a produção comercial de Haden, Irwin, Keitt, Kent, Palmer e Tommy Atkins (SALUNKHE & DESAI, 1984). Sua origem é reportada a países do Oriente da Ásia, especialmente a Índia que é o maior produtor mundial.

Segundo publicação da FAO*, a produção mundial em 1991 foi estimada em 16,1 milhões de toneladas, sendo o Brasil o sétimo maior produtor com 400 mil toneladas. No entanto, um levantamento junto a produtores feito pelo IBRAF** revela que neste ano a produção interna foi de 704 mil toneladas. BONDAD

* Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Anuário de Produção de 1991, vol.45.

** Instituto Brasileiro de Frutas (IBRAF). São Paulo (SP). Produção Nacional de Manga, Comunicação Pessoal.

(1982) ressaltou que as perspectivas para o comércio mundial de manga são muito favoráveis devido a um avanço nas técnicas de produção, manuseio, transporte e também pelo grande potencial para a comercialização. Problemas como distúrbios de má formação fisiológica, alto custo de produção, carência de uma boa política de controle de qualidade e comportamento irregular da fruta dificultam o desenvolvimento da indústria de manga. Progressos nestes aspectos tem sido feitos e um crescente aumento no comércio mundial de frutas processadas, em relação ao volume de frutas frescas, tem sido observado.

À semelhança do que ocorre em muitos países, o período de colheita da manga é muito limitado e sobre este aspecto as perspectivas para a industrialização desta fruta são boas. Os melhores cultivares para a industrialização são aqueles que apresentam baixo conteúdo de fibras, sendo que parâmetros diversos como coloração, textura, açúcares, acidez e flavor permitem avaliar os atributos de aceitação do produto (ASCENSO et al., 1981).

Conhecendo a diversidade do comportamento fisiológico das frutas durante o amadurecimento e a necessidade de se ter um controle sobre o comportamento da manga como matéria prima para processamento, um estudo sobre seu comportamento bioquímico torna-se útil na avaliação de processos que visam preservar as características intrínsecas da fruta durante o período de estocagem, assegurando um padrão de qualidade na matéria prima.

II . 2 . 2 - FISILOGIA E BIOQUÍMICA DE MANGA DURANTE O PERÍODO DE AMADURECIMENTO

O conhecimento do comportamento bioquímico é um importante fator no controle do estágio ótimo de colheita. Durante aproximadamente 90 dias a manga permanece na árvore, e neste período a acumulação de amido é a principal atividade bioquímica. Após a colheita, o amido é hidrolisado em 8 dias (LELEY et al., 1943). O comportamento pós-colheita é também de considerável interesse sob o ponto de vista de amadurecimento, estocagem, comercialização, e processamento (JOSHI & ROY, 1985).

SINGH (1960) dividiu a formação do fruto de manga em quatro estágios: fase de rápido crescimento celular até 21 dias após fertilização; fase de

máximo crescimento até 40 dias após a fertilização; fase de maturação entre 49 e 77 dias após fertilização, onde se observa o pico de respiração climatérica e fase de senescência. JOSHI & ROY (1985) observam que a colheita comercial é feita quando os primeiros frutos começam a cair, podendo as frutas serem pré-selecionadas por meio de medidas de gravidade específica e sólidos solúveis, ainda que os padrões de maturação sejam diferenciados entre os cultivares. BHATNAGAR & SUBRAMANYAM (1973) citam que as mangas são colhidas quando alcançam 85% de maturidade, selecionadas por características de cor, tamanho, gravidade específica, cor de polpa e razão acidez/açúcar.

Cada cultivar de manga apresenta distintas características de composição química durante o amadurecimento, bem como grande diversidade nos atributos organolépticos. Estudos tem sido direcionados com objetivo de estabelecer características na composição de frutas maduras para seleção preliminar dos cultivares de consumo. SELVARAJ et al. (1989) encontraram boas correlações entre intensidade de aroma de frutas maduras e características de cor de polpa, relação açúcar/acidez, e proporção ácido cítrico/ácido málico, podendo ser usados como critério na avaliação da qualidade sensorial do produto.

O amadurecimento da manga é acompanhado por um progressivo amolecimento causado pela degradação da pectina e de outras substâncias hidrocolóides. Normalmente, a fruta torna-se madura dentro de 7 dias (em temperatura ambiente) após colheita. A mudança de cor durante este período ocorre por efeito da quebra da clorofila e síntese de carotenóides. Um acentuado aumento no grau de doçura é atribuído à hidrólise do amido com aumento dos níveis de açúcares e decréscimo na acidez total. As diferenças nos valores de composição físico-química encontrados durante o amadurecimento são atribuídas à diferença no grau de maturação observado em mangas na época da colheita (AINA, 1990).

Os estudos de alterações na parede celular durante o amadurecimento de mangas Tommy Atkins e Keitt identificaram maior retenção de pectinas totais, no estágio maduro, em mangas Keitt. O mesocarpo externo desta cultivar mostrou-se mais firme durante o amadurecimento, comparado ao cultivar Tommy Atkins, sendo que nos dois cultivares determinaram-se valores de textura diferenciados, sendo mais firme na parte externa do tecido. Observou-se também um decréscimo no conteúdo de açúcares neutros e hemicelulose da parede celular durante o

amadurecimento das frutas tendo-se ainda um progressivo aumento da atividade da enzima poligalacturonase. Processos não-enzimáticos e enzimáticos estão associados com o extensivo amolecimento da fruta de manga (MITCHAM & McDONALD, 1992).

A estocagem e o amadurecimento de mangas são caracterizados por diversos efeitos. Sob as condições tropicais as frutas tornam-se excessivamente amadurecidas e deterioradas num período de 15 dias após a colheita. Desde o início deste século, baixas temperaturas de refrigeração tem sido empregadas para reduzir a alta perecibilidade de frutas frescas, com pouco sucesso, dado que as mangas são altamente susceptíveis à injúria pelo frio em temperaturas abaixo de 13°C. Os estudos do efeito da temperatura de estocagem sobre a qualidade da manga tem demonstrado que temperaturas superiores a 25°C provocam acelerada taxa de amadurecimento e perda de peso, mas as frutas adquirem condições ideais de qualidade. Temperaturas na faixa de 20°C a 22°C e umidade relativa de 85% a 90% são recomendadas para estocagem e amadurecimento de mangas, para obter suficientes atributos de qualidade nas frutas. (VAZQUEZ-SALINAS & LAKSHMINARAYANA, 1985).

MEDLICOTT et al. (1990) estudaram o efeito da "maturidade de colheita" sobre a qualidade de mangas Tommy Atkins, Keitt, e Amélia estocadas em baixas temperaturas por 21 dias e amadurecidas em condições de temperatura ambiente. O desenvolvimento da cor da casca e polpa, concentração de sólidos solúveis, aumento de pH, e amolecimento da polpa ocorreram durante a estocagem. Frutas colhidas em estágio verde apresentaram maior capacidade de estocagem mas não amadureceram satisfatoriamente, sendo que as frutas colhidas em estágio mais avançado de maturação apresentaram maior resistência à injúria pelo frio na temperatura de 10°C. A estocagem em baixas temperaturas interferiu na avaliação de flavor após o amadurecimento.

As principais mudanças bioquímicas que ocorrem durante o amadurecimento incluem a redução no conteúdo de amido, aumento de açúcares solúveis e redução na acidez titulável. Sacarose, glucose e frutose são os principais açúcares solúveis constituintes, sendo que a proporção de glucose e frutose depende do cultivar e varia durante o período de maturação. (SELVARAJ et al., 1989). Um notável decréscimo no conteúdo de ácido cítrico e redução nos níveis de ácido málico acompanham a acentuada perda de acidez durante o amadurecimento. O

conteúdo de sólidos solúveis depende dos níveis de ácidos e açúcares da polpa e, à medida que ocorre o amadurecimento observa-se um aumento na relação açúcar/acidez, havendo desta forma aumento da fração de açúcares na composição dos sólidos solúveis. MEDLICOTT & THOMPSON (1985) observam ainda que existem consideráveis variações na extensão do aumento de açúcares e redução de acidez, sendo que o conteúdo de açúcares nas frutas maduras pode variar de 11,1% a 17,1% em mangas Tommy Atkins e Alphonso, respectivamente, em função das condições de amadurecimento.

Por ser um fruto tropical, a manga é muito susceptível à injúria pelo frio e desta forma sua estocagem por longos períodos torna-se inviável. WARDLAW & LEONARD (1936) reportaram que a temperatura limite para estocagem de manga é 8°C e se colhida com maturidade ótima, seu tempo de estocagem varia de 20 a 25 dias. Mudanças bioquímicas durante a estocagem em várias temperaturas são reportadas em diversos trabalhos (AGNIHOTRI et al., 1963 ; SIDDAPPA & BHATIA, 1954). Os teores de açúcares redutores mudam pouco, ao passo que os níveis de açúcares não-redutores caem rapidamente nos primeiros 5 dias e então permanecem constantes. A acidez total permanece constante até 11 dias, quando cai rapidamente. O conteúdo de ácido ascórbico se reduz acentuadamente em 17 dias de estocagem. AZIZ et al. (1975) estudaram o efeito da temperatura de estocagem sobre o "chilling" e a mudança na composição química de mangas. A magnitude do aumento de sólidos solúveis totais no amadurecimento foi afetada pela temperatura de estocagem, sendo maior em temperaturas mais elevadas. THOMAS & OKE (1980) observaram que a redução no conteúdo de ácido ascórbico durante o amadurecimento pode ser atribuído a reações oxidativas, com maiores perdas em altas temperaturas. LAKSHMINARAYANA (1980) apresenta uma revisão sobre os aspectos de estocagem em baixas temperaturas e seu efeito sobre o amadurecimento.

II . 2 . 3 - CONTROLE DE ALTERAÇÕES PÓS-COLHEITA

Mangas são geralmente colhidas quando apresentam mudanças de cor. Para comercialização local pode-se esperar até que a fruta se torne macia, mas para o transporte e armazenamento é necessário fazer a colheita com o fruto ainda verde e firme. Padrões de maturação de manga incluem vários parâmetros como percentagem de sólidos solúveis, densidade, textura, acidez, carotenóides e resíduos

insolúveis em álcool (SUBRAMANYAM et al., 1975). Características dos padrões de maturação de manga, tanto de crescimento da fruta como dos parâmetros físico-químico, não estão determinadas para todos os cultivares comerciais.

ECKERT (1978) identifica alguns fatores que provocam as deteriorações pós-colheita e enfoca os efeitos da colheita além do estágio de maturação, responsável por "desordens fisiológicas de amadurecimento" com conseqüente ataque de microorganismos. O desenvolvimento de "tecido esponjoso" (polpa macia e desintegrante, de cor pálida, ácida e com "off-flavor") é comumente observado em mangas danificadas mecanicamente. Injúrias provocadas durante a colheita e manuseio da fruta são os maiores sítios de infecção por patógenos.

A temperatura limite para estocagem segura de manga, de forma geral, está entre 10°C e 12,8°C. Temperaturas menores causam descoloração com manchas escuras na pele e amadurecimento irregular. A causa de injúria pelo frio são alterações no metabolismo em baixas temperaturas, onde ocorre subprodução de compostos essenciais ou superprodução de compostos tóxicos (WILKINSON, 1970). MATTOO & MODI (1969) estudaram mudanças na atividade de invertase e amilase sob efeito da injúria pelo frio e relataram danos à permeabilidade celular resultante de um desequilíbrio iônico, com efeitos sobre a atividade de enzimas que metabolizam os carboidratos. A injúria pelo frio provoca significativo decréscimo no conteúdo de açúcar, menor quebra de amido, alterações na oxidação do ácido ascórbico e excesso de maciez em períodos longos de estocagem com efeitos sobre a atividade de enzimas pécnicas.

Estudos de MANN & SINGH (1976) mostraram que mangas Langra e Dashehari poderiam ser estocadas satisfatoriamente a 7°C e 9°C, 85% e 90% de umidade relativa, por 35 a 45 e 25 a 35 dias respectivamente. Essas frutas, após remoção da câmara de estocagem, amadureceram normalmente mostrando paladar satisfatório, sem apresentar alterações no conteúdo de açúcares e sólidos totais mas o nível de carotenóides foi reduzido.

Alguns processos tem sido sugeridos em combinação com a técnica de refrigeração visando controlar ou reduzir a deterioração pós-colheita da manga. A estocagem sob refrigeração com atmosfera modificada tem sido usada com algum sucesso. KAPUR et al.(1962) investigaram a possibilidade de estender a vida de

estocagem de manga Alphonso e Raspuri.. Uma considerável redução na perda de ácido ascórbico e sólidos solúveis totais foi observada sob estocagem a 7,5% de CO₂. A manga Alphonso estocada em uma atmosfera de 7,5% de CO₂ e temperatura de 8,3°C a 10°C por 35 dias e a manga Raspuri estocada sob condições atmosféricas similares e temperatura de 5,5°C a 7,2°C por 49 dias, não sofreram injúrias e amadureceram satisfatoriamente dentro de 3 dias após remoção das condições de estocagem. LAKSHMINARAYAMA (1980) no entanto, reafirma a impossibilidade de se fazer a estocagem sob tais condições sem provocar "injúria pelo frio". APELBAUM et al. (1978) estudaram o amadurecimento de manga em câmara de estocagem com pressão reduzida (menor que 100 mmHg). Mangas estocadas a 13°C em atmosfera de 760 mmHg iniciaram o amadurecimento após 16 dias, ao passo que as frutas estocadas em 100mmHg e 75 mmHg desenvolveram sinais de amadurecimento após 25 e 35 dias, respectivamente, sendo que as frutas estocadas em pressão subatmosférica amadureceram dentro de 3 a 4 dias, após transferência para uma temperatura ambiente de 25°C.

SUBRAMANYAM et al. (1975), em uma revisão sobre os efeitos do tratamento térmico para controle pós-colheita de deterioração de manga, relatam que reduzida vida de estocagem da fruta (amadurecimento precoce) e pequenas perdas fisiológicas são as principais desvantagens do tratamento. LAKSHMINARAYANA (1980) menciona a necessidade de se determinar o binômio tempo/temperatura para o tratamento térmico da maioria dos cultivares comerciais, sendo que as frutas suportam muito bem uma estocagem a 20°C por um período de uma semana.

Alguns outros métodos de conservação tem sido estudados. O uso de fungicidas e antibióticos para controle da deterioração pós-colheita de manga é apresentado no trabalho de BHATNAGAR & SUBRAMANYAM (1973). Reguladores de crescimento, usados para acelerar ou retardar o ponto de colheita da manga, não mostram efeitos negativo sobre sua qualidade (MURTHY & RAO, 1982).

Ainda como alternativa para o controle da perecibilidade pós-colheita, tem-se estudado a aplicação de radiação ionizante. THOMAS & DESAI (1976) citam que o uso de radiação gama é justificado somente em pequenas doses, junto com outros tratamentos. MAXIE et al. (1971) mencionam que o uso de tratamento por irradiação em bens de consumo perecíveis com alto conteúdo de umidade apresenta

baixa eficácia. BLAKESLEY et al. (1979) observaram pequenas alterações de componentes ácidos em mangas tratadas pelos métodos convencionais de radiação gama, no entanto relataram bons resultados no estudo com morangos.

II . 2 . 4 - ASPECTOS DO PROCESSAMENTO DE MANGA

O avanço na tecnologia de produtos processados e progressos na adaptação de cultivares para a indústria tem propiciado boas alternativas para a industrialização da manga (BHATNAGAR & SUBRAMANYAM, 1973). Purês e fatias congeladas tem grandes perspectivas, tendo em vista os progressos na indústria de alimentos congelados. Produtos processados na forma de fatias verdes em salmoura, geléias, polpa e fatias em calda tem mostrado boa aceitação. Néctar de manga e flocos desidratados são outros produtos com boas perspectivas para utilização nas refeições diárias. Produtos secos em leite fluidizado são bons adjuntos da indústria de sorvetes. O amido do caroço de manga tem grande potencial como subproduto do processamento. Frutos verdes que caem prematuramente ou provenientes de irregularidades de maturação no período de colheita tem grande aplicação na fabricação de pickles e "chutney". LYNCH & MUSTARD (1960) apresentam uma larga variedade de produtos de manga, obtidos a partir de matéria prima com diferentes níveis de maturação, com significativo potencial para consumo.

Devido a grande diversidade de produtos de manga e sua potencialidade de comercialização, um estudo da forma de preservação que melhor conserve as características originais do produto torna-se de grande interesse para a indústria. Com esse objetivo, vem se desenvolvendo estudos para preservar as fatias de manga testando variadas formas de processamento. Alguns trabalhos tem sido conduzidos, utilizando técnicas de processamento em calda. KHURDIYA & ROY (1986) citam que no processamento de fatias em calda as mangas devem estar totalmente maduras e firmes, para proporcionarem produtos de cor uniforme e de flavor acentuado.

O grau de maturação é um aspecto importante durante o processamento de manga uma vez que define as características de qualidade do produto. Observa-se normalmente, por efeitos de distúrbios fisiológicos, uma diferença de maturação por ocasião da colheita. As frutas são colhidas após amadurecerem na árvore e este controle é feito acompanhando padrões de tamanho, forma e cor da pele. Outros

parâmetros, menos usados na prática, como conteúdo de sólidos solúveis totais, proporção de ácidos e açúcares, conteúdo de amido e cor da polpa podem ser avaliados, sendo índices úteis na colheita de manga. As frutas que possuem gravidade específica maior que 1,02 amadurecem rapidamente e são adequadas para o consumo "in natura" (BHATANAGAR & SUBRAMANYAM, 1973).

Mudanças na cor, textura e flavor dos produtos de manga processada tem sido muito estudadas. O calor é o principal agente causador de alterações durante o processamento, com efeitos sensíveis sobre compostos termolábeis e componentes de flavor da fruta. SIDDAPPA & BHATIA (1956) investigaram os efeitos do enlatamento sob o conteúdo de beta-caroteno em fatias de manga processadas em calda e armazenadas em temperatura de 25°C a 30°C. Após 22 semanas de estocagem a manga Alphonso reteve 61,7% de beta-caroteno. Os efeitos da concentração de açúcar (sacarose) e de sais de cálcio sobre a retenção de ácido ascórbico e textura das fatias, foram estudados por SIDDAPPA & BHATIA (1955). Fatias de manga que sofrem processamento térmico de pasteurização (em calda) tem boa estabilidade de estocagem por um período de 12 meses, sendo que adição de ácido ascórbico e ácido cítrico melhoram retenção de cor e flavor no produto.

Os recentes avanços na tecnologia de preservação de alimentos por congelamento tem demonstrado a potencialidade deste processo sobre a retenção de grande parte do conteúdo nutritivo original bem como do flavor da fruta fresca. FINKLE (1971) observa que a deterioração em frutas frescas pode ser prevenida pelo congelamento, uma vez que as reações deletérias que acompanham os outros métodos de conservação (tratamento térmico, desidratação) ocorrem em taxas negligenciáveis dentro do produto congelado. BEYERS & AUSTIN (1979) fizeram um estudo comparativo entre três tipos processamentos: congelamento, radiação gama e processamento térmico convencional. Observaram que mangas tratadas com radiação gama amadureceram normalmente e apresentaram baixos níveis de oxidação de ácido ascórbico, carotenos e açúcares totais comparado aos outros processos. A oxidação de ácido ascórbico foi considerada alta em polpa de manga estocada a -15°C por três meses, mas as mudanças químicas foram mais extensivamente observadas sob o efeito do tratamento térmico convencional.

II . 2 . 5 - ESTUDO DO CONGELAMENTO DE MANGA.

O desenvolvimento de estudos com produtos congelados de manga tem apresentado maior interesse nos últimos tempos, tendo em vista o rápido crescimento da indústria de alimentos congelados. Várias metodologias tem sido testadas com objetivo de se conseguir a fabricação de um produto com boas características de aparência e que mantenha as propriedades nutritivas e organolépticas (BHATNAGAR & SUBRAMANYAM, 1973).

A estocagem de manga sob baixas temperaturas é dificultada por processos de oxidação que ocorrem no produto durante a estocagem congelada. Alguns trabalhos tem identificado efeito de escurecimento enzimático em fatias de manga congeladas em calda, sugerindo que a atividade de enzimas polifenoloxidasas durante o processo de estocagem não pode ser desprezada, tendo em vista que a qualidade final do produto leva em conta suas características de aparência. PRABHA & PATWARDHAN (1982) estudaram a atividade de polifenoloxidasas em casca de manga e observaram atividade ótima da enzima em temperatura de 50°C e pH de 5,4. Foi noticiado que a atividade do extrato de enzima estocado a -15°C decresce sensivelmente durante 10 meses de estocagem, sendo que o processo de congelamento e descongelamento não altera essa atividade. Esses pesquisadores observaram também que a polifenoloxidase apresenta atividade de catecolase e peroxidase e sua estabilidade é significativamente alterada em temperaturas superiores a 70°C. GIBRIEL et al. (1977) não identificaram atividade de peroxidase em purê de manga tratado por um processo de pasteurização de 90°C/1min. e/ou 80°C/2min. O produto congelado e estocado por 8 meses à temperatura de -20°C mostrou um aumento na atividade enzimática, sendo isto atribuído ao efeito de oscilações de temperatura durante o período de estocagem congelada.

Mudanças químicas e bioquímicas, que ocorrem durante o congelamento e a estocagem congelada de fatias de manga, foram acompanhadas por MARIN et al. (1992). Fatias de manga de quatro cultivares: Smith, Lippens, Palmer e Davis-Haden, foram congeladas em "freezer" à -40°C (com circulação forçada de ar) e estocadas a -18°C por um período de 4 meses. Durante o processo de congelamento observou-se um decréscimo de acidez e aumento de pH, mas esses parâmetros não se alteraram durante a estocagem. O conteúdo de sólidos solúveis,

açúcares redutores e totais não apresenta alterações. Os níveis de ácido ascórbico e β -caroteno decrescem consideravelmente após 120 dias de estocagem congelada, sendo que a variedade Davis-Haden mostrou valores de parâmetro semelhantes ao produto fresco. A atividade das enzimas peroxidases (POD; EC 1.11.1.7) e polifenoloxidasas (PPO; EC 1.14.18.1) reduziu após o congelamento, e não se observou regeneração durante a estocagem congelada. A atividade final da PPO foi baixa (menor que 20% quando comparada com a fruta "in natura") ao passo que a atividade de peroxidase foi maior (maior que 40% em proporção à fruta fresca). Essa atividade remanescente foi considerada prejudicial sobre a qualidade final de fatias de manga congeladas, sendo desta forma sugerido a escolha de cultivares com baixa atividade da enzima.

BREKKE et al. (1975) verificaram que o congelamento reduz a atividade enzimática em purê de manga, mas não evita mudanças na cor e flavor do produto, tornando-se necessário um tratamento térmico para inativação de enzimas. No entanto, quando fatias de manga são congeladas sem uma inativação enzimática, o produto não desenvolve alterações de cor ou "off-flavor" devido, provavelmente, à manutenção da integridade do tecido da polpa. TOMASICCHIO & ANDREOTTI (1990) relatam que não é necessário dar qualquer tipo de tratamento térmico para promover inativação enzimática, uma vez que tanto as fatias de manga fresca como aquelas descongeladas e expostas ao ar por um período de 48 horas à temperatura ambiente, não manifestam qualquer alteração de cor, podendo isto ser atribuído à baixa atividade de enzimas fenolases ou à carência de compostos fenólicos. MARIN et al. (1992) observam que o baixo conteúdo de compostos fenólicos na polpa de manga (menos de 100mg/100g de peso fresco) e a redução da atividade de polifenoloxidasas no produto congelado, são fatores que contribuem para a manutenção dos atributos nutricionais e sensoriais.

GORGATTI NETTO et al. (1971) demonstraram a importância da variedade de manga na obtenção de um produto congelado com boa cor, flavor e textura, sendo no entanto observado que mangas podem ser congeladas satisfatoriamente em solução de sacarose, desde que as frutas estejam completamente maduras e firmes.

BHATNAGAR & SUBRAMANYAM (1973) citam que o congelamento rápido em túneis ou o congelamento em placas a -40°C tem sido sugeridos para a

fabricação de produtos de manga de melhor qualidade. Purês conservados a -17,8°C por 12 meses mostram boas condições após a estocagem, sendo que a adição de ácido cítrico e ácido ascórbico proporcionam uma maior capacidade de retenção de cor e flavor.

As características de qualidade de fatias de manga Haden, congeladas em solução de sacarose e armazenadas à temperatura de -20°C por 120 dias, foram estudadas por GORGATTI NETTO et al. (1971). Observaram-se oxidações na superfície das fatias, apesar das medidas de cor não terem identificado alterações nas amostras homogeneizadas. Mudanças significativas em pH, °Brix, açúcares totais e redutores não foram observadas, sendo que a acidez total mostrou um ligeiro decréscimo. Identificaram-se baixas reduções nos níveis de ácido ascórbico e completa inibição de enzimas polifenolases após 30 dias de estocagem, sendo que a atividade foi menos pronunciada em frutas com maior grau de maturação. LAKSHMINARAYANA (1980) cita que um razoável procedimento para congelamento de fatias de manga é utilizar uma calda de 25 a 30 °Brix e congelar à temperatura de -23°C. BALDRY et al. (1976) mencionam que os cultivares respondem de maneira diferenciada ao processo de incorporação de cloreto de cálcio à calda, o qual melhora a textura das fatias após o descongelamento.

Os efeitos da velocidade de congelamento e de tratamentos com cálcio e ácido ascórbico, durante o congelamento de fatias de manga em calda, foram acompanhados por COOKE et al. (1976). O produto ficou estocado a -28°C por um período de 3 meses. Pouca perda de nutrientes foi observada durante o congelamento. O conteúdo de Vitamina C reduziu aproximadamente 15%; açúcares redutores decresceram em valores abaixo de 50%; carotenóides reduziram em 30%. O tratamento com cloreto de cálcio melhora a textura das fatias. Diferenças significativas durante o estudo do efeito da velocidade de congelamento não foram observadas, sendo no entanto enfatizado que este resultado é discutível. Um pré-tratamento de pasteurização foi considerado desnecessário para controle de contaminação. A adição de ácido ascórbico não tem efeito sobre qualidade sensorial do produto. Os pesquisadores reportaram que o conteúdo de açúcares redutores e ácido ascórbico foi sensível a taxas de descongelamento mais lentas.

Estudos feitos por ISAACS (1986) demonstraram que fatias congeladas sob taxas mais altas de congelamento, mostraram avaliações superiores de textura

após estocagem por 3 meses em temperaturas de -18°C . As fatias de manga congeladas em calda proporcionaram um produto de maior aceitabilidade geral que fatias embaladas com açúcar seco ou sem açúcar. O efeito osmótico e os danos físicos ocorridos durante a mistura com açúcar são responsáveis pela aparência inferior desse produto. WOODROOF & LUH (citado por ISAACS, 1986) sugerem que as frutas embaladas em calda ganham efeitos benéficos atribuídos à exclusão do ar, com melhorias sobre a cor, flavor e textura.

MACLEOD & SNYDER (1985) citam que existe grande similaridade entre as variedades Tommy Atkins e Keitt em relação à concentração e composição de voláteis nas frutas maduras. Observaram mudanças qualitativas e quantitativas de alguns componentes durante o amadurecimento sendo que, em estágios mais avançados da maturação, ocorreu formação de novos compostos aromáticos que caracterizam um odor de levedura. Durante o congelamento e a estocagem de fatias de manga Keitt, à temperatura de -15°C por 15 dias, não se encontraram alterações nos componentes voláteis. Sob este aspecto, o congelamento pode ser considerado um método aceitável para preservar o flavor das fatias de manga.

Estudos, mais elaborados, do efeito da estocagem congelada sobre os componentes de flavor da manga foram desenvolvidos por MACLEOD & SNYDER (1988). Mangas Tommy Atkins, estocadas por 14 meses a -15°C , apresentaram grande similaridade em componentes voláteis em relação às frutas frescas, sendo observado um aumento não significativo de voláteis nas fatias congeladas. Essa mudança não modifica a qualidade de flavor das fatias durante o período de estocagem. Observaram-se profundas diferenças de textura entre frutas congeladas inteiras e na forma fatiada, por consequência de danos celulares durante o congelamento. As fatias congeladas apresentaram melhores aspectos de textura, sabor e odor com boas características para o consumo. FENNEMA & POWRIE (citado por COOK et al., 1976) observaram que a excessiva maciez é um defeito comum em frutas congeladas, sendo causada pela ruptura da célula como consequência do crescimento do cristal de gelo. Taxas de congelamento mais rápidas melhoram a textura devido à formação de cristais de gelo de menor tamanho.

A desidratação parcial tem-se mostrado um fator positivo na preservação das características organolépticas de fatias de manga submetidas ao congelamento. TOMASICCHIO & ANDREOTTI (1990) acompanharam o efeito do

congelamento sobre fatias de manga previamente submetidas a uma desidratação parcial em níveis de 50% de redução de peso. O congelamento foi feito a -40°C com circulação forçada de ar, sendo o produto estocado a -25°C por 3 meses. A desidratação osmótica, utilizando uma solução de sacarose a 60° Brix, não foi considerada satisfatória uma vez que o produto descongelado mostrou sensíveis alterações de textura. Uma secagem parcial a 80°C proporcionou um produto que foi considerado de excelente qualidade, superior ao produto congelado sem tratamento cuja qualidade também foi avaliada como boa.

II . 2 . 6 - ESTUDO DA DESIDRATAÇÃO PARCIAL DE FATIAS DE MANGA

Como observado anteriormente, o principal objetivo das técnicas de conservação de frutas é reduzir os efeitos da alta perecibilidade devido ao seu alto conteúdo de umidade e riqueza em nutrientes. Os principais métodos empregados em escala industrial abrangem os enlatados preservados por calor, os produtos congelados e os desidratados (JAYARAMAN & DAS GUPTA, 1992). A secagem de alimentos é usada como uma técnica de preservação que permite reduzir os gastos energéticos de refrigeração e distribuição do produto, além de proporcionar a redução da massa (HUXSOLL, 1982).

A desidratação envolve a aplicação de calor para vaporizar a água e outros meios que promovem o arraste do vapor de água após sua separação do tecido da fruta. Desta forma tem-se uma combinação simultânea de operações de transferência de calor e massa. Dois importantes aspectos da transferência de massa são a transferência de água da superfície do material e a remoção do vapor da superfície. RIZVI (1986) cita que a curva de secagem é dividida em dois períodos, sendo que no início ocorre uma secagem à taxa constante e posteriormente ocorre uma queda na taxa de secagem. O mecanismo de transferência interna de umidade é o fator limitante do processo.

Avaliando a cinética de secagem de frutas e vegetais, BIMBENET et al.(1985) não identificaram um período de taxa constante de secagem na maioria dos casos. A clássica identificação de duas partes distintas durante o período de taxa de queda não foi confirmada para a maioria dos produtos. MAGEE & WILKINSON (1985) observaram que, em fatias de maçã, a taxa de secagem depende da

velocidade e temperatura do ar, bem como da espessura das fatias, sendo regulada por fatores relacionados à resistência externa em baixas velocidades de ar ou pela difusão interna de umidade em altas velocidades de secagem.

JAYARAMAN & DAS GUPTA (1992) observaram que a maioria dos processos de desidratação de frutas utilizam secagem com ar quente, sendo considerado o mais simples e econômico entre os diversos métodos utilizados. KALRA & BHARADWAJ (1981) descreveram dois modelos simples de secadores solar com a função de secagem direta e indireta de fatias de manga, adaptados às condições rurais e à pequena indústria. Secadores solar em pequena escala, um usando convecção natural e o outro circulação forçada de ar foram descritos por COLEMAN (1980) e avaliados durante a secagem de fatias de manga, sendo relatado que a taxa de secagem aumenta quando se trabalha com circulação forçada de ar.

A desidratação é um dos mais importantes métodos de preservação de alimentos. Durante a secagem os sólidos secos migram na direção oposta ao sentido de migração de umidade. No estágio inicial da secagem a camada mais externa do alimento tende a se retrair rapidamente e comprimir as camadas mais internas, que ainda mantém um nível maior de umidade. Desta forma observa-se o aparecimento de um gradiente de pressão ao longo da secagem que se mantém até o final da operação, onde se observa uma uniformidade no conteúdo de umidade. A velocidade de contração varia com a posição dentro do material e o tempo de secagem, sendo maior próximo à superfície e em estágios iniciais da operação de secagem (VAGENAS et al., 1990). TSUKADA et al.(1991) observaram que o processo de secagem de materiais biológicos proporciona um encolhimento não uniforme provocado pela frente de migração de umidade, levando ao aparecimento de pontos de estresse e de um gradiente de tensão de encolhimento ao longo do processo.

Mudanças microscópicas na configuração celular (formato das células) ocorrem como resultado da perda de peso durante a secagem. BOLIN & HUXSOLL (1987) observaram que durante a secagem de fatias de maçã à temperatura de 50°C, ocorrem mudanças significativas na configuração celular para níveis de 2% de perda de peso em relação ao produto fresco, indicando alterações na estrutura celular como consequência da secagem. No entanto, essas mudanças configuracionais são também observadas durante o processo de amadurecimento da fruta, devido ao efeito de perda da pressão de turgor. Os autores citam ainda que a

secagem com ar quente parece não produzir mudanças configuracionais irreversíveis nas células em níveis de secagem de até 50% de redução de peso. O tratamento com cálcio confere uma melhoria na textura das fatias de maçã podendo isto ser atribuído a um aumento da concentração de cálcio na parede celular, o qual previne um colapso durante a desidratação.

II . 2 . 7 - ESTUDO DO COMPORTAMENTO TERMOFÍSICO DA MANGA SEMI-DESIDRATADA

Importantes métodos de preservação de alimentos são baseados no decréscimo de temperatura. O conhecimento de mudanças físico-químicas em função desta variável, durante o processo de congelamento, permite avaliar as condições requeridas para melhorar a qualidade do produto e a eficiência do equipamento. O perfil de temperatura em função do tempo ou do conteúdo de água congelável é largamente usado para acompanhar o congelamento e descongelamento de alimentos. Ele pode fornecer pontos limites de temperatura e bases para avaliação de taxas de congelamento. Medidas precisas de temperatura durante o congelamento são úteis para obtenção de modelos que simulem as condições do processo (DELGADO et al., 1990a).

O processo de congelamento começa pelo resfriamento do produto até que sua superfície alcance a temperatura de início de congelamento. O gelo não se formará imediatamente, pois a nucleação dos cristais requer uma super-saturação, condição criada pelo super-resfriamento. Esta nucleação é baseada em um mecanismo de transferência de massa e é afetada pela extensão do super-resfriamento, bem como pela taxa de remoção de calor. No início da nucleação ocorre uma rápida liberação de calor latente de congelamento, podendo provocar um reaquecimento localizado nesta região. Após esta nucleação inicial, ocorre crescimento do cristal de gelo e dependendo da estrutura do produto e da taxa de remoção de calor, esse crescimento poderá ser baseado puramente nos cristais existentes, não havendo posterior nucleação. Porém poderá ser observado, em função das condições do super-resfriamento, uma nucleação e crescimento de cristais de gelo em diferentes partes do produto, à medida que este é progressivamente congelado. Em células esta condição é caracterizada pela formação de gelo intracelular, ao contrário da outra situação, que provoca a formação de gelo extracelular (CLELAND, 1990).

Durante o congelamento observa-se que a maioria das mudanças ocorrem na fase aquosa do produto devido à conversão da água em gelo, resultando na concentração dos sólidos solúveis. A presença de sólidos dissolvidos em solução provoca um abaixamento no ponto (temperatura) de início de congelamento, de forma que produtos com grandes quantidades de sólidos solúveis mostram uma maior depressão no ponto de congelamento (HELDMAN, 1974). A concentração de sólidos solúveis na fase aquosa aumenta à medida que ocorre a cristalização da água, implicando em um abaixamento do ponto de congelamento. Desta forma, a mudança de fase durante o congelamento de materiais biológicos não ocorre em uma temperatura constante. A taxa de formação de gelo, em relação à temperatura, é alta próxima à temperatura de início de congelamento e reduz-se à medida que a temperatura cai (CLELAND, 1990).

HELDMAN (1974) e MILES et al. (1983) observaram que nem toda a água de produtos biológicos é congelável e várias hipóteses tem sido feitas sobre a questão. A mais aceita diz que a água não congelável está ligada a macromoléculas orgânicas e desta forma não estaria disponível para cristalização durante o congelamento. PHAN (1987) estudou os meios de quantificar a água ligada e a água congelável dos alimentos. Sua análise mostrou que existe entre 0,10 a 0,47 Kg de água por kg de sólidos secos, como água ligada.

Os alimentos usualmente contém água como principal componente e solutos dissolvidos. A água congelável muda para gelo dentro de uma faixa de temperatura, conforme uma contínua depressão no ponto de congelamento da solução líquida, sendo continuamente aumentada a concentração de solutos. Dado que a mudança de fase é acompanhada por uma mudança de temperatura, uma capacidade calorífica efetiva pode ser avaliada através da determinação da taxa de variação da entalpia específica em função da temperatura. A capacidade calorífica efetiva que inclui o calor latente instantâneo é um razoável procedimento para resolver o problema. SCHWARTZBERG (1981), desenvolveu uma equação para calcular a capacidade calorífica efetiva baseada em princípios termodinâmicos. Esse modelo requer o conhecimento de várias propriedades do produto (capacidade calorífica no estado totalmente congelado, quantidade de água congelada e temperatura inicial de congelamento) e outras propriedades relacionadas com a água pura (calor latente de fusão do gelo em pressão atmosférica e ponto de

congelamento da água pura na pressão atmosférica). Algumas propriedades específicas dos alimentos não são conhecidas com requerida precisão, de modo que os modelos simplificados tornam-se convenientes (DELGADO et al., 1990b).

Medidas da relação entre entalpia e temperatura podem ser feitas usando ambos os procedimentos: estado estacionário e não estacionário. Os dados para calor específico são derivados de dados de entalpia. Um procedimento em estado estacionário foi usado por RIEDEL (1977, 1978), no qual pequenas quantidades de calor são adicionados à amostra que é deixada em equilíbrio, sendo medida a variação de temperatura. Neste procedimento de coleta de dados, a magnitude da taxa de transferência de calor sobre a propriedade de calor específico é desconsiderada. Outra metodologia consiste na utilização do calorímetro de varredura diferencial (Differential Scanning Calorimeter ou DSC), que mede a mudança de calor adicionado ou a taxa de liberação de calor, mantendo uma taxa constante de variação de temperatura com o tempo. Para evitar a formação de gradientes de temperatura através da amostra, somente pequena quantidade de material pode ser usada. CLELAND (1990) observa que desta forma, somente a nucleação inicial pode ser detectada e o método não possibilita a determinação de propriedades térmicas de materiais onde a nucleação inicial não é o mecanismo predominante na formação do gelo.

DELGADO et al. (1990a) observam que as medidas de temperatura podem ser facilmente obtidas por Análise Térmica (TA) usando termopares simples. Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica mais aprimorada e pode ser aplicada para melhorar a precisão dos dados, porém tem sido pouco utilizada. A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) tem sido mais recentemente usada nas investigações calorimétricas. Uma revisão sobre técnicas de medida das propriedades termofísicas de alimentos é apresentada nos trabalhos de NESVADBA (1982), KENT et al. (1984) e LOVRIC et al. (1987).

O conhecimento do valor das propriedades termofísicas (entalpia, capacidade calorífica, condutividade térmica, difusividade de massa e temperatura de mudança de fase) é de grande interesse para a modelagem do processo de congelamento e descongelamento. Mas os dados específicos para certos alimentos não estão disponíveis devido à imensa variedade de produtos. Desta forma, valores médios ou dados aproximados são usualmente aceitos para estimar os parâmetros

preliminares do processo. No entanto, assumindo-se que a otimização do processo é um importante fator para melhoria da produtividade e eficiência, precisas medidas de temperatura de mudança de fase e relações entre entalpia, calor específico e temperatura são necessárias. DELGADO et al. (1990b) ressaltam que essas propriedades são dependentes das características de composição do alimento.

A modificação das propriedades termofísicas de materiais biológicos é bastante acentuada na região de mudança de fase, devido à transformação da água em gelo. A Figura II.2.7.1 mostra o comportamento de algumas propriedades em função da temperatura do produto.

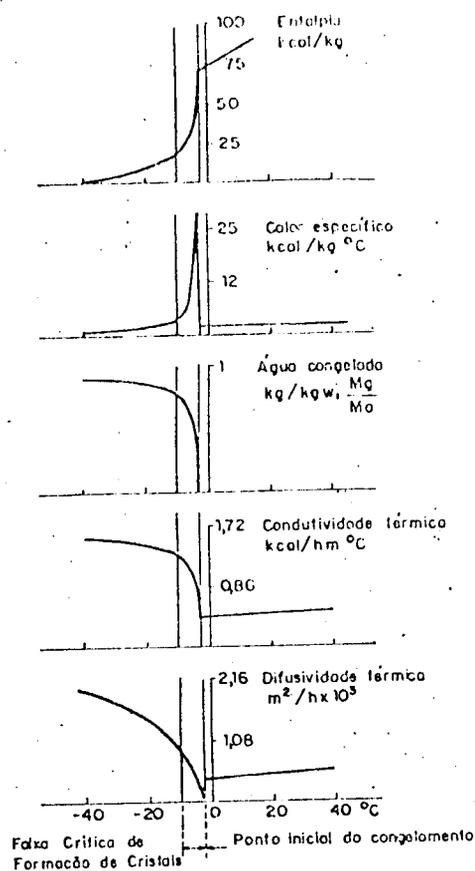


Figura II.2.7.1 - Propriedades termofísicas na região de mudança de fase (JOWITT et al., 1987)

A entalpia representa o conteúdo de energia a uma pressão constante, sendo definido como a soma da energia do sistema mais o produto de sua pressão vezes seu volume. O valor absoluto da energia não é conhecido e desta forma não se conhece a entalpia. Torna-se então necessário trabalhar com diferenças de energia. Esta diferença pode ser medida pela mudança de entalpia entre duas temperaturas. CHEN (1984) modelou o conteúdo de calor em sucos à temperatura ambiente (20°C) e congelado até uma temperatura T(°C) através da soma da mudança de calor latente e calor sensível, conforme modelo proposto por RIEDEL (1951):

$$\Delta H = LX_i + C_j (20 - T) \quad (I)$$

onde ΔH (kcal/kg) é o conteúdo de calor ou diferença de entalpia, L (Kcal/Kg) representa o calor latente de fusão do gelo e X_i a fração de gelo. Esta pode ser obtida em função da temperatura de congelamento dada pela equação (I) e utilizando a seguinte relação:

$$X_i = 1 - X_0/X \quad (II)$$

onde X_0 representa o conteúdo (°Brix) de substâncias solúveis iniciais no suco e X é o conteúdo residual de sólidos solúveis à uma dada temperatura de congelamento. O calor latente de fusão do gelo em função da temperatura T(°C) é obtido conforme a expressão encontrada por RANDALL (citado por RIEDEL, 1951):

$$L = 79,82 + 0,506 (T) - 0,00187 (T)^2 \quad (III)$$

Na equação (I), C_j (Kcal/Kg°C) representa um calor específico médio dado em função do conteúdo de sólidos solúveis iniciais do suco, para uma faixa de temperatura de 0°C a 20°C:

$$C_j = 1 - 0,57 X_0 \quad (IV)$$

A taxa de mudança do conteúdo de energia (ΔH) por unidade de mudança de temperatura (ΔT) é chamada de capacidade calorífica à pressão constante. Uma vez que a mudança no conteúdo de calor inclui o calor latente, a definição correspondente para a capacidade calorífica específica é denominada calor específico aparente (C_p), como uma distinção feita com a definição usual de calor

específico sem mudança de fase (CHEN, 1984). Assim, o calor específico aparente (Kcal/Kg°C) pode ser calculado em função da equação (I):

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \Delta H / \Delta T \quad (\text{V})$$

Ainda em 1892, SIEBEL (citado por MANNHEIM et al., 1955) encontrou uma correlação simples para determinar C_j em alimentos com alto conteúdo de água. Essa correlação foi melhorada por DICKERSON (1977). Siebel apresentou também uma fórmula para determinar C_p em produtos congelados (C_{p_c}), dada por:

$$C_{p_c} = 0,2 + 0,003 (\% \text{ água por peso}) \quad (\text{VI})$$

RIEDEL (1951) cita que o calor específico da matéria seca insolúvel de frutas e vegetais pode ser quantificado independentemente, com um valor de 0,29 Kcal/Kg°C. Assumindo X_u como a percentagem de matéria insolúvel da fruta, a diferença de entalpia (ΔH) correspondente a uma mudança de temperatura (ΔT) pode ser obtida por:

$$\Delta H = (1 - X_u) \Delta H_i + 0,29 X_u \Delta T \quad (\text{VII})$$

onde ΔH_i (Kcal/Kg) representa a diferença de entalpia do suco dada pela equação (I).

Frutas de mesmo conteúdo de umidade podem apresentar diferenças significativas nos valores de entalpia, devido à concentração de sólidos solúveis no suco e/ou composição da matéria insolúvel, que depende do tipo e das condições de crescimento do fruto (RIEDEL, 1951).

SUCCAR & HAYAKAWA (1990) relatam que a água nos alimentos contém solutos e seu congelamento ocorre dentro de uma faixa de temperatura: inicia em uma temperatura específica e é completada em uma temperatura mais baixa. Fórmulas semiteóricas tem sido propostas para estimar a temperatura de início de congelamento e sua acuracidade fica condicionada a constantes empíricas adaptadas ao tipo de produto. HELDMAN (1974) desenvolveu uma fórmula semiteórica baseada em análise termodinâmica, onde o líquido foi assumido como uma solução binária e a equação de Clausius-Clapeyron foi aplicada. Essa aproximação foi posteriormente refinada por CHEN (1985) que obteve uma

expressão em função do conteúdo de umidade e de constantes empíricas, associadas ao tipo de alimento. SUCCAR & HAYAKAWA (1990) desenvolveram uma metodologia para estimar a temperatura de início de congelamento, utilizando uma aproximação numérica dos valores de entalpia em torno desta temperatura. Os valores de entalpia foram aproximados pela fórmula empírica desenvolvida por SUCCAR & HAYAKAWA (1983):

$$H = C T + H_0 \quad \text{para } T \geq T_{ic}$$

onde C é o calor específico do alimento descongelado; T é a temperatura (°C) e H₀ representa o valor da entalpia a 0°C. Quando a temperatura é menor que a temperatura de início de congelamento (T_{ic}), a entalpia é dada por:

$$H = C_e (T - T_r) + \frac{D}{(n-1)} \left[\frac{1}{(T_{sw} - T)^{n-1}} - \frac{1}{(T_{sw} - T_r)^{n-1}} \right] + H_c$$

Nesta equação, T_r é a temperatura de referência para determinação de entalpia, C_e, D, n e H_c são constantes empíricas. O símbolo T_{sw} representa o ponto de congelamento da água pura (0°C). SUCCAR & HAYAKAWA (1990) observam que a acuracidade dos resultados depende do valor estimado das constantes empíricas para cada produto, sendo o método aplicável para qualquer alimento, desde que dados precisos de entalpia estejam disponíveis.

T_{ic}, conhecida como temperatura crioscópica, não é facilmente identificada na curva de resfriamento dos alimentos devido ao supercongelamento, o qual mesmo que não seja detectado nunca é evitado. A T_{ic} sinaliza o início da cristalização da água no alimento e depende essencialmente da concentração de soluto na solução, ainda que o solvente desta solução não seja o conteúdo total de água do alimento. GUEGOV (1981) derivou uma relação geral para determinar esta temperatura em função da percentagem em peso de sólidos solúveis (X_o) dada por:

$$T_{ic} (\text{°C}) = 0,36 - 0,175 X_o \quad \text{(VIII)}$$

CHANG & TAO (1981) recomendam determinar a temperatura de início de congelamento (T_{ic}) em frutas e vegetais como uma função do conteúdo total de água (X_w - fração em peso) dada por:

$$T_{ic} (\text{°C}) = 14,46 - 49,19 (X_w) + 37,07 (X_w)^2 \quad \text{(IX)}$$

Porém, nos sucos de fruta, a temperatura de início de congelamento poderia ser expressa por:

$$T_{ic} (\text{°C}) = -152,63 + 327,35 xw - 176,49 (xw)^2 \quad (\text{X})$$

Formulações para determinação de calor específico aparente e entalpia de alimentos foram desenvolvidas por SUCCAR & HAYAKAWA (1983), através da modificação da fórmula derivada por SCHWARTZBERG (1977). A expressão para o calor específico aparente C_p (Kcal/Kg°C) foi derivada pelo ajuste dos parâmetros em função de dados experimentais, dentro da faixa de temperatura de congelamento:

$$C_p = C_e + D / (T_{sw} - T)^n \quad (\text{XI})$$

Onde C_e , D e n são constantes empíricas determinadas para cada alimento. T_{sw} representa o ponto de congelamento da água pura (°C).

SUCCAR & HAYAKAWA (1983) citam que o valor de calor específico aparente pode ser obtido a partir dos valores de entalpia relativa H (Kcal/Kg), acima de uma temperatura de referência T_r , através da integração da expressão de calor específico aparente com referência à temperatura:

$$H = C_e (T - T_r) + \frac{D}{(n-1)} \left[\frac{1}{(T_{sw} - T)^{n-1}} - \frac{1}{(T_{sw} - T_r)^{n-1}} \right] + H_c \quad (\text{XII})$$

HELDMAN (1977) observa que a maioria das investigações sobre entalpia durante o congelamento de alimentos selecionam uma temperatura de referência ($T_r = -40^\circ\text{C}$) como base, uma vez que uma quantidade desprezível de água é congelável abaixo desta temperatura para a maioria dos produtos de alimentos. SUCCAR & HAYAKAWA (1983) utilizaram dados publicados sobre entalpia de frutas e vegetais para verificar a acuracidade da equação e observaram que, quando se assumia um valor de H_c diferente de zero, o coeficiente de correlação dos resultados ficava acima de 0,998. As constantes foram determinadas (Tabela II.2.7.1) assumindo uma T_r igual a -40°C e seus valores encontrados através de um procedimento computadorizado para determinação de parâmetros não lineares.

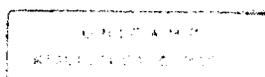


Tabela II.2.7.1- Parâmetros empíricos para predição de entalpia e calor específico aparente de frutas em diferentes conteúdos de umidade (n_w)

| n_w (p/p) | T_{ic} (°C) | C_l (Kcal/Kg°C) | H_c (Kcal/Kg) | D (Kcal°C ⁿ⁻¹ /Kg) | C_e (Kcal/Kg°C) | n |
|----------------|------------------|----------------------|--------------------|------------------------------------|----------------------|-------|
| 0,96 | -0,39 | 0,968 | 7,117 | 30,8 | 0,366 | 1,928 |
| 0,87 | -1,38 | 0,933 | 14,772 | 85,2 | 0,415 | 1,896 |
| 0,75 | -3,19 | 0,863 | 24,366 | 117,1 | 0,465 | 1,750 |
| 0,61 | -6,98 | 0,772 | 38,179 | 165,2 | 0,328 | 1,675 |

Fonte: SUCCAR & HAYAKAWA (1983)

III - MATERIAIS E MÉTODOS

III . 1 - MATÉRIA PRIMA

Conforme a Associação Brasileira da Indústria de Alimentos^{*}, entre as variedades de manga cultivadas no Brasil, as mais adequadas para a exportação são aquelas que apresentam a polpa succulenta e sem fibras, tais como a Haden, Keitt e Tommy Atkins. Quando maduras apresentam externamente as cores amarela, verde e vermelha e a polpa dourada que lhes atribuem as características exóticas de uma fruta tropical.

Devido à grande dificuldade em se obter matéria prima com propriedades físico-químicas homogêneas procurou-se utilizar um maior número de repetições durante os ensaios, uma vez que os estudos preliminares indicaram um grande efeito do estado de maturação das frutas sobre a quantidade de água exsudada após o descongelamento. Deve-se salientar, no entanto, que a variação nas propriedades físico-químicas é comumente observada em frutas de mesmo estágio de maturação, devido a fatores fisiológicos de difícil controle, conforme visto previamente na revisão de literatura.

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas as três variedades de manga: Tommy Atkins, Haden (variedade precoce) e Keitt (variedade tardia), que apresentam diferentes características genotípicas e variam significativamente com respeito à forma, tamanho, cor externa, espessura de pele, gosto e flavor (VAZQUEZ-SALINAS & LAKSHMINARAYANA, 1985). Esses cultivares foram escolhidos por serem largamente produzidos e comercializados no mercado brasileiro, com produção concentrada nos meses de Outubro a Fevereiro. As amostras foram coletadas em mercados da região de Campinas (São Paulo), observando-se o critério de escolha de frutas maduras apresentando boa qualidade, mesmo tamanho e aparência. As amostras foram selecionadas em quantidade suficiente para realizar todo o ensaio experimental sob as mesmas condições fisiológicas (aparente), com o objetivo de minimizar os possíveis efeitos do estado de maturação sobre a retenção de água após o descongelamento.

^{*} Associação Brasileira da Indústria de Alimentos (ABIA), Catálogo Brasileiro das Indústrias de Alimentação, p.94, 1990.

III . 2 - PREPARO DAS AMOSTRAS

Para caracterização da matéria-prima procedeu-se à determinação da gravidade específica real, sólidos solúveis e umidade (%bu), que são medidas de controle comumente utilizadas para acompanhar o grau de maturação, sendo úteis para se identificar alterações na fisiologia da fruta.

Inicialmente determinou-se a densidade aparente do lote de mangas em estudo, utilizando-se um procedimento adotado no Laboratório de Engenharia de Processos da FEA-UNICAMP, que consistiu em: lavar as frutas, secar em papel toalha, pesar e imergir a fruta em um becker de 2 litros contendo um volume conhecido de água destilada. Pela diferença de peso obteve-se o volume deslocado.

As frutas foram lavadas, descascadas e fatiadas na direção longitudinal ao sentido do caroço em fatias de 1 cm de espessura, utilizando um fatiador elétrico (Macta). Procurou-se obter fatias grandes que apresentassem forma regular e homogênea, com o objetivo de manter um padrão de massa e área externa durante o experimento. O resíduo fresco foi utilizado para realizar as análises físico-químicas. Durante esta etapa acompanhou-se os valores de sólidos solúveis em cada fruta, extraindo o suco por prensagem da amostra em um arranjo de algodão e fazendo leitura em um refratômetro (Carl Zeiss), sendo os resultados expressos em graus Brix a 20°C.

A umidade foi determinada utilizando uma metodologia adotada no Laboratório de Engenharia de Processos da FEA - UNICAMP, que consiste em manter as amostras em estufa a 70°C / 48 horas e em seguida deixá-las em estufa a vácuo a 70°C / 48 horas. Foram utilizadas amostras de pesos semelhante (± 10 g), em duplicata, sendo as pesagens feitas em balança eletrônica analítica.

III . 3 - SECAGEM

Para a operação de secagem foi utilizado um secador de bandejas, desenhado e construído pelo Departamento de Engenharia de Alimentos da FEA-UNICAMP, que consiste de um corpo vertical em madeira compensada de dois centímetros de espessura e compartimentos para encaixe de bandejas com aberturas individuais. As bandejas foram confeccionadas em alumínio, tendo 144 cm² de área

e 10 cm de altura, fundo de tela e fios de aço inox adaptados na parte superior, para permitir que as fatias fiquem suspensas na vertical, de forma a receber um fluxo homogêneo de ar quente por toda sua superfície.

A temperatura de secagem foi lida através de um termopar de cobre-constantan, adaptado no centro do corpo do secador e conectado a um indicador de temperatura de tipo T (Cole-Parmer modelo 8536-25). O controle de secagem das amostras foi feito utilizando uma balança eletrônica semi-analítica (marca Marte e modelo AM 5500) posicionada junto ao secador de forma a permitir rápida operação de pesagem das bandejas.

O aquecimento do ar foi feito por um conjunto de resistências elétricas sendo o ajuste de temperatura feito por um variador de tensão (Technipower modelo W5MT3). A vazão de ar utilizada foi de 2,5 m³/s, medida por meio de uma placa de orifício previamente calibrada.

O procedimento de secagem consistiu em tarar as bandejas, deixar as fatias suspensas nos fios previamente identificados, determinar a massa total da bandeja e a percentagem de perda de peso requerida no final da operação de secagem. Para cada bandeja foi pré-determinado o nível de perda de peso em relação à massa inicial. Esta operação foi acompanhada através de pesagens sucessivas em intervalos regulares de tempo.

Ao final da operação de secagem as fatias foram pesadas individualmente, utilizando uma balança eletrônica semi-analítica de precisão 10⁻³g, e embaladas em folha de papel alumínio para facilitar o manuseio durante a operação de congelamento, que foi realizada em seguida ao processo descrito.

Os testes iniciais indicaram que uma secagem em níveis de 50% de redução de peso levaram a pequenas alterações na aparência geral das fatias. Verificou-se posteriormente que secagem em níveis de até 30% de redução de peso não causavam alterações visíveis na estrutura das fatias, não se observando alterações na turgidez e aroma. TOMASICCHIO & ANDREOTTI (1990) citam que durante a secagem de fatias de manga com 0,5 cm de espessura, à temperatura de 80°C e circulação de ar de 200m/min, ocorre uma redução de volume similar à perda de peso das fatias.

Com base nestas observações buscou-se otimizar os efeitos do nível de secagem em relação ao "dripping" do produto descongelado. Optou-se por realizar os experimentos utilizando uma temperatura de secagem de 80°C para manter uma boa taxa de evaporação sem aquecimento excessivo do produto.

III. 4 - CONGELAMENTO

As fatias foram embaladas em folha de papel alumínio de forma a evitar o contato direto com o meio refrigerante, que pode causar secagem ou desidratação osmótica das mesmas. MARIN et al. (1992), no entanto, observa que o congelamento de fatias de manga utilizando túnel com circulação forçada de ar não provoca perda de peso, conforme observado normalmente neste tipo de processamento. Para os experimentos onde se trabalhou com processos de imersão em meio refrigerante líquido, adotou-se ainda, embalar a fatia em um filme laminado (polietileno-alumínio-poliéster), vedando as embalagens por meio de uma seladora elétrica (Lorenzetti). As fatias foram imersas por tempo suficiente para atingir equilíbrio com a temperatura do banho.

Os ensaios foram conduzidos para testar três condições de velocidade de congelamento, onde se buscou comparar efeitos entre congelamento lento e rápido e uma condição intermediária de taxa de congelamento.

Para estudar os efeitos de baixas taxas de congelamento utilizou-se um "freezer" doméstico a uma temperatura de -18°C, onde as fatias foram mantidas por tempo suficiente (18 horas) para atingir o equilíbrio térmico. Taxas intermediárias de velocidade de congelamento foram acompanhadas utilizando-se um banho ultracriostato (Ophtherm) com uma solução de etileno-glicol mantida a -25°C. Altas taxas de velocidade de congelamento foram obtidas através da imersão das fatias em uma solução de etanol (99.5 GL) e gelo seco onde se manteve uma temperatura de equilíbrio de -78°C.

RAMAMURTHY & BONGIRWAR (1979) realizaram estudos sobre o tempo de congelamento de fatias de manga Alphonso de tamanho 20 x 15 x 10 mm e encontraram valores com ordens de grandeza de: 40 segundos para congelamento por imersão em nitrogênio líquido (-196°C); 2 horas para congelamento em placas de contato (-40°C); e 12 horas para congelamento em "freezer" (-20°C). Esses

valores referem-se ao tempo requerido para a fatia de manga alcançar a temperatura de -10°C no centro térmico. Marin et al. (1992) observam que fatias de dimensões $50 \times 25 \times 15$ mm, congeladas em "freezer" à -40°C com circulação forçada de ar, demoram 25 minutos para alcançar -24°C no centro térmico.

III . 5 - DESCONGELAMENTO

MANNAPPERUMA & SINGH (1988) descrevem o descongelamento, sob as condições naturais de umidade e temperatura, como um complicado fenômeno onde se observa, numa fase inicial, a condensação de vapor do ar na superfície do alimento com formação de uma camada de gelo. Essa frente de gelo é aumentada à medida que a temperatura entre a interface do ar e da frente de gelo permanece abaixo do ponto de congelamento da água. Esse processo não é muito influenciado pelas características de transferência de massa do interior do alimento. Em uma etapa subsequente o vapor de água, alcançando a camada superficial, se condensa formando uma camada de água sobre a camada de gelo. A partir daí, ocorre um gradual derretimento desta camada acompanhado ainda de condensação do vapor. Dependendo das condições do meio de descongelamento, poderá haver evaporação desta água e conseqüente redução da umidade do produto, à medida que ocorra migração de água de seu interior.

Durante o descongelamento comercial dos alimentos em altas temperaturas ocorrem perdas de suco por "dripping" e evaporação, e pode-se observar também o desenvolvimento de microorganismos quando se trabalha com um longo tempo de exposição do produto. DUVIEN (1983) observa que o uso de baixas temperaturas e alta umidade relativa do ar é geralmente recomendado para controlar esses fatores durante o descongelamento.

MÜFTÜGİL & YIGIT (1986) notam que para um mesmo diferencial de temperatura, o descongelamento é mais lento que o congelamento. Uma importante consequência disto é que durante o descongelamento, o produto permanece em uma temperatura próxima à temperatura de derretimento por um tempo maior. Durante o descongelamento o material não necessariamente retorna ao volume original. As frutas sofrem uma considerável redução de volume após o descongelamento, com alterações na capacidade de retenção de água pelos componentes celulares.

Durante os ensaios experimentais de descongelamento procurou-se adaptar uma metodologia que permitisse quantificar o "dripping" como critério de avaliação da qualidade das fatias congeladas, uma vez que durante o descongelamento ocorre exsudação de suco celular e conseqüente arraste de sólidos solúveis com sensíveis alterações na textura das fatias de manga (TOMASICCHIO & ANDREOTTI, 1990).

Como durante o descongelamento ocorre um processo de transferência de calor e massa, procurou-se adotar certos critérios para padronizar o ensaio e reduzir os erros experimentais:

- 1) utilizar fatias de tamanho e forma homogêneas para assegurar uma boa reprodução nos níveis de água exsudada.
- 2) manter constante o binômio tempo-temperatura durante a etapa de descongelamento. MÜFTÜGIL & YIGIT (1986) encontraram que a perda de peso em morangos descongelados é afetada pela temperatura de descongelamento, sendo maior a temperaturas mais altas. A velocidade do ar também exerce influência sobre processo de descongelamento à temperatura ambiente, notadamente sobre o tempo de descongelamento.
- 3) usar fatias de grandes dimensões de forma a se ter uma quantidade de água exsudada em proporções que permitam uma quantificação mais precisa.
- 4) manter as fatias em posição fixa e de forma que permita fácil escoamento da água exsudada. Esta condição possibilita fazer o controle da perda de peso da fatia e dos níveis de água exsudada.
- 5) utilizar sistemas fechados para evitar perda de água por evaporação durante a etapa de descongelamento.

O descongelamento foi feito em dessecadores de fibra plástica, leves, que permitiram melhor manuseio durante as pesagens. Sua tampa é composta por válvulas que possibilitam vedar o sistema por meio de vácuo. Procurou-se padronizar os ensaios trabalhando com um nível de vácuo de 600 mmHg obtido através de uma bomba Emerson modelo SASSNXGTC-4143.

Na sustentação das fatias foram usadas armações de acrílico de formato retangular, onde se adaptaram fios de aço inox que permitiram manter a fatia suspensa em posição fixa.

A metodologia consistiu em tarar o suporte e o dessecador, retirar o papel alumínio da fatia e colocá-la rapidamente no suporte. Vedar o sistema utilizando uma bomba de vácuo.

Os dessecadores foram mantidos à temperatura ambiente por um período de quatro horas, quando então procedeu-se a pesagem da água exsudada no dessecador e da fatia descongelada, previamente enxuta em papel toalha.

Para determinação da perda de peso em amostras de morango congeladas, MÜFTÜGİL & YIGIT (1986) utilizaram um procedimento que consistiu em pesar as amostras após remoção do "freezer" e repesá-las quando a temperatura do centro geométrico alcançava -6°C , sendo que as amostras foram previamente enxutas em papel toalha antes da pesagem final. Os morangos congelados em temperaturas de -30°C mostraram perda de peso da ordem de 7%, 4% e 12% durante o descongelamento à temperatura ambiente, em refrigeração e em banho à 60°C , respectivamente.

A metodologia utilizada neste trabalho foi modificada de forma a se ter um acompanhamento da perda de peso medida em relação à massa do produto antes do congelamento. Este procedimento permitiu controlar os efeitos da condensação de vapor de água na superfície das fatias, observado nos ensaios preliminares, durante as pesagens das fatias congeladas.

As medidas de perda de peso foram feitas utilizando uma balança eletrônica semi-analítica (Marte A200) de precisão 10^{-3}g e os valores foram expressos em percentagem de perda de peso conforme a expressão:

$$dp(\%) = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100$$

onde:

P_i - peso da fatia antes do congelamento (g);

P_f - peso da fatia após o descongelamento (g);

A quantidade de água exsudada ("dripping") foi obtida pelo controle de peso dos dessecadores, antes e após o descongelamento, utilizando uma balança eletrônica semi-analítica (Marte AM5500) de precisão 10^{-3}g . Esta operação teve

por objetivo manter uma correlação entre a perda de peso e os níveis de água exsudada, para identificar desvios de medida pelo efeito da massa de água aderida no papel toalha. Os resultados foram expressos em porcentagem de "dripping", dado em gramas de água exsudada por 100 gramas da amostra.

MARIN et al. (1992) obtiveram as medidas de perda por "dripping" utilizando uma metodologia que consistiu em deixar as fatias congeladas, previamente pesadas, em um funil colocado dentro de um tubo de ensaio graduado, durante um período de 3 horas à temperatura ambiente (20°C), sendo os resultados expressos em volume de água exsudada por 100 gramas da amostra.

III . 6 - DETERMINAÇÃO DE ENTALPIA DA MANGA

A metodologia para determinação de entalpia usada neste trabalho se baseia no princípio do calorímetro de mistura (estado estacionário), que é de fácil construção. Um procedimento modelo foi desenvolvido no trabalho de HENSE (1990).

Os experimentos foram realizados utilizando um banho ultra-criostato (Opherm), um indicador de temperatura cobre-constantan (Cole-Parmer Instrument Company), uma balança semi-analítica (AM-5500 Maste-Automarte), um agitador rotativo (Allentown PA-18103, Fermentation Design Inc.), e um sensor hipodérmico de cobre-constantan.

Amostras pesando aproximadamente 10g foram cuidadosamente embaladas em papel alumínio e mergulhadas em um banho de etileno glicol por um período suficiente (4 horas) para atingir equilíbrio com a temperatura desejada. Posteriormente, uma amostra foi rapidamente colocada em um calorímetro contendo 120g de água destilada com temperatura conhecida, e agitada (200 rpm) até atingir uma condição de equilíbrio de temperatura. Este equilíbrio ocorre em um intervalo de 10 a 15 minutos de agitação.

A variação total de entalpia da manga para cada temperatura foi obtida através do balanço de energia do sistema no estado estacionário. Esses valores foram então corrigidos para um estado de referência, em temperatura de início de congelamento.

Para corrigir as perdas de calor do sistema durante os experimentos procedeu-se a uma calibração do calorímetro, conforme metodologia adotada por HENSE (1990). A curva de calibração foi construída utilizando uma substância padrão (gelo potável a uma temperatura de 0°C). Os dados foram obtidos dentro de uma faixa de temperatura de 0°C a 25°C e são representados pela seguinte equação:

$$Q_c = 1,826E-3 + 9,96E-3 (\Delta T)$$

onde Q_c (Kcal/Kg) é a constante de calibração do calorímetro, expressa em função da variação total de temperatura (ΔT) do sistema.

III . 7 - DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE INÍCIO DE CONGELAMENTO (T_{ic})

Para determinação desta propriedade física, optou-se por realizar os ensaios utilizando o suco da manga, que permitiu acompanhar a curva de abaixamento crioscópico com maior sensibilidade, além de possibilitar o estudo dentro de uma larga faixa de conteúdo de sólidos solúveis, utilizando condições mais homogêneas.

Na obtenção das amostras, o suco foi extraído por prensagem das fatias em uma malha fina (toalha de pano) e posteriormente concentrado a vácuo, em temperatura de 60°C, utilizando um evaporador rotatório (Buchler Instruments) adaptado em um banho de aquecimento (Thermo-Lift). As amostras foram então padronizadas, utilizando suco de manga de concentração mais diluída. A concentração de sólidos solúveis (°Brix) foi determinada através de um refratômetro (Carl Zeiss-ABBE).

Para determinação da temperatura de início de congelamento utilizou-se a metodologia do registro gráfico da temperatura durante o período de congelamento. Para isto foram usados um banho ultra criostato (Opherm) com circulação forçada, e um indicador-registrador de temperatura multi-canais-DigistriplIII (Kaye Instruments). O procedimento consistiu em adaptar um termopar de cobre- constantan em um tubo de ensaio de 0,8cm de diâmetro contendo a amostra e inserí-lo em um becker de 80ml contendo a mesma amostra. Este sistema

foi mergulhado em um banho à -10°C e mantido sob constante agitação, fazendo leitura de temperatura em curtos intervalos de tempo.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV. 1 - EFEITO DO TRATAMENTO DE PRÉ-SECAGEM SOBRE A QUALIDADE DAS FATIAS DE MANGA

O tratamento térmico dado às fatias de manga durante a operação de pré-secagem provoca uma pequena redução no conteúdo de umidade. Pode-se verificar que a secagem em níveis de até 30% de perda de peso promove uma redução menor que 10%(bu) no conteúdo de umidade conforme determinado pelo balanço de massa. As observações subjetivas realizadas durante os experimentos não identificaram alterações na aparência geral das fatias desidratadas, dentro desses níveis de umidade. BOLIN & HUXSOLL (1993) relatam que a desidratação de pedaços de pera em 50% de perda de peso provoca uma redução de volume de aproximadamente 40%, com mínimo efeito sobre a aparência do produto.

Tendo em vista a utilização do tratamento de pré-secagem para melhorar a qualidade das fatias de manga congeladas, procurou-se acompanhar a variação de temperatura no plano central da fatia, durante o processo de secagem. Os valores, obtidos por um termopar de cobre constantan, estão representados na Figura IV.1. Trabalhou-se com fatias de manga Keitt de 1cm de espessura, desidratadas sob temperatura de ar de 83°C e velocidade de 2,5m/s. Nessas condições as fatias perdem 30% de seu peso em 70 minutos de secagem. A temperatura da polpa alcança níveis pouco superiores a 50°C e como a secagem não causa expressivo aumento de temperatura no interior da fatia, as propriedades organolépticas da fruta seriam mais preservadas. Não foram observadas alterações de cor na superfície do produto após o tratamento térmico, podendo isto ser atribuído à pequena atividade de enzimas responsáveis pela escurecimento.

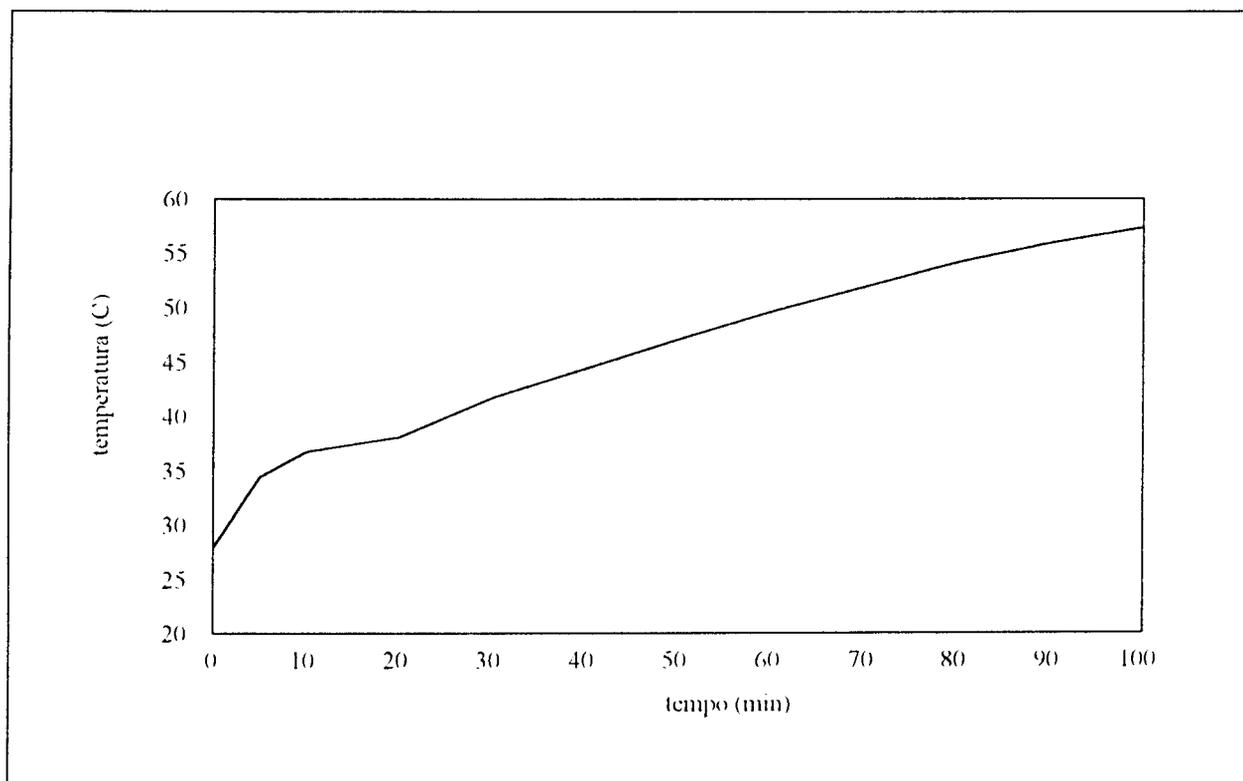


Figura IV.1 - Perfil de temperatura em fatias (1cm) de manga Keitt (Brix 15,5).
Secagem com ar a 2,5m/s e temperatura de 83°C.

Durante a pré-secagem, ocorre um aumento da concentração dos componentes químicos. Os estudos de TOMASICCHIO & ANDREOTTI (1990) mostraram que a velocidade de secagem, determinada pela variação da perda de peso das fatias com o tempo, não é a mesma entre variedades provenientes de diferentes regiões, provavelmente influenciada pelas características de composição físico-químicas notadamente variadas. Ensaio com fatias de manga das variedades Keitt e Tommy Atkins desidratadas a temperatura de 55°C, com velocidade do ar de 2,5m/s, mostram diferenças no tempo de secagem conforme pode ser acompanhado na Figura IV.2.

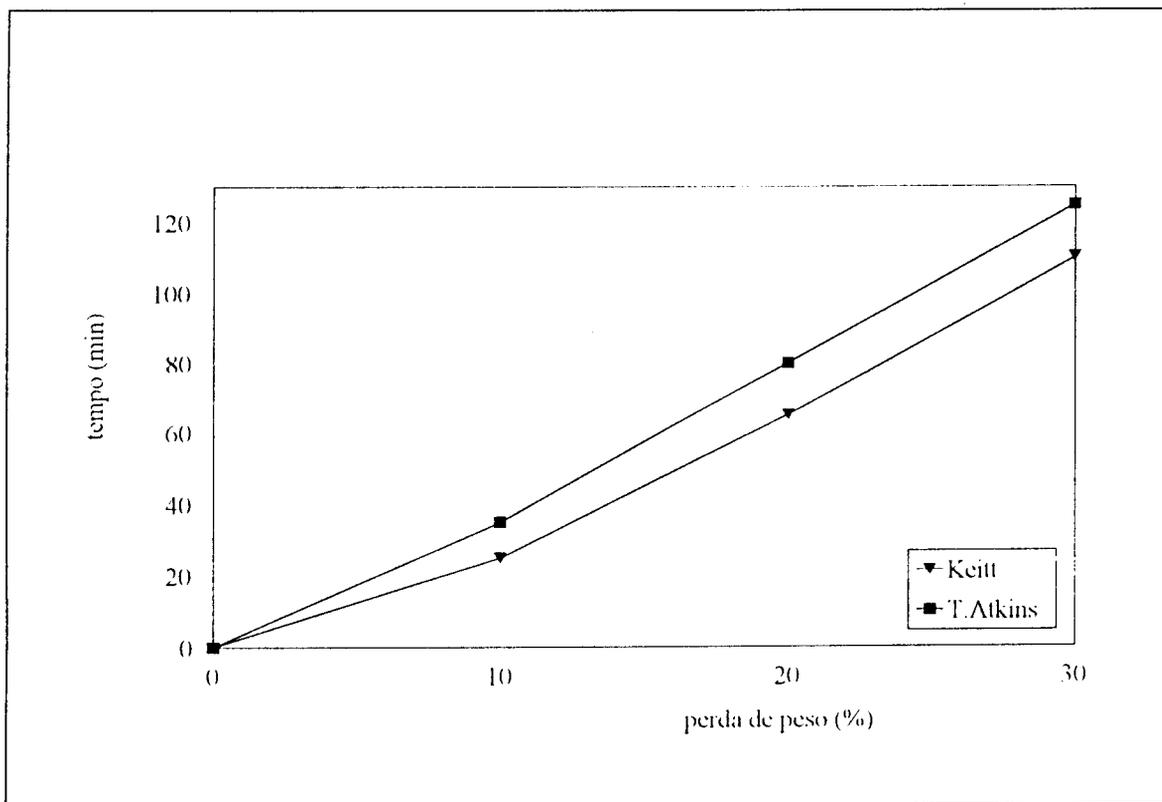


Figura IV.2 - Tempo de secagem de fatias de manga Keitt e T. Atkins sob temperatura de 55°C, para diversos níveis de perda de peso.

IV. 2 - EFEITO DO CONGELAMENTO SOBRE A QUALIDADE DE FATIAS DE MANGA "IN NATURA"

A apreciação da qualidade de produtos congelados implica notadamente no exame das características organolépticas tais como: aparência geral, cor, odor, sabor e textura. Um fator importante que deve ser considerado é a avaliação da firmeza após o descongelamento. O amolecimento resultante do tratamento de congelamento e descongelamento é geralmente acompanhado de uma liberação de exsudado. No caso das frutas, as alterações da firmeza estão associadas com modificações na estrutura celular (resistência mecânica no gel da parede, coesão das células, espaços intercelulares e composição química). A avaliação desta perda de turgescência por exsudação é um importante critério de qualidade (PHAN & MIMAULT, 1980).

Tabela IV.2.1 - Influência da matéria prima sobre a Perda de Peso das fatias.

| manga | umid. (%bu) | ρ (g/cm ³) | amostra | massa (g) | brix (°B) | perda de peso (%) |
|-------|-------------|-----------------------------|---------|-----------|-----------|-------------------|
| 1 | 81,00 | 1,004 | a | 36,290 | 17,1 | 17,71 |
| | | | b | 39,401 | 15,8 | 23,81 |
| 2 | 82,39 | 1,023 | a | 38,200 | 13,0 | 12,77 |
| | | | b | 40,340 | 13,9 | 15,99 |
| 3 | 83,07 | 1,000 | a | 38,818 | 12,3 | 06,83 |
| | | | b | 38,567 | 14,7 | 26,28 |
| 4 | 80,80 | 1,000 | a | 36,832 | 11,2 | 23,42 |
| | | | b | 37,621 | 13,5 | 03,81 |
| 5 | 85,60 | 1,003 | a | 39,255 | 11,5 | 30,83 |
| | | | b | 37,020 | 12,9 | 29,53 |
| 6 | 83,76 | 1,011 | a | 39,354 | 13,5 | 20,68 |
| | | | b | 39,045 | 15,1 | 21,93 |
| 7 | 82,98 | 1,000 | a | 39,843 | 12,3 | 12,77 |
| | | | b | 40,077 | 14,0 | 18,63 |
| 8 | 83,82 | 1,012 | a | 39,630 | 15,0 | 06,10 |
| | | | b | 39,787 | 13,9 | 18,37 |
| 9 | 83,00 | 1,000 | a | 42,000 | 12,0 | 17,25 |
| | | | b | 39,853 | 13,0 | 26,42 |
| 10 | 80,45 | 1,027 | a | 41,772 | 16,0 | 21,16 |
| | | | b | 42,415 | 15,5 | 16,33 |
| 11 | 82,81 | 1,014 | a | 38,517 | 16,3 | 27,18 |
| | | | b | 39,845 | 14,9 | 24,05 |
| 12 | 83,74 | 1,000 | a | 44,644 | 15,0 | 18,19 |
| | | | b | 42,985 | 12,7 | 14,40 |
| 13 | 82,32 | 1,021 | a | 42,801 | 10,5 | 13,28 |
| | | | b | 41,705 | 11,1 | 04,67 |
| 14 | 82,51 | 1,009 | a | 39,851 | 15,3 | 23,03 |
| | | | b | 42,962 | 14,1 | 17,37 |
| 15 | 83,87 | 1,023 | a | 40,281 | 13,5 | 16,73 |
| | | | b | 41,199 | 13,7 | 16,03 |
| 16 | 84,56 | 1,011 | a | 40,064 | 14,6 | 27,70 |
| | | | b | 40,116 | 14,0 | 19,45 |

a , b - amostras de faces opostas da fruta (manga T. Atkins congelada a -18°C)

Ensaio preliminares, feitos com fatias de manga da variedade Tommy Atkins congeladas a -18°C , mostraram que a perda de peso por exsudação pode atingir valores da ordem de 30% em relação à massa inicial das fatias, com efeitos danosos sobre a textura, identificados por observações subjetivas de amolecimento do produto descongelado. Verificou-se que existe grande variação nos valores de Perda de Peso após o descongelamento das fatias de manga. A dispersão desses valores é bastante acentuada até mesmo entre fatias cortadas de uma mesma fruta, conforme se observa nos dados da tabela IV.2.1.

Pela revisão da literatura observa-se que existe um variado grau de fatores que influenciam a estrutura biológica e a composição fisico-química da manga durante a época da colheita. Seu comportamento fisiológico, durante a maturação, mostra que se podem encontrar variações nas condições fisico-químicas da fruta, não havendo um padrão de comportamento em frutas procedentes de uma mesma safra e de mesmo ponto de colheita. Uma análise do conteúdo de sólidos solúveis identificou uma variação na medida de $^{\circ}\text{Brix}$, em amostras retiradas de faces opostas do fruto.

Outra condição adversa diz respeito aos critérios de avaliação do estágio de maturação da fruta, que dependem tanto de avaliações das características externas como de sua composição fisico-química. Esse complexo conjunto de fatores associado ao fato de que os ensaios foram realizados com um grande grupo amostral, apresentando diferenciadas características de composição, conforme identificado pela análise de sólidos solúveis, mostra que as condições heterogêneas da matéria prima tiveram forte influência sobre as medidas de água exsudada, justificando a grande dispersão nos resultados experimentais. PHAN & MIMAULT (1980) observam que o estágio de maturação exerce influência sobre o grau de exsudação de maçãs congeladas, salientando a importância deste fator sobre as propriedades de textura e consistência do produto descongelado.

IV. 3 - EFEITO DA PRÉ-SECAGEM SOBRE O "DRIPPING" DE FATIAS DE MANGA

O congelamento geralmente provoca o rompimento das células causando um amaciamento do tecido após o descongelamento. A remoção de umidade, durante um pré-tratamento de desidratação, provoca a compactação das

células e a concentração de conteúdo celular. Tais fatores poderiam ser correlacionados com um aumento de tensão entre as células, tornando-as mais resistentes aos efeitos do rompimento de estruturas. Poderiam também provocar uma redução na tendência da água migrar para fora da célula, reduzindo os efeitos de formação de cristais de gelo durante o congelamento (BOLIN & HUXSOLL, 1993).

TOMASICCHIO & ANDREOTTI (1990) relatam que as fatias de manga desidratadas até níveis de 50% de redução de peso apresentam muito baixo conteúdo de água exsudada durante o descongelamento, não se identificando alterações apreciáveis na composição química durante esta etapa, observando-se apenas uma pequena redução no conteúdo de sacarose.

Os efeitos da pré-secagem sobre a exsudação estão representados nas Tabelas IV.3.1, IV.3.2, e IV.3.3 para fatias de manga das variedades Keitt, Tommy Atkins e Haden respectivamente. Pode-se observar uma redução sensível nos valores de Perda de Peso e "Dripping" para níveis superiores a 20% de água evaporada, em todas as variedades estudadas. A desidratação tem um efeito positivo sobre a textura das fatias descongeladas conforme avaliações subjetivas feitas durante os ensaios experimentais. TOMASICCHIO & ANDREOTTI (1990) encontraram que fatias de manga desidratadas em níveis de 50% de Perda de Peso mostraram melhorias significativas na textura, após o descongelamento, quando comparadas com fatias de frutas frescas que sofreram o mesmo processo de congelamento. BOLIN & HUXSOLL (1993) demonstraram que a desidratação em níveis superiores a 20% de Perda de Peso melhora a textura de pedaços de pêra, havendo um aumento progressivo de firmeza e textura no produto descongelado.

Os dados experimentais permitem verificar que existe uma pequena diferença entre os valores de Perda de Peso e "Dripping". Os valores de Perda de Peso são ligeiramente superiores devido ao efeito de enxugamento das fatias, onde se observou retenção de parte do material exsudado. A diferença entre as medidas é praticamente constante entre todas as amostras.

As Figuras IV.3.1 e IV.3.2 representam os valores médios da Perda de Peso e "Dripping", respectivamente, para as três variedades estudadas. Apesar da grande dispersão dos dados experimentais, os valores médios permitiram verificar uma redução sensível nas propriedades medidas para níveis acima de 20% de água evaporada.

Tabela IV.3.1 - Efeito da secagem sobre o "Dripping" e a Perda de Peso de manga Keitt, secagem a 80°C e congelamento a - 18°C.

| % água evap. | manga | umidade (%bu) | densidade (g/cm ³) | amostra | peso (g) | brix (°B) | perda de peso (%) | "dripping" (%) |
|--------------|-------|---------------|--------------------------------|---------|----------|-----------|-------------------|----------------|
| 0 % | 1 | 82,34 | 1,033 | a | 44,250 | 13,3 | 32,75 | 29,38 |
| | | | | b | 44,676 | 12,9 | 19,68 | 16,34 |
| | 2 | 82,50 | 1,034 | a | 44,890 | 14,2 | 34,30 | 30,30 |
| | | | | b | 44,660 | 14,0 | 37,73 | 34,71 |
| 10% | 3 | 81,20 | 1,040 | a | 41,673 | 14,6 | 08,26 | 4,80 |
| | | | | b | 42,204 | 14,1 | ---- | 0,47 |
| | 4 | 83,51 | 1,032 | a | 40,633 | 14,7 | 10,85 | 7,63 |
| | | | | b | 39,811 | 13,5 | 05,33 | 3,01 |
| | 5 | 79,80 | 1,045 | a | 42,015 | 17,3 | 04,10 | 1,43 |
| | | | | b | 42,127 | 18,9 | 15,39 | 12,11 |
| 22% | 6 | 82,35 | 1,034 | a | 36,980 | 15,0 | 05,05 | 2,43 |
| | | | | b | 34,907 | 14,9 | 04,94 | 2,01 |
| | 7 | 83,55 | 1,016 | a | 34,646 | 11,5 | 02,64 | 0,00 |
| | | | | b | 35,787 | 12,9 | 02,98 | 0,00 |
| | 8 | 81,05 | 1,045 | a | 36,583 | 15,5 | 02,51 | 0,00 |
| | | | | b | 35,437 | ----- | 03,17 | 0,56 |
| 31% | 9 | 82,45 | 1,186 | a | 28,337 | 12,1 | 03,22 | 0,00 |
| | | | | b | 26,982 | 11,8 | 04,24 | 0,00 |
| | 10 | 81,98 | 1,034 | a | 30,800 | 15,3 | 04,35 | 0,65 |
| | | | | b | 30,619 | 15,1 | 05,80 | 1,31 |
| | 11 | 82,00 | 1,042 | a | 30,357 | 15,5 | 05,32 | 2,64 |
| | | | | b | 31,317 | 14,5 | 04,59 | 0,64 |
| | 12 | 82,58 | 1,021 | a | 32,080 | 11,5 | 04,32 | 0,31 |
| | | | | b | 33,740 | 13,0 | 02,90 | 0,00 |

a , b - amostras de faces opostas da fruta

Tabela IV.3.2 - Efeito da secagem sobre o "Dripping" e a Perda de Peso de manga T. Atkins, secagem a 80°C e congelamento a -18°C.

| % água evap. | manga | umidade (%bu) | ρ (g/cm ³) | amostra | peso (g) | brix (°B) | perda de peso (%) | "dripping" (%) |
|--------------|-------|---------------|-----------------------------|---------|----------|-----------|-------------------|----------------|
| 0% | 1 | 83,87 | 1,023 | a | 40,281 | 13,5 | 16,73 | 13,16 |
| | | | | b | 41,199 | 13,7 | 16,03 | 13,35 |
| | 2 | 84,56 | 1,011 | a | 40,064 | 14,6 | 27,70 | 23,21 |
| | | | | b | 40,116 | 14,0 | 19,45 | 15,46 |
| | 3 | 82,51 | 1,009 | a | 39,851 | 15,3 | 23,03 | 19,07 |
| | | | | b | 42,962 | 14,1 | 17,37 | 13,97 |
| 10% | 4 | 82,53 | 1,015 | a | 37,612 | 16,7 | 14,67 | 12,23 |
| | | | | b | 35,963 | 14,4 | 12,32 | 8,90 |
| | 5 | 84,42 | 1,015 | a | 34,964 | 13,0 | 22,44 | 18,59 |
| | | | | b | 34,690 | 12,5 | 22,10 | 17,58 |
| | 6 | 85,41 | 1,009 | a | 34,893 | 11,2 | 23,35 | 19,20 |
| | | | | b | 35,947 | 12,0 | 24,35 | 20,59 |
| 7 | 84,13 | 1,023 | a | 34,202 | 15,5 | 11,93 | 8,19 | |
| | | | b | 34,716 | 15,7 | 19,41 | 16,13 | |
| 20% | 8 | 84,08 | 1,022 | a | 35,806 | 14,9 | 16,55 | 12,01 |
| | | | | b | 33,312 | 15,2 | 08,08 | 5,10 |
| | 9 | 84,57 | 1,014 | a | 30,500 | 13,5 | 09,56 | 6,56 |
| | | | | b | 33,170 | 13,0 | 10,17 | 5,43 |
| | 10 | 85,30 | 1,033 | a | 30,363 | 14,0 | 02,36 | 0,00 |
| | | | | b | 32,145 | 13,2 | 05,65 | 2,18 |
| 30% | 11 | 84,20 | 1,019 | a | 29,074 | 13,1 | 6,10 | 0,69 |
| | | | | b | 28,550 | 13,5 | 07,04 | 2,45 |
| | 12 | 84,52 | 1,010 | a | 26,991 | 12,7 | 05,44 | 0,37 |
| | | | | b | 27,050 | 13,1 | 04,84 | 0,00 |
| | 13 | 81,92 | 1,028 | a | 27,732 | 12,5 | 03,87 | 0,00 |
| | | | | b | 27,675 | 13,0 | 05,56 | 0,00 |
| 14 | 83,42 | 1,010 | a | 31,332 | 14,2 | 04,89 | 0,00 | |
| | | | b | 30,536 | 14,7 | 04,65 | 0,00 | |

a, b - amostras de faces opostas da fruta

Tabela IV.3.3 - Efeito da secagem sobre o "Dripping" e a Perda de Peso de manga Haden, secagem a 80°C e congelamento a -18°C.

| % água evap. | manga | umidade (%bu) | ρ (g/cm ³) | brix medio (°B) | amostra | peso (g) | perda peso (%) | dripping (%) |
|--------------|-------|---------------|-----------------------------|-----------------|---------|----------|----------------|--------------|
| 0% | 1 | 81,98 | 1,018 | 15,3 | a | 37,308 | 5,06 | 4,82 |
| | | | | | b | 33,078 | 3,19 | 2,42 |
| | 2 | 80,41 | 1,033 | 17,5 | a | 36,831 | 4,87 | 3,53 |
| | | | | | b | 39,196 | 3,43 | 2,30 |
| | 3 | 80,74 | 1,015 | 17,5 | a | 38,219 | 2,83 | 1,83 |
| b | | | | | 39,196 | 3,43 | 2,30 | |
| 4 | 81,29 | 1,025 | 17,3 | a | 36,180 | 3,73 | 2,49 | |
| 10% | 5 | 83,12 | 1,030 | 14,0 | a | 34,546 | 3,60 | 3,18 |
| | | | | | b | 35,904 | 4,04 | 3,34 |
| | 6 | 77,48 | 1,025 | 19,5 | a | 37,424 | 1,27 | 0,53 |
| | | | | | b | 36,765 | 1,34 | 0,54 |
| | 7 | 83,72 | 1,019 | 15,5 | a | 32,596 | 2,60 | 1,53 |
| b | | | | | 34,065 | 3,65 | 2,64 | |
| 8 | 77,95 | 1,031 | 19,0 | a | 33,390 | 4,58 | 3,59 | |
| 20 | 9 | 81,69 | 1,032 | 15,0 | a | 30,600 | 1,57 | 0,98 |
| | | | | | b | 30,577 | 1,80 | 0,65 |
| | 10 | 79,71 | 1,032 | 17,0 | a | 29,420 | 2,96 | 1,70 |
| | | | | | b | 28,173 | 3,37 | 2,13 |
| | 11 | 77,94 | 1,020 | 17,0 | a | 30,828 | 1,52 | 0,65 |
| b | | | | | 29,584 | 0,92 | 0,00 | |
| 29 % | 12 | 79,72 | 1,023 | 16,3 | a | 28,870 | 1,02 | 0,00 |
| | | | | | b | 26,252 | 1,09 | 0,38 |
| | 13 | 81,21 | 1,013 | 15,5 | a | 22,747 | 1,46 | 0,00 |
| | | | | | b | 24,223 | 2,07 | 0,00 |
| | 14 | 81,27 | 1,026 | 15,5 | a | 27,553 | 1,44 | 0,00 |
| | | | | | b | 28,251 | 1,03 | 0,00 |
| 15 | 79,31 | 1,029 | 17,0 | a | 25,980 | 1,03 | 0,00 | |
| | | | | b | 28,322 | 0,74 | 0,00 | |

a , b - amostras de faces opostas da fruta

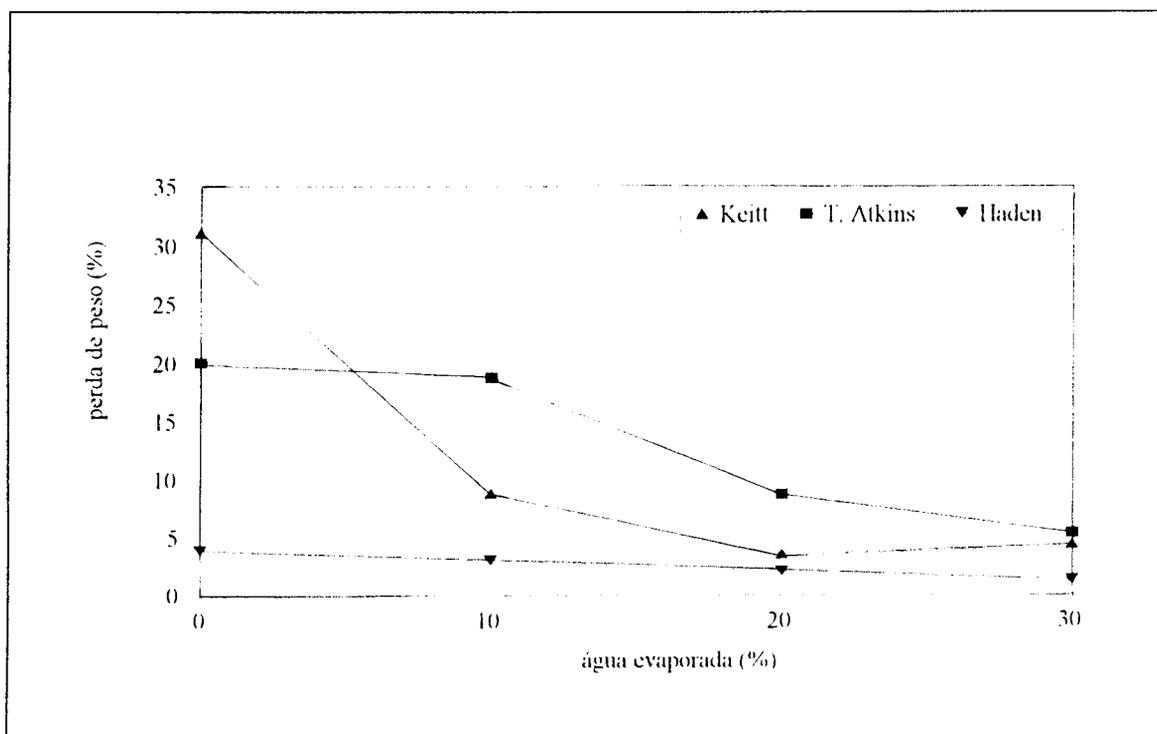


Figura IV. 3. 1.- Efeito da secagem (80°C) sobre a Perda de Peso após descongelamento das fatias de três variedades de manga

Avaliando-se os dados de água exsudada, obtidos durante o descongelamento das fatias de manga, pode-se constatar que existe uma acentuada variação nos resultados em função do cultivar. Mangas do cultivar Haden, por exemplo, demonstraram ser menos sensíveis ao efeito do congelamento-descongelamento e deverão ser escolhidas para processamento, caso não se queira efetuar uma pré-secagem. A diferença entre as variedades torna-se menos pronunciada quando se trabalha em faixa de secagem superior a 20% de água evaporada. TOMASICCHIO & ANDREOTTI (1990) trabalhando com mangas provenientes de três regiões distintas, também obtiveram valores para níveis de água exsudada com ordem de grandeza sensivelmente diferenciados. O produto desidratado para 50% de perda de peso mostrou quantidades mínimas de água exsudada após o descongelamento, sendo relatados valores com ordem de grandeza inferiores a 3%.

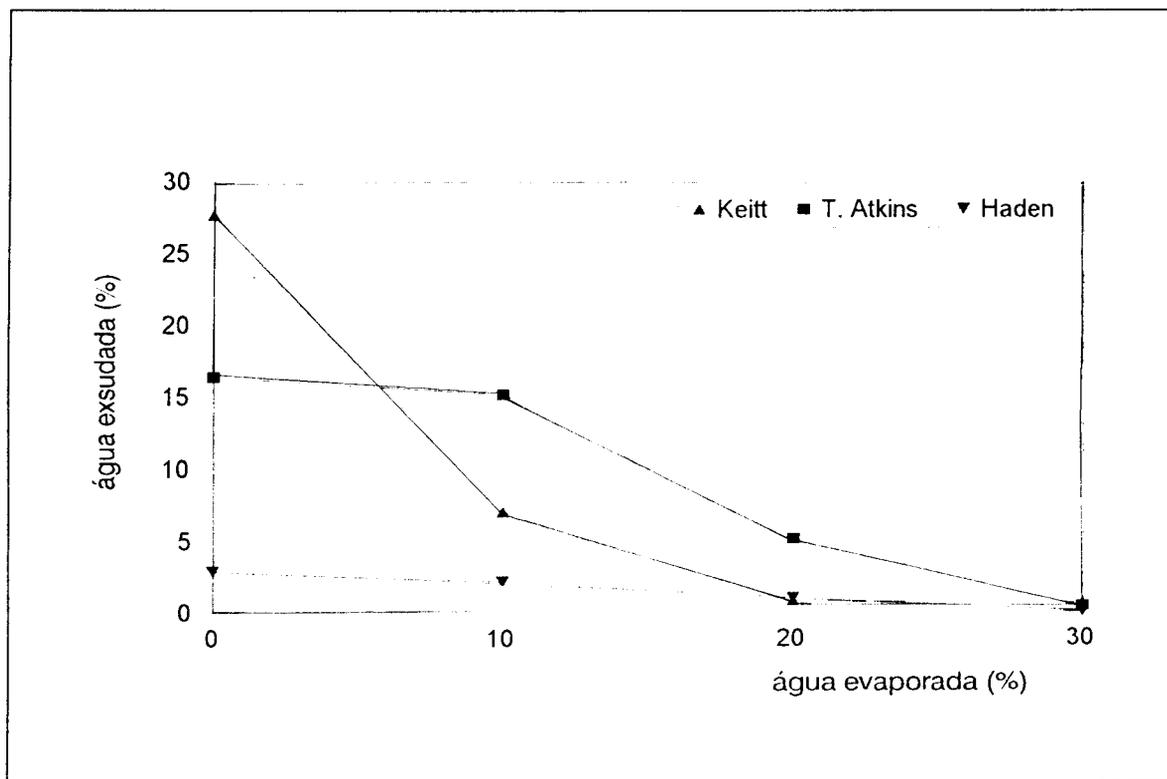


Figura IV. 3. 2. - Efeito da secagem sobre o "Dripping" de três variedades de manga (secagem a 80°C)

Os valores médios de Perda de Peso e "Dripping" acompanhados nos gráficos das Figuras IV.3.1 e IV.3.2, respectivamente, mostram que a manga Keitt foi mais fortemente afetada pelo processo de congelamento que as outras duas variedades. Avaliando-se o resultado de amostras diferentes (Tabelas IV.3.1, IV.3.2, IV.3.3), observa-se que não existe uma correlação entre o conteúdo de umidade inicial e o grau de exsudação, uma vez que todas as variedades estudadas não mostraram diferenças significativas em seu conteúdo de umidade dentro de uma mesma faixa de conteúdo de água (nível de água evaporada). Nota-se também que não há uma correlação direta entre a concentração de sólidos solúveis e o grau de exsudação. Desta forma, pode-se inferir que existe uma notável interferência da estrutura do tecido da fruta sobre a quantidade de água exsudada durante o descongelamento. LACROIX et al. (1985) observaram que amostras de morango de diferentes variedades não apresentam sensíveis variações no teor de umidade, enquanto que a perda de suco é bastante variável entre essas amostras após o descongelamento.

IV. 4 - EFEITO DA TAXA DE CONGELAMENTO SOBRE O "DRIPPING" E A QUALIDADE DAS FATIAS DE MANGA

A taxa de congelamento é reconhecida como um fator crítico no dano ao tecido celular, sendo que as formas convencionais de congelamento lento de frutas e outras estruturas multicelulares são, muitas vezes, prejudiciais à organização das estruturas do tecido. FENNEMA & POWRIE (citado por COOK et. al., 1976) descrevem que melhorias de textura tem sido relatadas para taxas mais rápidas de congelamento, as quais tem sido correlacionadas com a formação de menores cristais de gelo e sua distribuição mais uniforme.

Um estudo do efeito da velocidade de congelamento em manga Alphonso foi desenvolvido por RAMAMURTHY & BONGIRWAR (1979). Fatias de manga de tamanho 20x15x10 mm congeladas sob 3 métodos: congelamento lento em "freezer" à -20°C, congelamento rápido em placas de contato à -40°C, e congelamento ultra-rápido em nitrogênio líquido à -196°C, mostraram melhores propriedades organolépticas com o aumento da taxa de congelamento. Isto foi verificado por uma maior capacidade de reidratação do produto liofilizado, acompanhado de melhoria na textura e alto escore organoléptico, quando comparado com mais baixas taxas de congelamento.

Os estudos aqui feitos com manga Tommy Atkins confirmam o efeito positivo do aumento da taxa de congelamento sobre a qualidade das fatias de manga congeladas, identificado pelas medidas de água exsudada. A Tabela IV.4.1 mostra o efeito do aumento da taxa de congelamento sobre a redução dos valores de "Dripping" e Perda de Peso para diversos níveis de secagem. Mesmo com uma grande dispersão nos dados experimentais, pode-se constatar que existe uma significativa redução nos níveis de água exsudada das fatias após o descongelamento, devido a um aumento na velocidade de congelamento. As curvas da figura IV.4.1 permitem visualizar melhor estes resultados pois representam a média dos valores de "Dripping" em cada nível. As fatias de manga Tommy Atkins que não sofreram um tratamento de pré-secagem, representadas no gráfico da figura IV.4.1 pelo nível de 0% de água evaporada, mostram uma redução média de 20,56% para 5,39% nos valores de água exsudada quando se compara os efeitos do congelamento lento em "freezer" (-18°C) com um congelamento rápido por imersão em um banho a -78°C. MARIN et al. (1992) citam

que fatias de manga congeladas rapidamente em um túnel à -40°C apresentaram perdas por "Dripping" inferiores a 1ml/100g de amostra fresca.

Vários trabalhos tem sido conduzidos com o objetivo de identificar os fatores responsáveis pela alteração da qualidade em função da taxa de congelamento. MORRIS (1987) cita que durante um congelamento lento grandes cristais de gelo são formados mantendo uma matriz não congelada entre esses cristais. Quando a taxa de congelamento é aumentada para $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, o cristal de gelo torna-se muito menor proporcionando uma mistura homogênea com a solução; a $100^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ não se observa formação de cristais de gelo em exames de microscopia eletrônica. Durante o congelamento, com formação de cristais visíveis, tem-se a remoção de parte da água do sistema provocando a concentração da solução não congelada. Normalmente, em temperaturas de estocagem utilizadas na indústria de alimentos, o cristal de gelo estará em equilíbrio com soluções concentradas e desta forma as alterações na natureza dessas soluções (concentração iônica, precipitação de solutos, pH) podem ser um dos fatores causadores de danos por congelamento. MARIN et. al. (1992) observaram um decréscimo na quantidade de proteínas solúveis em fatias de manga congeladas e sugeriram que este fato tenha ocorrido por efeitos de danos mecânicos produzidos pelo crescimento dos cristais de gelo dentro das células e/ou devido a mudanças na tensão iônica do citoplasma, causando ambos um significativo aumento na solubilidade de proteínas ligadas ionicamente à parede celular do tecido fresco. LACROIX et al. (1985) relatam que a ruptura das células e a plasmólise, provocadas pelo congelamento, são responsáveis pelo amolecimento e a perda de suco durante o descongelamento de morangos. A velocidade e a temperatura de congelamento influenciam fortemente no grau de alteração de sua estrutura, havendo uma significativa correlação entre a textura e a quantidade de líquido exsudado após o descongelamento.

O "Dripping" das fatias que sofreram um tratamento de pré-secagem em níveis superiores a 20% de redução de peso, torna-se drasticamente reduzido em todos os níveis de temperatura de congelamento (Tabela IV.4.1), confirmando os fatores positivos da utilização da técnica combinada de pré-secagem e congelamento para redução do material exsudado durante o descongelamento. Seu valor para as diversas taxas de congelamento é praticamente o mesmo indicando que, no caso de pré-secagem a 20% de água evaporada, a velocidade de congelamento torna-se irrelevante.

Tabela IV.4.1 - Efeito da temperatura de congelamento sobre o "Dripping" e a Perda de Peso de fatias de manga Tommy Atkins.

| temperatura | - 18°C | | - 25°C | | - 78°C | | |
|-------------|---------------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|
| | % de água evaporada | perda de peso (%) | "dripping" (%) | perda de peso (%) | "dripping" (%) | perda de peso (%) | "dripping" (%) |
| 0 % | | 14,91 | 12,94 | 21,01 | 15,84 | 4,16 | 2,89 |
| | | 15,58 | 14,07 | 33,53 | 24,65 | 10,88 | 7,61 |
| | | 28,87 | 27,27 | 10,86 | 8,74 | 4,44 | 3,06 |
| | | 29,83 | 27,96 | 10,74 | 9,00 | 8,43 | 6,51 |
| | | ----- | ----- | 16,12 | 13,37 | 5,07 | 3,66 |
| | | ----- | ----- | 7,70 | 6,57 | 10,47 | 8,61 |
| | | ----- | ----- | 11,36 | 9,00 | ----- | ----- |
| | | ----- | ----- | 15,44 | 11,87 | ----- | ----- |
| média | 22,30 | 20,56 | 15,85 | 12,39 | 7,24 | 5,39 | |
| 10 % | | 12,95 | 11,21 | 12,84 | 9,45 | 11,34 | 9,47 |
| | | 9,57 | 7,47 | 12,80 | 10,50 | 10,55 | 7,66 |
| | | ----- | ----- | 11,47 | 9,79 | 2,55 | 0,80 |
| | | ----- | ----- | 8,32 | 7,01 | 2,81 | 1,83 |
| | | ----- | ----- | 7,73 | 5,65 | 3,25 | 2,39 |
| | | ----- | ----- | 9,32 | 6,39 | 4,66 | 3,49 |
| média | 11,26 | 9,34 | 10,41 | 8,13 | 5,86 | 4,27 | |
| 20 % | | 4,03 | 2,37 | 1,58 | 0,29 | 3,53 | 1,21 |
| | | 2,22 | 0,31 | 1,18 | 0,00 | 1,22 | 0,26 |
| | | 2,44 | 0,62 | 2,65 | 0,61 | 2,84 | 1,14 |
| | | 4,60 | 2,38 | 5,67 | 3,74 | 4,79 | 2,55 |
| | | ----- | ----- | ----- | ----- | 4,26 | 2,18 |
| média | 3,32 | 1,42 | 2,77 | 1,16 | 3,33 | 1,47 | |
| 30 % | | 4,95 | 2,03 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| | | 6,07 | 3,16 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| | | 2,46 | 0,00 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| | | 2,56 | 0,00 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| média | 4,01 | 1,29 | ----- | ----- | ----- | ----- | |

----- dados não obtidos no experimento

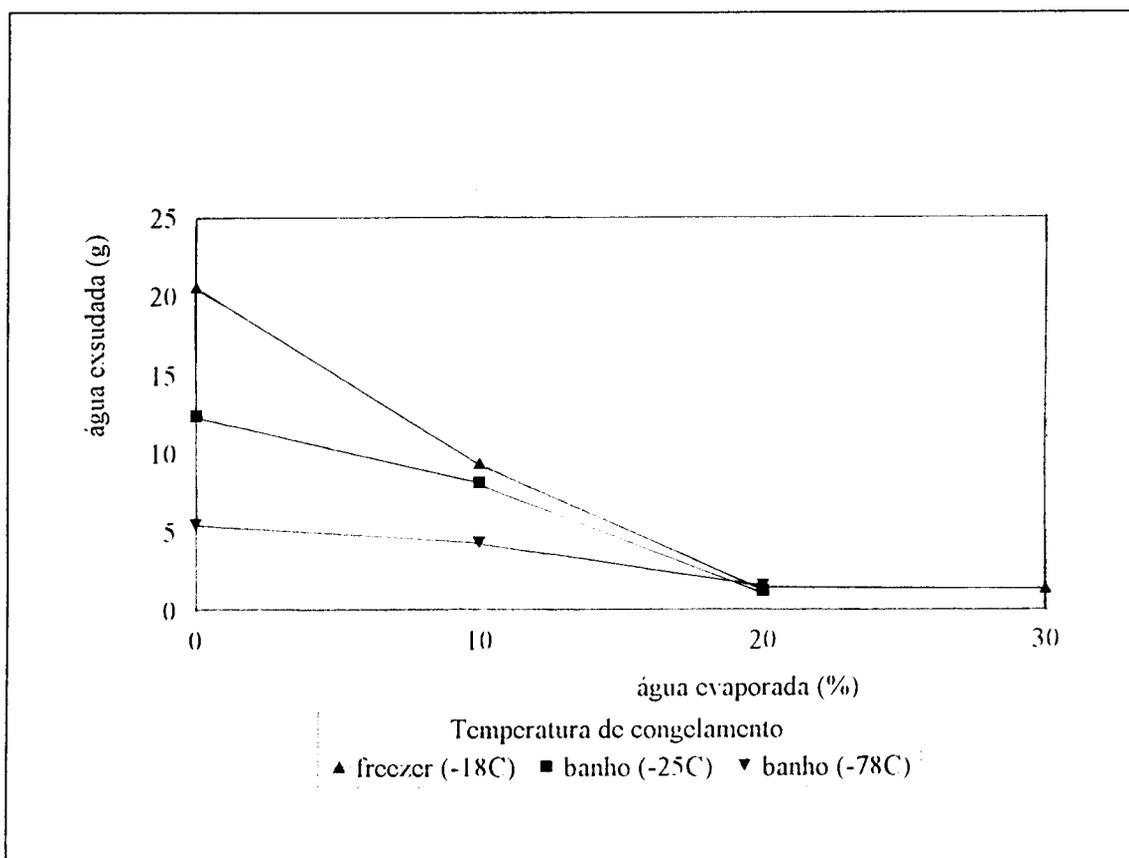


Figura IV. 4. 1. - Efeito da velocidade de congelamento sobre o "Dripping" de fatias de manga, em diferentes níveis de pré-secagem.

IV . 5 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS SOBRE A TEMPERATURA DE INÍCIO DE CONGELAMENTO

Tendo em vista que o processo de secagem promove uma concentração de sólidos solúveis no produto e levando em consideração a grande variação na composição de sólidos solúveis das diferentes variedades de manga, procurou-se acompanhar o seu efeito sobre a temperatura de início de congelamento do suco de manga. Curvas típicas de congelamento são apresentadas na Figura IV.5.1.

Observando as curvas de congelamento do suco de manga nota-se a existência de um subresfriamento que ocorreu em todos os ensaios. A temperatura então se acomodou em um patamar por um período suficiente (aproximadamente 2 minutos) que possibilitou a definição da temperatura de início de congelamento. À

medida que se completava a formação dos cristais de gelo, houve uma tendência de afastamento gradual desse patamar com sinais de decréscimo de temperatura.

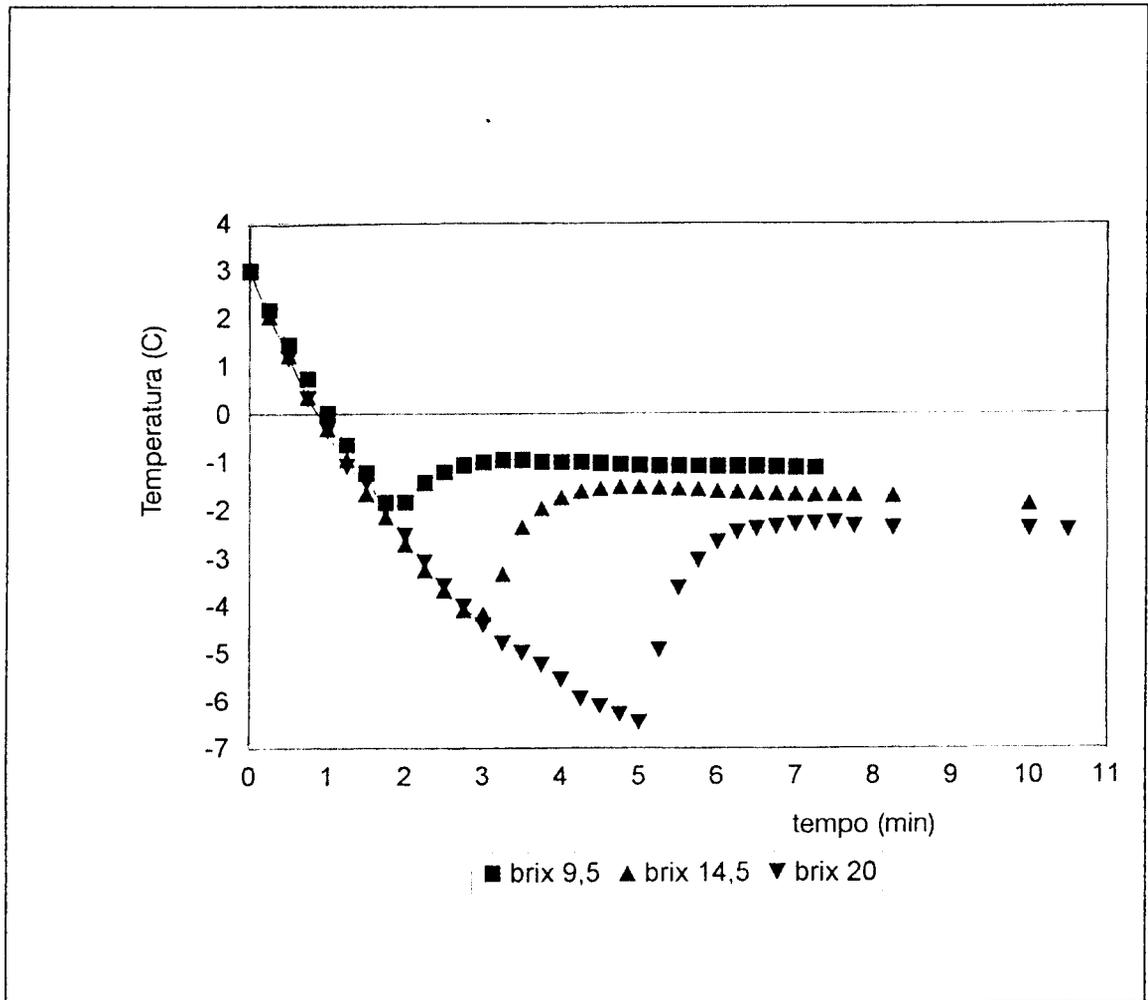


Figura IV. 5. 1. - Curvas de congelamento de suco de manga em diferentes concentrações de sólidos solúveis.

Os valores de Temperatura de início de congelamento (T_{ic}), para uma faixa de concentração de sólidos solúveis de 7 a 28 °Brix, estão representados na Figura IV.5.2 e mostram uma regressão linear dada por:

$$T_{ic} = 0,2287 - 0,1284 X$$

onde T_{ic} ($^{\circ}\text{C}$) é a temperatura de início de congelamento e X é a concentração de sólidos solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$) no suco de manga. O coeficiente de correlação foi de 0,9936.

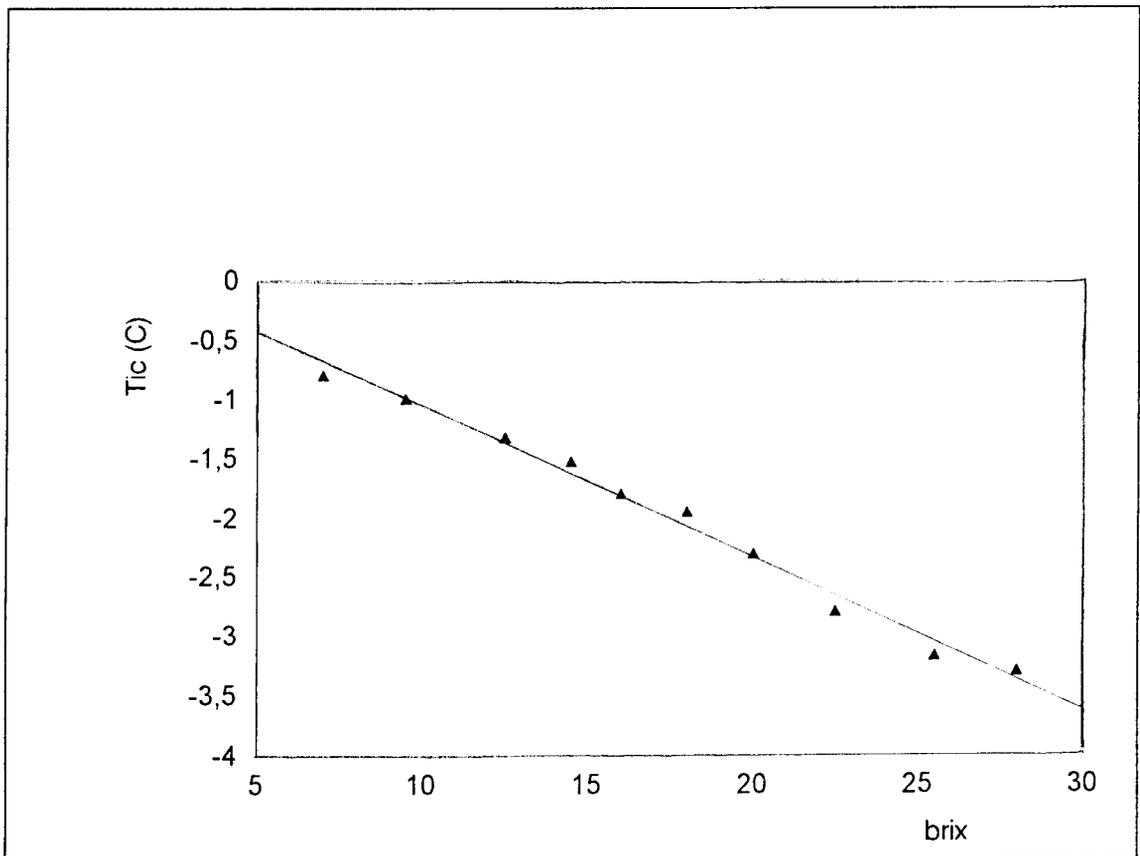


Figura IV. 5. 2 - Efeito da concentração de sólidos solúveis sobre a Temperatura de início de congelamento (T_{ic}).

IV . 6 - EFEITO DO TRATAMENTO DE PRÉ-SECAGEM SOBRE A ENTALPIA DE MANGA

Os valores de Entalpia, obtidos com referência à Temperatura de início de congelamento, para diversos níveis de temperatura do produto congelado, mostraram uma grande dispersão em torno de uma média, sendo que esta indicou um comportamento geral inadmissível quando comparado com as curvas obtidas por SCHWARTZBERG (1981), para produtos alimentícios. Esse resultado reflete novamente, a grande influência do grau de maturação da porção da manga escolhida, agravado pelo fato de se ter uma amostragem com pedaços de menor

massa. Espera-se uma grande variação de Entalpia na região de temperatura do produto congelado entre -1°C e -10°C , quando a maior parte do gelo é formada. Nesta região, uma pequena imprecisão na leitura de temperatura pode produzir um comportamento anômalo. Os resultados experimentais obtidos confirmam isto, pois a dispersão dos valores calculados de Entalpia para temperaturas do produto inferiores a -20°C foram menores.

Com base nesses resultados procurou-se investir um maior número de ensaios para uma só temperatura do produto congelado: -20°C . O resultado de seis determinações repetidas, a três níveis de secagem (natural, 15% e 30% de água evaporada) estão lançados na Tabela IV.6.1. A variedade de manga utilizada foi a Keitt, justamente por ter mostrado uma maior influência da pré-secagem sobre o "Dripping".

Pequenas correções da Entalpia do processo foram obtidas através da curva de calibração do calorímetro. Sua variação na amostra, desde a temperatura inicial (-20°C) até o equilíbrio, foi calculada através do balanço de calor do sistema:

$$\Delta H = (m_a C_{p_a} \Delta T_a) / m_m$$

onde m_a é a massa de água, C_{p_a} representa o calor específico da água no intervalo de variação de temperatura da água (ΔT_a), e m_m a massa da amostra.

A fim de uniformizar os valores de Entalpia, é necessário utilizar uma mesma referência. A referência que facilita a compreensão do processo de congelamento é a do produto não congelado, na Temperatura de início de congelamento (T_{ic}).

Os valores calculados de Variação de Entalpia (ΔH) foram então normalizados, descontando-se o calor sensível entre a Temperatura de equilíbrio e a Temperatura de início de congelamento. Esta foi calculada através da correlação obtida para suco de manga (Figura IV.5.2):

$$\Delta H_{T_{ic}} = \Delta H - C_{p_m} (T_{eq} - T_{ic})$$

onde C_{p_m} representa o Calor Específico da manga. Este valor pode ser estimado, para temperaturas acima da T_{ic} , utilizando a fórmula de DICKERSON (1977):

$$C_{p_m} = 0,4 + 0,006 (\% \text{água por peso})$$

Tab. IV.6.1 - Ensaios de calorimetria de equilíbrio com manga Keitt a -20°C

| % sec. | manga | brix (°B) | umid. (%bu) | peso água (g) | peso amost. (g) | temp. água. (°C) | temp. equil. (°C) | correção calorím. Kcal/kg (10^{-2}) | ΔH Kcal/kg _{manga} | |
|-----------|--------|--------------|----------------|---------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|--|--|-------|
| 0% | 1 * | 13,00 | 78,33 | 120,33 | 16,21 | 26,4 | 17,5 | 9,05 | 66,16 | |
| | | | | 120,50 | 14,36 | 23,9 | 15,6 | 8,45 | 69,73 | |
| | 2 * | 11,00 | 81,13 | 120,26 | 12,21 | 23,8 | 16,3 | 7,65 | 72,76 | |
| | | | | 120,46 | 11,75 | 25,7 | 18,6 | 7,25 | 72,87 | |
| | 3 * | 10,00 | 79,26 | 79,26 | 120,19 | 10,50 | 23,6 | 17,4 | 6,36 | 71,03 |
| | | | | | 120,32 | 11,13 | 25,4 | 18,5 | 7,06 | 74,66 |
| 15 | 1 * | 13,43 | 75,44 | 120,62 | 21,28 | 25,9 | 14,5 | 11,54 | 64,73 | |
| | | | | 120,40 | 17,57 | 21,9 | 12,8 | 9,25 | 62,45 | |
| | 2 * | 11,33 | 78,52 | 120,30 | 12,30 | 23,3 | 16,4 | 7,06 | 67,56 | |
| | | | | 120,46 | 16,45 | 26,7 | 17,2 | 9,64 | 69,66 | |
| | 3 * | 10,33 | 76,46 | 120,30 | 10,73 | 24,8 | 18,7 | 6,26 | 68,45 | |
| | | | | 120,40 | 13,23 | 22,7 | 15,1 | 7,76 | 69,24 | |
| 30 | 1 * | 14,03 | 71,67 | 120,10 | 13,17 | 26,3 | 19,2 | 7,25 | 64,82 | |
| | | | | 120,26 | 11,28 | 25,2 | 19,6 | 5,76 | 59,76 | |
| | 2 * | 11,79 | 75,06 | 120,26 | 14,33 | 25,7 | 17,4 | 8,45 | 69,80 | |
| | | | | 120,79 | 17,15 | 26,0 | 15,8 | 10,34 | 71,94 | |
| | 3 * | 10,80 | 72,79 | 120,12 | 12,21 | 25,2 | 18,3 | 7,06 | 67,95 | |
| | | | | 120,70 | 15,40 | 25,2 | 16,5 | 8,85 | 68,28 | |

* em cada nível de secagem foram feitas duas repetições por fruta

Os resultados estão listados na Tabela IV.6.2 para os três níveis de secagem trabalhados. Os valores calculados de $\Delta H_{T_{ic}}$ para os diferentes ensaios

mostram um certo grau de dispersão, que aumenta com a pré-secagem, mas indicam claramente um decréscimo de Entalpia com o nível de pré-secagem, refletindo uma menor formação de gelo.

Tabela IV.6.2 - Valores de ΔH_{Tic} para manga Keitt, à temperatura de -20°C

| % secagem | manga | brix (°B) | Tic (°C) | C_{pm} (Kcal/Kg°C) | Tequil. (°C) | ΔH (Kcal/kgmanga) | ΔH_{Tic} (Kcal/Kgmanga) |
|--------------|--------|--------------|-------------|-------------------------|-----------------|------------------------------|------------------------------------|
| 0% | 1 * | 13,00 | -1,44 | 0,8699 | 17,5 | 66,156 | 49,680 |
| | | | | | 15,6 | 69,732 | 54,910 |
| | 2 * | 11,00 | -1,18 | 0,8868 | 16,3 | 72,756 | 57,251 |
| | | | | | 18,6 | 72,872 | 55,330 |
| | 3 * | 10,00 | -1,05 | 0,8756 | 17,4 | 71,032 | 54,877 |
| | | | | | 18,5 | 74,662 | 57,544 |
| 15% | 1 * | 13,43 | -1,50 | 0,8526 | 14,5 | 64,733 | 51,090 |
| | | | | | 12,8 | 62,451 | 50,260 |
| | 2 * | 11,33 | -1,23 | 0,8711 | 16,4 | 67,555 | 52,200 |
| | | | | | 17,2 | 69,663 | 53,612 |
| | 3 * | 10,33 | -1,10 | 0,8588 | 18,7 | 68,452 | 51,449 |
| | | | | | 15,1 | 69,241 | 55,330 |
| 30% | 1 * | 14,03 | -1,57 | 0,8300 | 19,2 | 64,818 | 47,577 |
| | | | | | 19,6 | 59,758 | 42,185 |
| | 2 * | 11,79 | -1,29 | 0,8504 | 17,4 | 69,797 | 53,907 |
| | | | | | 15,8 | 71,943 | 57,414 |
| | 3 * | 10,80 | -1,16 | 0,8367 | 18,3 | 67,952 | 51,671 |
| | | | | | 16,5 | 68,276 | 53,501 |

* em cada nível de secagem foram feitas duas repetições por fruta

Para se ter uma indicação da fração de gelo formada, considerou-se as duas componentes de Entalpia de congelamento:

$$\Delta H_{Tic} = \Delta H_{sensível} + \Delta H_{latente}$$

sendo o calor sensível calculado pela equação:

$$\Delta H_{\text{sens.}} = C_{p_c} (T_{ic} - (-20^\circ\text{C}))$$

onde C_{p_c} (Kcal/Kg°C) é o Calor Específico do produto na faixa de temperatura de congelamento. Este valor pode ser aproximado pela fórmula de SIEBEL:

$$C_{p_c} = 0,2 + 0,003 (\% \text{água})$$

o qual assume que toda a água está congelada e produzirá valores mais baixos de Calor Específico do que a média entre T_{ic} e -20°C . Conseqüentemente, os valores de massa de gelo calculados por essa fórmula poderão ser ligeiramente superiores aos reais.

O valor de $\Delta H_{\text{latente}}$ corresponde à energia necessária para congelar a água presente, como gelo, na manga a -20°C . Uma vez que o calor latente da água a 0°C é 79,2 Kcal/Kg, tem-se que a Fração de Gelo (massa de gelo em relação à massa de manga) presente a -20°C pode ser calculada por:

$$n_g = \Delta H_{\text{latente}} / 79,2$$

Os resultados estão apresentados na Tabela IV.6.3. Os valores médios de Fração de Gelo para cada nível de secagem são:

| pré-secagem (%) | fração de gelo (Kg/Kg _{manga}) |
|-----------------|--|
| 0 | 0,60 |
| 15 | 0,56 |
| 30 | 0,54 |

Esses resultados confirmam a menor quantidade de gelo formada com a pré-secagem. A princípio pode parecer uma variação muito pequena para explicar os resultados expressivos de redução nos níveis de água exsudada, obtidos na prática. Entretanto, a variação da massa de gelo entre um produto natural e o que sofreu uma pré-secagem de 30% é da ordem de 10%, valor que equivale ao aumento de volume do gelo em relação ao volume de água, principal fator

responsável pela ruptura das células durante o congelamento. Essa pequena diferença também explica a dificuldade encontrada na resolução de curvas de entalpia de congelamento a que o presente trabalho propunha levantar.

Tabela IV.6.3 - Fração de Gelo (n_g) formado a -20°C para manga Keitt em diversos níveis de secagem

| % secagem | manga | T_{ic} ($^\circ\text{C}$) | C_{pC} (Kcal/Kg $^\circ\text{C}$) | $\Delta H_{sens.}$ (Kcal/Kg*) | ΔH_{Tic} (Kcal/Kg*) | $\Delta H_{latente}$ (Kcal/Kg*) | n_g (Kg/Kg*) |
|--------------|---------|----------------------------------|---|----------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|-------------------|
| 0% | 1 | -1,44 | 0,435 | 8,07 | 54,91 | 46,84 | 0,59 |
| | 2 ** | -1,18 | 0,443 | 8,33 | 57,25 | 48,92 | 0,62 |
| | | | | | 55,33 | 47,00 | 0,59 |
| | 3 ** | -1,05 | 0,438 | 8,30 | 54,88 | 46,58 | 0,59 |
| | | | | | 57,54 | 49,24 | 0,62 |
| | 15% | 1 ** | -1,50 | 0,426 | 7,88 | 51,09 | 43,21 |
| 50,26 | | | | | | 42,38 | 0,54 |
| 2 ** | | -1,23 | 0,436 | 8,19 | 52,20 | 44,01 | 0,56 |
| | | | | | 53,61 | 43,42 | 0,55 |
| 3 ** | | -1,10 | 0,429 | 8,11 | 51,45 | 43,34 | 0,55 |
| | | | | | 55,33 | 47,22 | 0,60 |
| 30% | 1 ** | -1,57 | 0,415 | 7,65 | 47,58 | 39,93 | 0,50 |
| | | | | | 42,19 | 34,54 | 0,44 |
| | 2 ** | -1,29 | 0,425 | 7,95 | 53,91 | 45,96 | 0,58 |
| | | | | | 57,41 | 49,46 | 0,62 |
| | 3 ** | -1,16 | 0,418 | 7,88 | 51,67 | 43,79 | 0,55 |
| | | | | | 53,50 | 45,62 | 0,58 |

* referente à massa da manga

** em cada nível de secagem foram feitas duas repetições por fruta

Uma estimativa da massa de gelo formada pode ser feita usando uma fórmula desenvolvida por SCHWARTZBERG (1981), baseada em seu modelo de água ligada aos sólidos:

$$n_{gw} = (X_w - b N_s) [(T_{ic} - T)/(0^\circ\text{C} - T)]$$

onde n_{gw} é a fração de gelo (Kg/Kg) em relação à percentagem de água original do produto (X_w); N_s é a fração de sólidos e b a massa de água retida por massa de sólidos secos.

DUCKWORTH (1971) encontrou que, em vegetais o valor de b varia de 0,18 a 0,25. Utilizando o valor $b=0,18$ e a Temperaturas de início de congelamento obtida para o suco de manga, calcularam-se os valores de n_{gw} . Esses valores foram corrigidos para serem representados em função da fração de gelo no produto. A média dos valores calculados para cada nível de secagem estão lançados na Tabela IV.6.4.

Tabela IV.6.4 - Comparação entre os valores de n_g experimentais e estimados para três níveis de umidade.

| pré-secagem (%) | umidade média (%bu.) | n_g experim. (Kg/Kg _{manga}) | n_g estimado* (Kg/Kg _{manga}) |
|-----------------|----------------------|--|---|
| 0 | 79,6 | 0,60 | 0,57 |
| 15 | 76,8 | 0,56 | 0,52 |
| 30 | 73,2 | 0,54 | 0,47 |

* Schwartzberg (1981)

Uma comparação entre os valores da Tabela IV.6.4 permite concluir que os ensaios experimentais produziram uma quantidade de gelo maior do que a estimada. A fórmula de Schwartzberg entretanto, é muito sensível ao valor dado para T_{ic} , o qual no presente cálculo foi estimado através da temperatura de início de congelamento do suco de manga (Figura IV.5.2). Os valores experimentais por sua vez, podem ter sido superestimados devido ao valor de C_{p_c} , calculado por Siebel.

V - CONCLUSÕES

O grau de maturação e as condições fisiológicas da fruta influenciam muito na quantidade de água exsudada após o descongelamento e explicam a grande dispersão nos resultados desta pesquisa. Variações expressivas foram observadas em fatias de mesma fruta, mas com diferentes valores de sólidos solúveis.

As variedades de manga estudadas apresentaram valores de "dripping" sensivelmente diferenciados, podendo isto ser devido à variação na composição físico-química de cada cultivar. O cultivar Haden mostrou baixa taxa de exsudação no intervalo de pré-secagem estudado, enquanto que a manga Keitt foi a mais favorecida pela evaporação parcial da água.

A pré-secagem até uma evaporação de 30% em peso, com ar a 80°C, não provoca expressivo aumento de temperatura no interior da fatia e preserva as propriedades organolépticas da mesma. Para níveis de secagem inferiores a 30% de água evaporada, verifica-se drástica redução nos valores de "dripping" sendo que não se observam alterações de aparência e textura do produto descongelado quando comparado com as fatias "in natura".

Um aumento na velocidade de congelamento possibilitou uma redução nos níveis de água exsudada, podendo isto ser atribuído à forma de cristalização da água no produto, a qual provoca menores danos à estrutura celular.

Uma pré-secagem inicial para redução de peso nas fatias de até 30% permite a utilização de menores taxas de congelamento, podendo-se trabalhar em sistemas convencionais de congelamento lento, com garantia de preservação das características de qualidade do produto e com uma insignificante quantidade de água exsudada durante o descongelamento.

Ensaio calorimétricos indicam uma menor entalpia de congelamento com a pré-secagem e permitem estimar que, com 30% de água evaporada a quantidade de gelo formada é 10% menor do que na manga "in natura", reduzindo os efeitos de dano físico durante o processo.

Os resultados confirmam o grande potencial desta técnica de combinação de métodos de preservação e indicam que, ao contrário de TOMASÍCCHIO & ANDREOTTI (1990), basta uma redução inicial de 20 a 30% de peso na pré-secagem para se obter um produto com baixo nível de exsudação de líquidos, com aplicação de um tratamento térmico menos drástico.

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- .AGNIHOTRI, B.N.; KAPOOR, K.L.; SRIVASTAVA, J.C. Physico Chemical Changes in Dashehari Mango during Storage. **Punjab Hort. J.** 3: 286, 1963.
- .AINA, J.O. Physico-chemical Changes in African Mango (*Irvingia garbonensis*) during Normal Storage Ripening. **Food Chemistry** 36: 205-212, 1990
- .APELBAUM, A.; ZAUBERMAN, G.; FUCHS, Y. Subatmospheric Pressure Storage of Mango Fruits. **Scientia Horticulturae** 7 (2): 153-160, 1977.
- .ASCENSO, J.C.; MILHEIRO, A.V.; MOTA, M.I.; CABRAL, M. Seleção Preliminar da Mangueira. **Pesq. Agropec. Bras.** 16 (3): 417-429, mai./jun., 1981.
- .AZIZ, A.B.A.; ELNABAWY, A.S.; ABDEL-KADER, A.S.; ABDEL-WAHAB, F.K. Effect of Chilling and Non-Chilling Temperatures on Some Chemical Compounds of Mango Fruits. **Egypt. J. Hort.** 2 (2): 11-17, 1975.
- .BALDRY, J.; BREAG, G.R.; CAYGILL, J.C.; COOK, R.D.; CAROL, E.M.; KANAGASABAPATHY, L. Alternative Methods of Processing Mangoes. **Indian Food Packer** 30: 56, 1976.
- .BEN-ARIE, R.; KISLER, N.; FRENKEL, C. Ultrastructural Changes in the Cell Walls of Ripening Apple and Pear Fruit. **Plant Physiol.** 64: 197-202, 1979.
- .BEYERS, M.; THOMAS, A.C; TONDER, A.J.van. Changes in Certain Nutrients Present in Mangoes, Papayas, and Litchis during Canning, Freezing, and γ -Irradiation. **J. Agric. Food Chem.** 27 (1): 37-42, 1979.
- .BHATNAGAR, H.C. & SUBRAMANYAM, H. Some Aspects of Preservation, Processing and Export of Mango and Its Products. **Indian Food Packer** 27 (4): 33-52, jul./aug., 1973.
- .BIMBENET, J.J.; DANDIN, J.D.; WOLFF, E. Air Drying Kinetics of Biological Particles. In: **Drying** 85, TOEI, R. & MUJUMDAR, A.S. ed., Hemisphere Publishing Corp., New York, 1985. 254p.

- .BLAKESLEY, C.N.; LOOTS, J.G.; PLESSISI, L.M.du; BRUYN, G.de. γ -Irradiation of Subtropical Fruits. 2. Volatile Componentes, Lipids, and Amino Acids of Mango, Papaya, and Strawberry Pulp. **J. Agric. Food Chem.** **27** (1): 42-51, 1979.
- .BOLIN, H.R. & HUXSOLL, C.C. Partial Drying of Cut Pears to Improve Freeze/Thaw Texture. **J. Food Sci.** **58** (2): 357-360, 1993.
- .BOLIN, H.R. & HUXSOLL, C.C. Scanning Electron Microscope/ Image Analyzer Determination of Dimensional Postharvest Changes in Fruit Cells. **J. Food Sci.** **52** (6): 1649-1650, 1987.
- .BONDAD, N.D. World Mango Production and Trade. **World Crops** **11**: 160-168, nov., 1980.
- .BREKKE, J.E.;; CAVALETTO, G.G.; STAFFORD, A.E.; CHAN, H.T. **Mango: Processed Products**. Washington. Agriculture Research Service-U.S. Department of Agriculture, 1975.
- .CHANG, H.D. & TAO, L.C. Correlation of Enthalpies of Food Systems. **J. Food Sci.** **46** (5): 1493-1497, 1981.
- .CHEN, C.S. Thermal Properties Modelling for Freezing Fruit and Vegetables Juices: Correlation of Heat Content, Specific Heat and Ice Content. **Proc. Fla. State Hort. Soc.** **97**: 82-84, 1984.
- .CHEN, C.S. Thermodynamic Analysis of the Freezing and Thawing of Foods: Enthalpy and Apparent Specific Heat. **J. Food Sci.** **50** (4): 1158-1162, 1985.
- .CLELAND, A.C. **Food Refrigeration Process: Analysis, Design and Simulation**. (Elsevier Applied Food Science Series). London, Elsevier Science, 1990. 284p.
- .COLEMAN, R.L.; WAGNER, C.R.Jr.; BERRY, R.E. Solar Drying Mango Slices and Mechanically Deseeded Muscadine Grapes. **Proc. Florida State Horticultural Society** **93**: 334-336, 1980.
- .COOKE, R.D.; ALLISON, C.J.; BALDRY, J.; CAYGILL, J.C.; FERBER, C.E.M.; KANAGASABAPATHIY, L.; VEALE, M.J. Studies of Mango Processing II. Deep Freezing of Mango Slices. **J. Fd. Technol.** **11**: 475-484, 1976.

- .DELGADO, A.E.; RUBIOLO, A.C.; GRIBAUDO, L.M. Characteristic Temperatures Determination for Strawberry Freezing and Thawing. **Journal of Food Processing and Preservation** **14**: 231-240, 1990a.
- .DELGADO, A.E.; RUBIOLO, A.C.; GRIBAUDO, L.M. Effective Heat Capacity for Strawberry Freezing and Thawing Calculations. **Journal of Food Engineering** **12**: 165-175, 1990b.
- .DICKERSON, W.R.Jr. Relationships Between Water Content, Enthalpy, Specific Heat, and Thermal Diffusivity of Foods. **ASHRAE Transactions** **83**: 525-532, 1977.
- .DUCKWORTH, R.B. Differential Thermal Analysis of Frozen Food Systems. I. The Determination of Unfreezable Water. **J. Fd. Technol.** **6**: 317-327, 1971.
- .DUVIEN, D.V. Techniques of Refrigeration and Thawing of Meat. In: **Proceedings of the XVth International Congress of Refrigeration**, Commission C2, paper C2-420, 1983.
- .ECKERT, J.W. Pathological Diseases of Fresh Fruits and Vegetables. In: **Postharvest Biology and Biotechnology**. HULTIN, H.O. & MILNER, M. ed., Westport, Food and Nut. Press, 1978. 161-203pp.
- .EDWARDS, M. & HALL, M. Freezing for Quality. **Prepared Foods** **11**: 67-70, nov., 1988.
- .FENNEMA, O.R. **Principles of Food Science: Physical Principles of Food Preservation**. New York, Marcel Dekker, c1975, part.2, 474p.
- .FENNEMA, O.R.; POWRIE, W.D.; MARTH, E.H. **Low Temperature Preservation of Foods and Living Matter**, vol.3, New York, Marcel Dekker, 1973. 598p.
- .FINKLE, B.J. Freezing Preservation. In: **The Biochemistry of Fruits and their Products**, vol.2, A.C. HULME ed. New York, Academic Press, 1971. p.653-788
- .FRIEND, J. & RHODES, M.J.C. **Recent Advances in the Biochemistry of Fruits and Vegetables**. London, Academic Press, 1981. 275p.

- .FUGAIRIÑO, L.V. **Alimentos Congelados Procesado y Distribucion**. Zaragoza, Acribia, 1990. 184p.
- .GIBRIEL, A.Y.; EL-SHRIGI, A.F.; KANDIL, S.H.; EL-MANSY, H.A.H. Effect of Storage Period on Peroxidase Activity from Frozen Fruits and Vegetables. **Annals of Agric. Sc. Moshtohor** 7: 63-68, 1977.
- .GONÇALVES, J.R. Considerações sobre Alguns Parâmetros Críticos no Processo de Congelamento de Alimentos. **Bol. ITAL** 23 (1): 1-15, jan./mar., 1986.
- .GORGATTI NETTO, A.; BLEINROTH, E.W.; LAZZARINI, L.C. Quality Evaluation of Frozen Sliced Mangoes in Syrup. In: **Proceedings of the XIIIth International Congress of Refrigeration** (Washington), 3: 265-270 e 287- 289, 1971.
- .HELDMAN, D.R. Factors Influencing Food Freezing Rates. **Food Technology** 4, 103-109, apr., 1983.
- .HELDMAN, D.R. **Food Processing Engineering**, 2.ed. Westport, AVI, 1977. 401p.
- .HELDMAN, D.R. Predicting the Relationship Between Unfrozen Water Fraction and Temperature During Food Freezing Using Freezing Point Depression. **Trans. ASAE** 17 (1): 63-66, 1974.
- .HENSE, H. **Avaliação dos Parâmetros Termofísicos e Cinética de Congelamento de Cação**. Tese (Mestrado)-Fac. Eng. Alim., UNICAMP, Campinas, 1990.
- .HOWARD, L.D. & CAMPBELL, H. Dehydrofreezing. New way of preserving food. **Food Inds** 18: 674-676, May, 1946.
- .HUXSOLL, C.C. Reducing the Refrigeration Load by Partial Concentration of Foods Prior to Freezing. **Food Technol.** 36 (5): 98-102, May, 1982.
- .INTERNATIONAL INSTITUTE OF REFRIGERATION. Recommendations for the Processing and Handling of Frozen Foods. 2nd edition, 1972 . Annexe au **Bulletin de L'Institut International de Froid**, 177, Boulevard Malesherbes, 75-Paris-17, France.

- .ISAACS, A.R., The Freezing of Mango Slices (Mangifera indica var. Kensington). **Food Technology in Australia** 38 (9): 383-385, 1986.
- JAYARAMAN, K.S.; GUPTA, D.K.Das. Dehydration of Fruits and Vegetables-Recent Developments in Principles and Techniques. **Drying Technology** 10 (1): 1-50, 1992.
- JOHANSEN, N.O. & KRULL, E. Ice Formation, Cell Concentration and Frost Killing of Wheat Plants. **Natl. Swedish Inst. Plant Protect. Contr.** 12: 345, 1970.
- JOSHI, G.D. & ROY, S.K. Effect of Existing Method of Harvesting on Chemical Composition & Palatability of Mango (Mangifera indica L.) cv. Alphonso fruits. **Indian Food Packer** 39 (4): 26-31, Jul.-Aug., 1985.
- JOWITT, R.; ESCHER, F.; KENT, M.; MCKENNA, B.; ROQUES, M. **Physical Properties of Food**. London, Applied Science, 1987. 564p.
- .KALRA, S.K. & BHARADWAJ, K.C. Use of Simple Solar Dehydrator for Drying Fruit and Vegetable. **J. Food Sci. Technol.(India)** 18 (1): 23-26, jan./feb., 1981.
- .KAPUR, N.S.; RAO, K.S.; SRIVASTAVA, H.C. Refrigerated Gas Storage of Mangoes. **J. Food Sci.** 11: 228, 1962.
- .KARTHA, K.K. **Cryopreservation of Plant Cells and Organs**. Boca Raton, CRC Press, 1985. 276p.
- .KENT, M.A.; CHRISTIANSEN, K.; HANEGHIEM, I.A.van; HOLTZ, E.; MORLEY, M.J.; NESVADBA, P.; POULSEN, K.P. Collaborative Measurements of Thermal Properties of Foods. **J. Food Engng.** 1: 117-150, 1984.
- .KHURDIYA, D.S. & ROY, S.K. Studies on Ripening and Canning of Mangoes. **Indian Food Packer** 40 (1): 45-48, jan./feb., 1986.
- .KRAMER, A. Effects of Freezing and Frozen Storage on Nutrient Retention of Fruits and Vegetables. **Food Technol.** 33 (2): 58-61, 65, 1979.

- .LACROIX, C.; CASTAIGNE, F.; ROUTHIER, B. Evaluation du Comportement Textural à la Congélation de Diverses Espèces de Fraises. **Lebensm. Wiss. u. Technol.** **18** (1): 35-42, 1985.
- .LAKSHMINARAYANA, S. Mango. In: **Tropical and Subtropical Fruits: Composition, Properties and Uses.** Nagy, S. & Shaw P.E.ed., Westport, AVI, 1980. p.184-257
- .LAZAR, M.E. Dehydrofreezing of Fruits and Vegetables. In: **Freezing Preservation of Foods:** 4ed., Westport, AVI, 1968. vol.3, p.347-376.
- .LELEY, V.K.; NARAYANA, N.; DAJI, J.A. Biochemical Studies on the Growth and Ripening of Alphonso Mango. **Indian J. Agric. Sci.** **13**: 291, 1943.
- .LOVELOCK, J.E. The Mechanism of the Protective Action of Glycerol Against Haemolysis by Freezing and Thawing. **Biochim. Biophys. Acta** **11**: 28, 1953a.
- .LOVELOCK, J.E. The Haemolysis of Human Red Blood Cells by Freezing and Thawing. **Biochim. Biophys. Acta** **10**: 414, 1953b.
- .LOVRIC, T.; PILIZOTA, V.; JANEKOVIC, A. DSC Study of the Thermophysical Properties of Aqueous Liquid and Semi-Liquid Foodstuffs at Freezing Temperatures. **J. Food Sci.** **52** (3): 772-776, 1987.
- .LUYET, B. Basic Physical Phenomena in the Freezing and Thawing of Animal and Plant Tissues. In: **Freezing Preservation of Foods: Factors Affecting Quality in Frozen Foods.** 4.ed.TRESSLER, D.K., ARSDEL, W.B.VAN, COPLEY, M.J. ed., Westport, AVI, 1968. vol.2, p.1-25
- .LYNCH, S.J. & MUSTARD, M. Utilization of Mangoes. **The Punjab Fruit Journal** **23**: 163-167, 1960.
- .MACLEOD, A.J. & SNYDER, C.H. Volatile Componentes of Two Cultivars of Mango from Florida. **J. Agric. Food Chem.** **33** (3): 380-384, 1985.
- .MACLEOD, A.J. & SNYDER, C.H. Volatile Components of Mango Preserved by Deep Freezing. **J. Agric. Food Chem.** **36** (1): 137-139, 1988.
- .MAGEE, T.R.A. & WILKINSON, C.P.D. Air Drying of Apple Slices. **Irish Journal of Food Science and Technology** **9** (2): 115-122, 1985.

- .MANN, S.S. & SINGH, R.N. The Cold Storage Life of Dashehari Mangoes. **Sci. Hortic.** **5**: 249, 1976.
- .MANNAPPERUMA, J.D.& SINGH, R.P. Thawing of Frozen Foods in Humid Air. **Rev. Int. Froid** **11**: 173-186, Mai.1988.
- .MANNHEIM, H.C.; STEINBERG, M.P.; NELSON, A.I. Determinations of Enthalpies Involved in Food Freezing. **Food Technol.** **9** (11): 556-559, 1955.
- .MARÍN, M.A.; CANO, P.; FÚSTER, C. Freezing Preservation of Four Spanish Mango Cultivars (*Mangifera indica* L.): Chemical and Biochemical Aspects. **Lebensm. Unters. Forsch.** **194**: 566-569, 1992.
- .MATOO, A.K. & MODI, V.V. Biochemical Aspects of Ripening and Chilling Injury in Mango Fruits. In: **Proc. Trop. Prod. Inst. Conf.**, September 15 to 19, London, 1969.
- .MAXIE, E.C.; SOMMER, N.F.; MITCHELL, F.G. Infeasibility of Irradiating Fresh Fruit and Vegetables. **Hortscience** **6**: 202, 1971.
- .MAZUR, P. Causes of Injury in Frozen and Thawed Cells. **Fed. Proc.** **24** (2): 27, 1965.
- .MAZUR, P. Kinetics of Water Loss from Cells at Subzero Temperatures and the Likelihood of Intracellular Freezing. **J. Gen. Physiol.** **47**: 347, 1963.
- .MEDLICOTT, A.P. & THOMPSON, A.K. Analysis of Sugars and Organic Acids in Ripening Mango Fruits (*Mangifera indica* L. var Keitt) By High Performance Liquid Chromatography. **J. Sci. Food Agric.** **36**: 561-566, 1985.
- .MEDLICOTT, A.P.; SIGRIST, J.M.M.; SY, O. Ripening of Mangoes Following Low-temperature Storage. **J. Amer. Soc. Hort. Sci.** **115** (3): 430-434, 1990.
- .METZLER, C.M.; ELFRING, C.M.; McEWEN, A.J. **Research Biostatistics**. Kalamazoo.The Upjohn.Company, 1976. 139p.
- .MILES, C.A.; BEEK, G.van; VEERKAMP, C.H. Calculation of Thermophysical Properties of Foods. In: **Physical Properties of Food**. R. Jowitt ed. London, Applied Science, 1983. p.269-313.

- .MITCHAM, E.J. & McDONALD, R.E. Cell Wall Modification During Ripening of "Keitt" and "Tommy Atkins" Mango Fruit. **J. Amer. Soc. Hort. Sci.** 117 (6): 919-924, 1992.
- .MORRIS, G.J. Direct Microscopy of the Cooling and Freezing of Food. **Food Processing** 56 (6): 27-28, jun., 1987.
- .MÜFTÜGİL, N. & YIGIT, V. Thawing of frozen strawberries. **Int. J. Refrig.** 9: 31-33, Jan., 1986.
- .MURTHY, S.K. & RAO, K.P.G. Regulation of Ripening by Chemicals in Alphonso Mango. **Scientific Horticulture** 16: 179, 1982.
- .NESVADBA, P. Methods for the Measurements of Thermal Conductivity and Diffusivity of Foodstuffs. **J. Food Engng.** 1: 93-113, 1982.
- .PHAN, P.A. & MIMAULT, J. Effects of Freezing and Thawing on Fruit. Evaluation of Some Texture Parameters and Exudate. Relation to Fruit Quality. **International Journal of Refrigeration** 3 (5): 255-260, sept., 1980.
- .PHAN, Q.T. Calculation of Bound water in Frozen Foods. **J. Food Sci.** 52 (1): 210-212, 1987.
- .PRABHA, T.N. & PATWARDHAN, M.V. Purification and Properties of Polyphenoloxidase of Mango Peel (*Mangifera indica*). **J. Biosci.** 4 (1): 69-78, 1982.
- .RAMAMURTHY, M.S. & BONGIRWAR, D.R. Effect of Freezing Methods on the Quality of Freeze Dried Alphonso Mangoes. **J. Food Sci. Technol.** 16: 234-236, Nov./Dec. 1979.
- .REID, D.S. Fundamental Physicochemical Aspects of Freezing. **Food Technology** 4: 110-115, apr. 1983.
- .RHODES, M.J.C. The Physiological Basis for the Conservation of Food Crops. **Prog. Food Nutr. Sci.** 4 (3/4): 11-20, 1980.
- .RIEDEL, L. Eine Formel zur Berechnung der Enthalpie Fettarmer Lebensmittel in Abhängigkeit von Wassergehalt und Temperatur. **Chem. Mikrobiol. Lebensm.** 5: 129-133, 1978.

- .RIEDEL, L. Enthalpiemessungen an Lebensmitteln. **Chem. Mikrobiol. Lebensm.** **5**: 118-127, 1977.
- .RIEDEL, L. The Refrigerating Effect Required to Freeze Fruits and Vegetables. **Refrigerating Engineering** **59**: 670-673, 1951.
- .RIZVI, S.S.H. Thermodynamic Properties of Foods in Dehydration. In: **Engineering Properties of Foods**. RAO, M.A. & RIZVI, S.S.H. ed. New York, M. Dekker, 1986. p. 133-214
- .ROBERTS, T. Comparison: Vitamin Retention in Foods Frozen, Canned and Dried. **Quick Frozen Foods International** **4**: 88-96, apr. 1985.
- .RUBIOLO, A.C. & GRIBAUDO, L.M. Variaciones de Algunas Propiedades Termofísicas de la Frutilla (Fragaria) de Interés en la Conservación por Congelación. **Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.** **31** (1): 80-86, 1991.
- .SALUNKHE, D.K. & DESAI, B.B. **Postharvest Biotechnology of Fruits**. Boca Raton, CRC Press, 1984. 168 p.
- .SAMSON, J.A. **Tropical Fruits**. (Tropical Agriculture Series), London, Longman, 1980. 250p.
- .SCHWARTZBERG, H.G. Freezing Frozen Storage and Freeze Drying. **Institut Inter. du Froid** **303**: 27-33, 1977.
- .SCHWARTZBERG, H.G. Mathematical Analysis of the Freezing and Thawing of Foods. **Annals of AIChE Summer National Meeting**, 16-19, August, Detroit, Michigan., 1981.
- .SELVARAJ, Y.; KUMAR, R.; PAL, D.K. Changes in Sugars, Organic Acids, Amino Acids, Lipid Constituents and Aroma Characteristics of Ripening Mango Fruit. **J. Fd. Sci. Technol.** **26** (6): 308-313, 1989.
- .SIDDAPPA, G.S. & BHATIA, B.S. Ascorbic Acid in Mangoes Canned with Other Fruits. **Indian J. Hortic.** **12**: 129, 1955.
- .SIDDAPPA, G.S. & BHATIA, B.S. Effect of Canning on the Beta Carotene Content of Mango, Papaya and Jack Fruit. **J. Sci. Ind. Res.** **15**: 118, 1956.

- SIDDAPPA, G.S. & BHATIA, B.S. The Identification of Sugars in Fruits by Paper Chromatography. **Indian J. Hortic.** 11: 19, 1954.
- SIMON, E.W. Leakage from Fruit Cells in Water. **J. Exp. Bot.** 28: 1147-1152, 1977.
- SINGH, L.B. **The Mango**. London, Leonard Hall, 1960. 129p.
- SUBRAMANYAM, H.; KRISHNAMURTHY, S.; PARPIA, H.A.B. Physiology and Biochemistry of Mango Fruit. **Adv. Food Res.** 21: 223, 1975.
- SUCCAR, J. & HAYAKAWA, K. A Method to Determine Initial Freezing Point of Foods. **J. Food Sci.** 55 (6): 1711-1713, 1990.
- SUCCAR, J. & HAYAKAWA, K. Empirical Formulae for Predicting Thermal Physical Properties of Food at Freezing or Defrosting Temperatures. **Lebensm.-Wiss. u. Technol.** 16: 326-331, 1983.
- TAKAHASHI, T. Mechanisms of Extracellular Freezing Injury at High Subzero Temperatures in Human Polymorphonuclear Leukocytes. **Cryobiology** 18, 622, 1981.
- THOMAS, P. & OKE, M.S. Vitamin C Content and Distribution in Mangoes During Ripening. **J. Food Technol.** 15 (6): 669-672, 1980.
- THOMAS, P. & DESAI, S.R.P. Improvement of Shelf Life and Quality of Mangoes by γ -Irradiation. **Indian Food Packer** 30: 83, 1976.
- TOMASICCHIO, M. & ANDREOTTI, R. Studio sul Deidrocongelamento del Mango. **Industria conserve** 65: 127-130, 1990.
- TSUKADA, T.; SAKAI, N.; HAYAKAWA, K. Computerized Model for Strain-stress Analysis of Food undergoing Simultaneous Heat and Mass Transfer. **J. Food Sci.** 56 (5): 1438-1445, 1991.
- ULRICH, R. Variation de Temperature et Qualité des Produits Surgelés. **La Surgelation** (198): 29-35, dec. 1981.
- VAGENAS, G.K.; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G.D. An Analysis of Mass Transfer in Air-Drying of Foods. **Drying Technology** 8 (2): 323-342, 1990.

- .VÁMOS-VIGYÁZÓ, L. Polyphenol Oxidase and Peroxidase in Fruits and Vegetables. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.** **15**: 49-127, 1981.
- .VASQUEZ-SALINAS, C. & LAKSHMINARAYANA, S. Compositional Changes in Mango Fruit During Ripening at Different Storage Temperatures. **J. Food Sci.** **50**: 1646-1648, 1985.
- .VICKERY, R.S. & BRUINSMA, J. Compartments and Permeability for Potassium in Developing Fruits of Tomato. **J. Exp. Bot.** **24**: 1261-1270, 1973.
- .WARDLAW, C.W. & LEONARD, R.E. The Storage of West Indian Mangoes. **Imp. Coll. Trop. Agric.(Trinidad) Low Temp. Res. Sta. Memoir**, No.3, 1936.
- .WILKINSON, B.G. Physiological Disorders of Fruits after Harvesting. In: **The Biochemistry of fruits and their products**. HULME, H.C. ed. London, Academic Press, 1970. vol.1, p.537-569
- .WILLIAMS, R.J. & HOPE, H.J. The Relationship Between Cell Injury and Osmotic Volume Reduction. III. Freezing Injury and Frost Resistance in Winter Wheat. **Cryobiology** **18** (2): 133-145, 1981.
- .WILLIAMS, R.J. Frost Desiccation: an Osmotic Model. In: **Analysis and Improvement of Hardiness in crops**. OLIEN, C. & SMITH, M. ed. Boca Raton, CRC Press, 1981. p.89