

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

**ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM CARNE BOVINA
SALGADA DESIDRATADA**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por EDMÉIA SABADINI NEVES aprovada pela Comissão Julgadora em 10 de fevereiro de 1998.

Campinas, 10 de fevereiro de 1998.


Prof. Dra. MIRIAM DUFAS
HUBINGER
Presidente da Banca

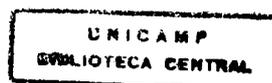
Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia de Alimentos,
Unicamp, para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia de Alimentos

Edméia Sabadini Neves
Engenheira de Alimentos

Prof. Dra Miriam Dupas Hubinger (Orientadora)
Prof. Dr Paulo José do Amaral Sobral (co-Orientador)

Campinas -SP

1998



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	
V.º	
T.º	33461
P.º	395/98
C.º	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	14/04/98
N.º CPD	

CM-00108992-5

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

N414e

Neves, Edméia Sabadini

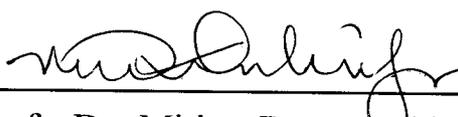
Estudo da transferência de massa em carne bovina
salgada desidratada / Edméia Sabadini Neves. –
Campinas: SP [s.n.], 1998.

Orientador: Miriam Dupas Hubinger

Co-orientador: Paulo José do Amaral Sobral

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Carne. 2.Sal. 3.Massa – Transferência. 4.Difusão.
5.Atividade de água. 6.Cor. I.Hubinger, Miriam Dupas.
II.Sobral, Paulo José do. III.Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.
IV.Título.



profa. Dra Miriam Dupas Hubinger
(orientadora)



prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
(membro da comissão Examinadora)



profa. Dra Florência Cecilia Menegalli
(membro da comissão Examinadora)

prof. Dr. Pedro Eduardo de Felício
(membro suplente da comissão Examinadora)

SUMÁRIO

NOMENCLATURA	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO DA CARNE E COR.....	5
2.2 AÇÃO DO CLORETO DE SÓDIO EM CARNES.....	11
2.3 DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA / ATIVIDADE DE ÁGUA.....	13
2.4 MEDIDAS DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO.....	18
2.5 ANÁLISE DO PROBLEMA DE ENCOLHIMENTO.....	24
3. MATERIAI E MÉTODOS	31
3.1 MATERIAL.....	32
3.2 MÉTODOS ASSOCIADOS À DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA.....	32
3.2.1 PADRONIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	32
3.2.2 SALGA ÚMIDA.....	33
3.2.3 SALGA SECA.....	36
3.2.4 ENSAIOS EM TEMPOS PROLONGADOS.....	37
3.2.5 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO.....	38
3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	39
3.4 MÉTODOS DE AJUSTE MATEMÁTICOS.....	40
3.5 PREDIÇÃO DA ATIVIDADE DE ÁGUA.....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43

4.1 AVALIAÇÃO DA PERDA DE UMIDADE COM O TEMPO DE SALGA.....	43
4.2 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NaCl COM TEMPO DE SALGA.....	50
4.3 AVALIAÇÃO DA PERDA DE ÁGUA, GANHO DE SAL E A PERDA DE PESO COM O DE TEMPO SALGA.....	55
4.4 DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO EFETIVO DA ÁGUA E DO SAL.....	64
4.5 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE ÁGUA.....	70
4.6 ANÁLISE DE COR.....	77
5. CONCLUSÕES.....	89
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90
APÊNDICE I.....	99
APÊNDICE II.....	107
APÊNDICE III.....	112

NOMENCLATURA

- C : Concentração (kg/m^3)
- C : Concentração de NaCl (kg/m^3)
- $D_{\text{ef sal}}$: coeficiente de difusão do sal (m^2/s)
- $D_{\text{ef água}}$: coeficiente de difusão da água (m^2/s)
- J : fluxo ($\text{kg/m}^2.\text{s}$)
- L : espessura (m)
- GS: Ganho de sal (%)
- M_i : massa inicial do produto (kg)
- M_t : massa no tempo t do produto (kg)
- n : número de termos da série
- PA: Perda de água (%)
- PP: Perda de peso (%)
- T : temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
- t : tempo (s)
- v_s : velocidade do sal (m/s)
- v_m : velocidade da matriz (m/s)
- W : fração mássica
- W_0^i : fração mássica no tempo inicial do componente i (sal ou água)
- W_t^i : fração mássica no tempo t do componente i
- W_{eq}^i : fração mássica no equilíbrio do componente i
- X : umidade
- X_{bu_i} : umidade inicial em base úmida do produto
- X_{bu_t} : umidade no tempo t na base úmida do produto
- z : dimensão característica
- ρ : densidade (kg/m^3)
- ρ_j : massa específica do componente j
- ρ_2^0 : densidade da matriz pura
- ε : coeficiente de encolhimento
- ξ : Coordenada Lagrangiana

GLOSSÁRIO

X_{bs} : Umidade base seca

X_{bssal} : Umidade base seca sem sal

X_{bcsal} : Umidade base seca com sal

C_{bs} : Concentração de NaCl base seca

C_{bssal} : Concentração de NaCl base seca sem sal

C_{bcsal} : Concentração de NaCl base seca com sal

$C_{sbacsol}$: Concentração base solução

RESUMO

O estudo da transferência de massa na carne bovina foi centrado nas etapas de salga úmida e seca do processamento, nas temperaturas de 10 e 20 °C, com base nos padrões tecnológicos de fabricação do Charque e do “Jerked Beef”.

Foi estudada a influência da temperatura e do contato entre a carne e o sal (salga úmida e seca) na perda de água e ganho de NaCl. A partir destes estudos foram determinados os coeficientes de difusão aparente para água e para o sal. Determinou-se a atividade de água do material em função da concentração de sal e a influência desta na alteração de cor dos produtos.

Amostras de carnes (*m. trapezius*), cortadas em forma de placas planas (1,0 x 5,0 x 10,0 cm) foram submetidas a dois tratamentos: (i) salga úmida - uma das faces da amostra fica em contato com a solução de sal agitada; (ii) salga seca - as amostras eram colocadas sobre uma camada de 3 a 5mm de sal. Os tempos de amostragem foram variados, perfazendo um tempo total de 60 min e 96 horas para a salga úmida e seca, respectivamente. As amostras foram analisadas em triplicata: teor do cloreto de sódio (método de Mohr), umidade (estufa), atividade de água (Decagon) e parâmetros de cor, CIE L* a*b* (Minolta).

Constatou-se que é possível remover até 7,7% da umidade inicial na salga úmida (com 120 min de exposição) e 35,3% na salga seca (ao tempo de 96 h). Os coeficientes de difusão da água (D_a) e do sal (D_s) foram obtidos pelo ajuste da solução da Lei de Fick através dos dados experimentais. Na salga úmida os valores de D_a foram 0,056 e 0,181 10^{-10} m²/s a 10 e 20 °C respectivamente e D_s de 0,247 e 0,262 10^{-10} m²/s a 10 e 20 °C. Na salga seca, os valores D_a foram 4,09 e 8,63 10^{-10} m²/s a 10 e 20 °C respectivamente e D_s de 17,21 e 19,37 10^{-10} m²/s a 10 e 20 °C, nesta etapa foi constatado um encolhimento da matriz, sendo esse fator incorporado na resolução da equação de Fick tratados em coordenadas Lagrangianas.

A atividade de água foi reduzida em ambas as etapas, sendo mais acentuado para salga seca, obtendo-se ao término desse experimento 0,79 a 10 °C e 0,75 a 20 °C. O sal também influenciou nos parâmetros de cor, afetando os valores de L* a* b*, e direta e diferentemente no ΔE das salgadas. Os estudos dos parâmetros de cor e da atividade de água são úteis para um melhor conhecimento e controle do processo de carne salgada desidratada.

ABSTRACT

The study of mass transfer in bovine meat was done for two process: wet and dry salting, at 10 and 20 °C, based in the technological standard production of the “Charque” and Jerked Beef.

The influence of temperature and means of contact between meat and salt in the loss water and solute gain was studied. The apparent diffusion coefficient of water and salt were determined as the water activity depression as a function of salt concentration and its influence in the meat colour.

Slabs of *m. trapezius* with an infinite plate geometry (1,0 x 5,0 x 10,0 cm) were submitted to the following treatments: (i) for wet salting - only one side of the sample was puted in contact with a NaCl solution over agitation; (ii) dry salting - the samples were put over a dry salt bed (thickness 3-5mm), at two temperatures (10 and 20 °C). The exposures time were varied, reaching of 120 min for wet salting and 96 hours for dry salting. It was determined the amount of NaCl (Mohr's method), water content (oven), water activity (Decagon) and colour parameters (Minolta).

The results showed that 7,7% and 35,3% of the initial amount of water were removed in the wet salting (after 120 min) and dry salting (after 96h), respectively. The diffusion coefficient of water (D_a) and salt (D_s) were obtained fitting the data to the Fick's law. For the wet salting values D_a are 0,056 e 0,181 10^{-9} m²/s at 10 and 20 °C respectively; D_s 0,247 and 0,262 10^{-9} m²/s at 10 and 20 °C respectively. For dry salting the values were D_a 4,09 10^{-9} and 8,63 10^{-9} m²/s at 10 and 20 °C respectively; for D_s 17,21 and 19,37 10^{-9} m²/s at 10 and 20 °C. In this process, a matrix shrinkage was observed and considered in the solution of Fick's equation.

The water activity depression was obseved in both cases, but it was more intense in the dry salting. The values were in the range of 0,75 for both temperatures. The salt diffusion also change the meat colour, as it was observed in $L^* a^* b^*$ parameters. The colour change and activity of water variation are useful for better control of these drying processes.

1 INTRODUÇÃO

O uso do Cloreto de Sódio na conservação de carnes antecede em muito o surgimento da refrigeração. No Brasil, como em outras partes do mundo, essa prática visa, antes de tudo, a elaboração de produtos alimentícios que possam ser comercializados por tempo mais longo e a longas distâncias sem necessidade de refrigeração.

A salga de produtos cárneos confeccionados em larga escala, que já data de dois séculos no Brasil, originou dois produtos tradicionais de grande penetração popular: o Charque e a Carne de Sol, esta última de consumo praticamente restrito à região Nordeste. Nesta mesma categoria de produtos cárneos salgados encontra-se o “Jerked Beef”, no mercado há mais de 10 anos. Esses produtos fazem parte, junto com outros ingredientes como o feijão preto e carne suína, do preparo de uma comida típica brasileira, a feijoada.

Considera-se Charque o produto obtido pela salga e secagem da carne bovina desossada, sob condições que permitam sua conservação à temperatura ambiente (PICCHI & CIA,1980).

O processo consiste em promover a remoção da água dos tecidos, inicialmente pela alteração da pressão osmótica provocada pela salga, e, posteriormente, pela secagem, geralmente feita ao sol. O objetivo é diminuir a atividade de água, inibindo, desse modo, o desenvolvimento microbiano e diminuindo também a velocidade de

reações indesejáveis no produto final. Durante o processo, alguns componentes da carne e a atuação de enzimas, agem de modo a promover o sabor típico muito desejável e característico do charque.

A carne utilizada como matéria prima na preparação do charque é de preferência a ponta de agulha, pois permite a elaboração de um produto a custo competitivo. Não pode ser desconsiderada a produção a partir de quartos dianteiros e traseiros, que após desossados serão manteados. A manteação consiste na redução da espessura das peças (5cm), para facilitar a penetração do sal e a secagem ao sol (PICCHI & CIA,1980).

As peças manteadas seguem para a salga úmida, que é realizada em tanques de imersão, em solução saturada de Cloreto de Sódio (357,2g de sal/kg de água) a 10°C devendo a concentração ser mantida constante durante toda etapa de salmouragem.

As peças imersas devem ser agitadas constantemente por um período de 50 minutos. A próxima etapa é a salga seca, onde as peças de carne (mantas) são estendidas sobre um piso recoberto com uma camada de sal. Cada camada de manta é intercalada com uma de sal grosso (3mm) até altura de 1,80 m aproximadamente, sendo mantidas nessa pilha por um tempo de 24 a 48 h.

A ressalga é feita visando manter todas as mantas em contato com o sal e promover a inversão da pilha, para que as peças dispostas na parte superior passem a ocupar a posição inferior, uniformizando assim a pressão sobre as mantas. Vinte e quatro horas após a segunda salga, a pilha volta à sua primeira posição com nova adição de sal, se necessário. Esta nova disposição se denomina “pilha de volta”. Tem a duração

aproximada de 24 horas, consistindo na última operação de salga (PICCHI & AJZENTAL,1994)

A etapa seguinte consiste na movimentação constante da carne a cada 24 horas, formando novas pilhas invertidas. Várias operações seguidas caracterizam esta etapa, chamada de tombagem. Garante-se com a tombagem a uniformização da concentração de sal na peça de carne.

A seguir as mantas são lavadas com solução de hipoclorito de sódio, sendo empilhadas e cobertas com lona por um período de 24h, ou estendidas diretamente nos varais.

A secagem ao sol, em varais de madeira, é a etapa final da preparação do charque. As propriedades organolépticas que caracterizam o charque se acentuam nessa etapa e o decréscimo do teor de umidade atinge o ponto desejável. A secagem pode ser efetuada em estufas a 37°C com ventilação e umidade controladas (PICCHI & CIA, 1980).

Outro produto desidratado osmoticamente é o “Jerked Beef” uma imitação do Charque, que difere deste pela espessura (6-8cm), pelo maior teor de umidade e pela adição de Nitrato e Nitrito de Sódio na solução de salmoura (função de simular a cor do Charque tradicional e de conservação). A aplicação da solução é feita por injetoras automáticas ou por agitação com o uso de “tumbler”(sistema de agitação mecanizado, que consiste em um cilindro que gira sobre seu próprio eixo). Além disso, utiliza-se a embalagem à vácuo para garantir maior estabilidade do produto.

Por definição do Ministério da Agricultura, o "Jerked Beef" é um produto cárneo com 45% de teor de umidade na porção muscular e embalado à vácuo, enquanto o Charque é um produto cárneo contendo 45% de umidade e 15% de sal na porção muscular, com tolerância de variação de mais ou menos 5% (BISCONTINI *et al.*,1992).

A importância do Charque e "Jerked Beef" no Brasil pode ser atestada através de sua produção e preços razoavelmente acessíveis. Em 1991, foram comercializadas 300 mil toneladas, o que equivale a um consumo per capita de 2,0 a 2,5kg por ano. Essa produção representa um valor entre 900 milhões e 1 bilhão de dólares, considerando-se o preço médio de US\$ 3,0 a 3,50 por kg (FAYRDIN,1991). Esse volume considerável encontra-se dividido entre aproximadamente 40 indústrias, catalogadas pela Associação Profissional das Empresas Produtoras de Charque do Estado de São Paulo.

Nota-se que, no processamento das carnes salgadas desidratadas, como o Charque "Jerked Beef" que as etapas de salga úmida e seca, demandam maior tempo de trabalho e apresentam grande influência na qualidade do produto acabado. Portanto um estudo mais detalhado dessas etapas é fundamental, no sentido de se conhecer melhor o intrecâmbio entre a carne e o sal, a perda de água, e suas implicações com certas propriedades do produto.

O objetivo deste trabalho é estudar os fenômenos de transferência de massa que ocorrem durante os processos de salga úmida e seca, a 10 e 20 °C. Mais especificamente, o interesse está na determinação dos coeficientes de difusividade aparente do sal e da água na carne, da variação da atividade de água e da cor do produto durante os processos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ESTRUTURA, COMPOSIÇÃO E COR DA CARNE

A composição da carne depende de vários fatores dentre os quais, o mais importante é a espécie animal. A carne bovina consiste em aproximadamente 75% de água, 20% de proteína, 3% de gordura, 1,2% carboidrato e 0,7% de sais minerais (MOTARJEMI,1988).

Com relação às proteínas da carne, estas são classificadas em miofibrilares (actina e miosina), correspondentes aproximadamente à 55% da proteína total, e a dos tecido conjuntivo (colágeno, elastina) relativos à 15% da proteína total.

As proteínas miofibrilares, importantes do ponto de vista tecnológico formam estruturas fibrilares finas que se unem em feixes formando o músculo estriado. A actina representa aproximadamente 30% das proteínas fibrilares, enquanto a miosina corresponde a aproximadamente 50%. A miosina é uma globulina de estrutura bastante simétrica, obtida do músculo com soluções fracamente alcalinas ou soluções de sais.

A actina e miosina formam durante o processo de contração a actomiosina em presença de ATP e de íons de Cálcio e Magnésio, em um mecanismo bioquímico complexo e importante em relação ao “rigor mortis”, ao enrijecimento, à cor e na capacidade de retenção de água da carne.

Dentre as proteínas do tecido conjuntivo estão a elastina e o colágeno. A elastina, de cor amarela, forma fibras reunidas em forma de feixes encontrados principalmente na união dos músculos aos ossos. É rica em lisina. Com o aquecimento em água a elastina incha sem se dissolver.

O colágeno é a proteína que mantém unidos os feixes de fibras musculares. É rica em prolina. Forma feixes de fibras curtas dispostas regularmente em α -hélice originando estruturas cristalinas. As moléculas de colágenos adjacentes estão unidas por grande número de ligações de Hidrogênio e de pontes -S-S intra e intermoleculares. Por aquecimento em água, o colágeno perde sua estrutura organizada. A separação entre moléculas permite a entrada de água entre as fibras proteicas, seguidas de sua dissolução por aquecimento prolongado à temperatura de ebulição. Assim, o colágeno forma um gel rígido, como a gelatina, ao se resfriar (BOBBIO & BOBBIO,1984).

Fazem parte também da constituição da carne, pigmentos que lhe conferem a cor característica. O pigmento existente na carne é a mioglobina (vermelho-púrpura), que contribui com um percentual de 80 a 90% do pigmento total. A quantidade de mioglobina nos animais varia com a espécie, idade, sexo, músculo e a atividade física. Via de regra, a carne de bovinos possui mais mioglobina que as suínas, peixes e aves. A mioglobina não é o único pigmento, nem o mais importante do ponto de vista biológico, mas é o único em quantidades suficientes para conferir cor vermelha à carne (BOBBIO & BOBBIO,1989).

A oxigenação da mioglobina causa a formação de um pigmento vermelho-brilhante, denominado oximioglobina. Com sua desoxigenação, a cor púrpura retornará. Em contato muito longo com o oxigênio, o íon ferroso (Fe^{2+}) da mioglobina oxidará para férrico (Fe^{3+}). Nessa reação química, um pigmento de cor vermelho-marron é formado (metamioglobina).

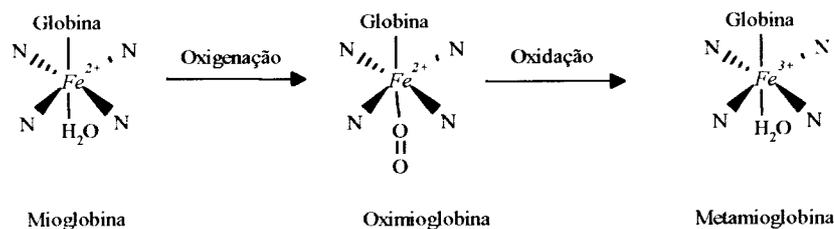


Figura 2.1 Reação de Oxigenação / Oxidação da Mioglobina

Qualquer mudança na cor vermelho-brilhante, ou rosa acinzentado, da carne, pode ser descrita como descoloração. Muitos fatores podem contribuir para a alteração da cor: calor, sais, luz U.V., pH baixo e desidratação da superfície (HUNT & KROPF, 1987). A cura da carne, a utilização de sais, condimentos e a defumação, produzem alteração da cor da mioglobina, que passa a metamioglobina e ferrohemocromo (esta devido a ação do calor), ambas de cor castanho (BOBBIO & BOBBIO, 1984).

A cor de um corpo não é uma propriedade específica dele. Ela é uma sensação produzida no cérebro a partir de um conjunto de fenômenos que se interrelacionam, sendo responsável por uma série de mudanças em nossas atitudes; pode ser usada em muitas técnicas de análises e controle de qualidade. Depende da radiação eletromagnética

(luz) que o atinge e das propriedades do corpo de refletir, transmitir, absorver ou emitir essa radiação (luz).

A percepção com a visão normal é tricromática, isto é, a sensação de cor é obtida pela mistura de estímulos causados pelas três cores primárias. Estas podem ser medidas em quantidades físicas, através de técnicas estabelecidas pela CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) em 1931, que converte os valores dos triestímulos em espaço de cor uniforme.

Uma transformação comumente utilizada em medidas de cor em alimentos é a Hunter, 1958, em que o espaço é definido em termos de iluminação (L) e em coordenadas cromáticas (a) que variam do verde ao vermelho e (b) do azul ao amarelo. Estas podem ser descritas em conceitos de iluminação, tonalidade (WYSZECKI & STILES, 1967 citados por MacDOUGALL, 1982). Por meio dessas medidas é possível avaliar as alterações da cor (ver anexo I).

Outra forma de quantificação da cor é por meio de medidas do espectrofotômetro de reflectância, que é calculada através do espectro obtido. A reflectância de um objeto depende da quantidade de luz absorvida e espalhada.

Portanto, as medidas de cor em alimentos podem ser feitas através dos métodos visuais (medida sensorial), espectrofotométrica e por colorimetria de triestímulo X,Y,Z (que podem ser convertidas por exemplo no sistema L,a,b).

A cor da carne e de produtos cárneos é um importante aspecto de aceitabilidade, dependente principalmente do estado químico da mioglobina e da proteína do grupo

heme. Pela facilidade da quantificação da cor, estudos são realizados visando correlacioná-los aos mais diversos tratamentos que podem causar alterações nos alimentos, como o congelamento, estocagem, tipo de embalagem, temperatura de cozimento relacionada à destruição de microorganismos, uso de aditivos, dentre outros (DEMOS & MANDIGO,1996, HUNT & KROPF, 1987)).

BOAKYE & MITTAL (1996), estudaram variações de cor da carne m. *Longissimus dorsi*, embalados à vácuo, avaliando a ação do congelamento e de uma camada de gordura sobre a carne. Constataram que todos os parâmetros de cor foram influenciados com o decorrer do tempo do experimento, sendo que o congelamento afetou L, b e o ângulo de tonalidade; já a camada de gordura somente L e b, em ambos os casos diminuindo de valor.

Trabalhando com carne mecanicamente separada, DEMOS & MANDIGO (1996), por análise de cor constatou que após dois dias de experimento o material perdeu a cor “fresca” da carne “in natura”, fato que foi correlacionado a problemas microbiológicos. Efeito semelhante foi obtido após 18 semanas de estocagem a -35 °C. Também utilizando carne mecanicamente separada, McNEILL *et al.* (1987) estudaram o efeito da atmosfera modificada (vácuo, nitrogênio e nitrogênio mais monóxido de carbono) na estabilidade oxidativa e na cor desse material congelado. A variação de L a b foi avaliada, constatando que a cor é mais estável utilizando atmosferas modificadas. Com uso de CO, a cor vermelha foi superior ao controle, a amostras tratadas a vácuo ou contendo mistura de nitrogênio.

No processamento de cozimento de carnes, a determinação da temperatura interna é fundamental, na estabilidade da qualidade final do produto. WARREN *et al.* (1996); HAGUE *et al.* (1994) trabalhando com “ground beef patties” (carne moída reconstituída com aditivos) utilizaram a análise de cor no sistema L a b , desenvolvendo uma correlação das modificações sofridas nesses atributos de cor com o tempo/temperatura de cozimento, obtendo uma temperatura ótima de estabilidade microbiológica do processo.

Um estudo da evolução da cor em linguiça curada seca, utilizando tecnologia industrial foi realizado por CHASCO *et al.* (1996). Analisaram quatro estágios do processamento, após a trituração, a fermentação, duas semanas de secagem e no produto final, avaliando os valores de L a b croma (C) e tonalidade (H). Constataram que a variação de L nos 4 estágios foi pequena, porém os valores de a b, C e H diminuíram. Análises de cor no centro e na superfície das amostras foram feitas e especialmente durante a fermentação verificaram que os valores no centro eram menores que na superfície. No produto final obtiveram inversão dos dados, provavelmente ocasionado pela perda de umidade do produto.

SOFOS (1983) estudou o efeito da redução de sal (NaCl) em salsicha avaliando cor, textura, flavor e aceitabilidade do produto. Com relação à cor, realizou análise na superfície e no centro das amostras utilizando o sistema L, a, b. O autor constatou que na superfície os valores de L foram maiores que no centro, já os valores de a e b menores, fato observado para todas as amostras. Portanto a redução dos níveis de sal

(2.5, 2.0, 1.5%) não incorreu em mudanças de cor nos períodos avaliados (3, 15, 24, 38 dias).

2.2 AÇÃO DO CLORETO DE SÓDIO EM CARNES

O papel bacteriostático do sal, isto é, o poder de inibição do crescimento das bactérias, quando utilizado em concentrações suficientes, está no abaixamento da a_w . Uma concentração de 10% inibe o crescimento de numerosos microorganismos, porém a 5% sua ação se dará mais sobre os anaeróbios.

Com relação ao gosto salgado, este é devido ao anion Cl^- , enquanto que o cátion Na^+ tem seu efeito principal sobre a capacidade de estimular receptores sensoriais. Parte do Cl^- dissociado forma um complexo com as proteínas, estável ao frio, porém com o aquecimento, esse é destruído. Isso explica que para uma mesma quantidade de sal, um produto cru parece menos salgado que quando cozido (GIRARD, 1991).

É interessante reportar o efeito do sal na capacidade de retenção de água. Para valores de pH abaixo do ponto isolétrico, a adição de NaCl (2%) provoca a diminuição de retenção de água na carne. Isto se deve à neutralização das cargas positivas das proteínas pelos íons Cl^- , diminuindo, desta forma, a repulsão entre as cadeias proteicas e como consequência ocorrerá um encolhimento da matriz. Para valores de pH acima do ponto isoelétrico, os íons Na^+ não interagem com as cargas negativas das proteínas com

a mesma extensão, e desta forma as cadeias proteicas sofrem repulsão, produzindo um “inchaço” da matriz, com conseqüente aumento da capacidade de retenção de água da carne. Por outro lado, altas concentrações de sal provocam a desidratação na carne devido a desnaturação das proteínas (MOTARJEMI,1988).

Ou seja, quando usado em baixas concentrações, a adição de sal provoca o aumento da capacidade de retenção de água devido à repulsão eletrostática das cadeias peptídicas adjacentes, originada pela ligação dos íons salinos. Mas, à proporção em que o sal se difunde para o interior dos músculos, forma-se um complexo com as proteínas que têm uma pressão osmótica mais elevada que a solução salina, provocando um fluxo no sentido inverso ao da água (PARDI *et al.*, 1994)

No processamento de carnes salgadas, sabe-se que a osmose provocada pelo sal, promove forte exsudação de líquido tissular, com o conseqüente arraste de proteínas, vitaminas e outros componentes hidrossolúveis da matéria prima. Em concentração salina de 8% e em pH 6.0, 25% de proteína é solubilizada (SHIMOKOMAKI, *et al.* 1987).

GRAU (1965) citado por PARDI *et al.* (1994), ao descrever o mecanismo da ação do sal na cura de carnes, mostrou a seguinte sequência:

- a carne fresca, tratada com quantidades crescentes de sal, torna-se volumosa inicialmente, aumentando muito o teor de água retida, e o pH torna-se levemente ácido;
- a seguir, quando a carne absorve em torno de 5% de sal, a quantidade de água retida alcança também o máximo;

- continuando-se a adição de sal, alcançando-se a concentração de NaCl de 10 a 12%, inverte-se o processo: os feixes musculares diminuem o volume e a carne, em conjunto, deixa de ganhar e passa a perder sua própria água;
- continuando-se a adição de sal, chega-se a um ponto final em que os feixes não perdem mais água e, devido à alta concentração salina, as proteínas são desnaturadas.

Com relação ao efeito do sal na variação da cor de carne fresca, estes foram relatados por SEIDEMAN *et al.* (1984), que são devidos basicamente a dois mecanismos prooxidantes. No primeiro, o sal aumenta o potencial de oxidação da mioglobina diminuindo a capacidade de “buffering” da carne, e o segundo promove a diminuição da tensão do oxigênio da carne, levando à oxidação do pigmento. Pela reação de oxidação, com uso do sal, este deslocaria a reação no sentido de formação de metamioglobina.

2.3 DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA / ATIVIDADE DE ÁGUA

O interesse no tratamento de alimentos utilizando soluções altamente concentradas na remoção de água e controle de incorporação de soluto no produto, está aumentando. Essa técnica é denominada classicamente “Desidratação Osmótica” (POTING *et al.*, 1966) e mas recentemente tem sido chamada “Desidratação por impregnação - imersão” ou processo “DII” (COLLIGNAN & RAOULT-WACK, 1992).

Portanto, essa técnica baseia-se na imersão de alimentos inteiros ou em fatias, em solução hipertônicas, dando origem a dois fluxos paralelos e em contra-corrente: saída da água do produto para a solução e migração de solutos da solução para o interior do sólido. O aspecto interessante deste processo é que ele efetua, simultaneamente, uma redução da quantidade de água no produto e uma incorporação de outros sólidos aos já existentes, acarretando uma diminuição da atividade de água.

Muitos pesquisadores têm estudado os diferentes aspectos da desidratação osmótica, tais como o tipo de concentração de soluto empregado, tempo e temperatura de processo, a combinação do processo de osmose com outras operações unitárias, qualidade do produto final, etc. (PONTING *et al.*; 1966; PONTING, 1973; RAOULT-WALK *et al.*,1992; TORREGGIANI, 1993). A taxa de remoção de água depende fortemente das variáveis e parâmetros do processo. No geral, quanto maior a concentração do soluto, o tempo de contato, agitação e a temperatura, maior a transferência de massa. A saída de água é mais favorecida pelo uso de altas temperaturas do que a entrada de soluto (PONTING *et al.*, 1966; LERICI *et al.*, 1985).

Trabalhando com batata e outros vegetais, ZOLULEVICH & CHUMAK (1974) descrevem a desidratação osmótica desses materiais em solução salina. Os autores relatam que devido ao baixo peso molecular, o NaCl em solução desenvolve um alto potencial osmótico mesmo a baixas concentrações, penetrando na parede vegetal do produto por difusão.

Utilizando soluções combinadas de sacarose e sal, COLLIGNAN & RAOULT-WACK (1994) estudaram a perda de água, o ganho de sal e de sacarose, e sua interação (sal/sacarose) em carnes e peixes. A sacarose pode elevar a saída de água e dificultar a entrada do sal, tornando-se interessante como um processo alternativo no processamento de carne e peixes salgados. Constataram também que o tempo de duração do processo pode ser reduzido e a entrada de sal melhor controlada. Efeitos sinérgicos entre sais e açúcares também foram estudados por LENART & FLINK (1984).

HAWKES & FLINK (1978), concluíram que quanto maior a concentração de solutos na solução desidratante, maior é a influência da agitação na transferência de massa. A agitação teria então o papel de colaborar na diminuição da resistência à transferência de massa, causada pelo aumento da viscosidade. Os autores avaliaram o efeito da agitação na desidratação osmótica de maçãs, imersas em solução de açúcar.

A taxa de transferência de massa aumenta significativamente com o aumento da temperatura, porém alguns fatores limitam a aplicação do processo, como no caso de vegetais, no escurecimento não enzimático, amolecimento da parede e a deterioração de aroma e sabor (PONTING *et al.*, 1966). A temperatura máxima de processo depende de cada produto. No caso de vagem concentrada osmoticamente em solução salina, 40 °C é muito alta, sendo sugerido pelos autores 20 °C como temperatura ideal de trabalho (BISWAL & BOZORGMEHR, 1991). Portanto todos os fatores interligados determinarão o tempo de contato do produto com a solução desidratante.

Todos os solutos altamente solúveis em água podem ser utilizados, sozinhos ou combinados, de forma a garantir um alimento de umidade intermediária estável. A

escolha da constituição da solução osmótica depende de considerações sobre a capacidade de abaixamento da atividade de água (a_w), influência sobre a cor, sabor, limite de tolerância no produto e custos (MIGUEL & KIECKBUSCH, 1995).

Os principais meios desidratantes são as soluções de sacarose, glicose, cloreto de sódio, glicerol e sorbitol, dentre outros agentes. Açúcares de baixo peso molecular como a glicose, frutose e sorbitol, favorecem o ganho de sólidos pela alta velocidade de penetração de suas moléculas, sendo este o principal efeito do processo. A adição de NaCl nas soluções osmóticas aumenta a força motriz, devido à capacidade de abaixamento da atividade de água (TORREGGIANI, 1993).

A atividade de água é uma medida muito importante na determinação da estabilidade de certos alimentos processados. A atividade da água em uma solução aquosa é a razão entre a fugacidade da água na solução e a fugacidade desta pura, na mesma temperatura e sob pressão total de 1 atm (MOORE, 1976). Assumindo-se que a fase gasosa (vapor de água) em contato com a solução seja um gás ideal, pode-se demonstrar que a_w é a relação entre a pressão de vapor da água na fase gasosa (P_w) e a sua pressão de saturação, ou a pressão de vapor da água pura (p_w^{sat}). Em termos de fase gasosa, esta razão é também a definição de umidade relativa. Portanto no equilíbrio:

$$a_w = \frac{P_w}{p_w^{sat}} = \frac{URE}{100} \quad (2.1)$$

sendo: URE umidade relativa do ar úmido em equilíbrio com o alimento

Mediante a diminuição da atividade de água, conferida por certos processos que diminuem a disponibilidade de água, melhora-se a conservação e reduz-se a flora microbiana dos produtos finais obtidos. Os diversos microorganismos toleram diferentes atividades de água mínimas. Quando se alcança o limite individual do valor de a_w , os respectivos microorganismos não podem se desenvolver nesse ambiente. Dentro dos fatores de estabilidade dos produtos, a atividade de água é um dos parâmetros que podem ser medidos facilmente e com precisão (RÖDEL *et al.*, 1990)

Devido à grande quantidade de água encontrada na maioria dos alimentos, estes apresentam uma a_w superior a 0,98. O crescimento de bactérias que influem na deterioração cessa em a_w inferiores a 0,90. A maioria das leveduras não cresce a a_w abaixo de 0,85 e os fungos em a_w abaixo de 0,70. Com poucas exceções, é possível afirmar que um alimento será estável ao desenvolvimento de microorganismos quando a_w for inferior a 0,60 e estes são classificados como desidratados. O produto entretanto não fica imune a reações químicas e enzimáticas que prosseguem mesmo até a_w próximo de zero (LABUZA, 1980).

A carne fresca, devido ao seu elevado teor de água, apresenta valores de atividade de água na escala superior dos alimentos ($a_w > 0,99$). Certos processamentos da carne diminuem a a_w do produto, em função sobretudo do teor de sal. Embutidos em geral apresentam valores da ordem de 0,96. Os valores para embutidos secos e presuntos crus são menores, variando de 0,80 a 0,92, (RÖDEL *et al.*, 1990).

Amostras de Charque foram caracterizadas por TORRES *et al.* (1994), que constataram tratar-se de um produto de umidade intermediária, com valores de atividade de água na faixa de 0,75 e umidade de até 45% (bu).

Um alimento típico da região do mediterrâneo, denominado de Basturma, produto cárneo de umidade intermediária, cujo processo de manufatura consiste na salga com posterior secagem (semelhante ao do Charque e “Jerked-beef”), foi caracterizado por LAZARIDES (1990), através da construção de isotermas de sorção. Nota-se nesse trabalho que se trata de um produto que tem a_w de 0,80 com aproximadamente 60% de umidade (bu, sem gordura) a 20 °C.

2.4 MEDIDAS DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO

A difusão é o processo no qual uma matéria é transportada de uma parte do sistema para outra, pelo resultado de movimentos moleculares aleatórios. Normalmente a força motriz é o gradiente de concentração (CRANK, 1975). O fenômeno da difusão pode ocorrer em sistemas sólidos, em fluidos parados ou escoando em regime laminar. O caso mais comum em alimentos é o primeiro.

O movimento molecular ocorre portanto, do potencial de alta para o de baixa, onde o fluxo é representado em termos de gradiente de concentração, conforme a equação 2.2

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial z} = -D \rho \frac{\partial X}{\partial z} \quad (2.2)$$

onde C é a concentração em kg/m³, X é a umidade, ρ é a densidade

Está é a lei de Fick para difusão em estado estacionário, sendo o fluxo de água ou sal (J), transportada por unidade de tempo e área, proporcional ao gradiente de concentração. O coeficiente de proporcionalidade (D) é chamado de coeficiente de difusão (m²/s).

CRANK (1975) apresentou diversas soluções analíticas para a equação de difusão, considerando diferentes condições iniciais e de contorno. Tratou também de casos onde a difusividade varia linearmente ou exponencialmente com a concentração. No entanto, estas soluções somente se aplicam a sólidos com formas geométricas simples e regulares. Para condições não estacionárias, a equação de difusão pode ser escrita em sistemas de coordenadas retangulares (x, y e z):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (2.3)$$

Assumindo que a difusão é unidimensional, a equação pode ser simplificada em:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.4)$$

Com relação à estrutura, os alimentos são frequentemente classificados sob o ponto de vista da porosidade, como materiais com capilares: rígidos (milho, trigo) ou coloidais (carne, tecido vegetal). Por esta razão, muitos estudos consideram a

combinação do fluxo capilar e da difusão de vapor como possíveis mecanismos de transporte nesses materiais. No entanto, o mecanismo real é difícil de ser estabelecido, uma vez que diferentes mecanismos podem ocorrer simultaneamente ou suceder-se uns aos outros em diferentes estágios do processo, sendo afetados por variações da umidade, temperatura, estrutura do material dentre outros fatores (MOTARJEMI, 1988).

Aparentemente, o problema de determinação da difusividade está na aplicação de modelos adequados de difusão, em sistemas reais. A possibilidade de aplicação, de soluções unidimensionais da Lei de Fick, foi verificada por STAHL & LONCIN (1979) em um modelo ou sistema real. Esses autores constataram que, em gêneros alimentícios sólidos, com estrutura heterogênea moderada, o fenômeno da difusão pode ser estimado utilizando-se a difusividade aparente. MOTARJEMI (1988) utilizou, com sucesso um modelo de difusão com difusão efetiva em carne, material coloidal, anisotrópico e estratificado (HEDRICK *et al.*, 1989).

Estudos de transporte de íons e da difusão de solutos não iônicos em alimentos e géis foram sumarizados por SCHWARTZBERG & CHAO (1982). Um dos procedimentos para obtenção do coeficiente de difusão de solutos em alimentos consiste na medida do perfil de concentração de soluto na matriz. FOX (1980); FAVETTO *et al.* (1981) trabalhando com carne e BELTON & WILSON (1982) com géis, também utilizando medidas de perfil de concentração e ajustando-as a modelos matemáticos adequados, estimaram coeficientes de difusão com sucesso.

MAURO & MENEGALLI (1995) fizeram um amplo estudo sobre a determinação de coeficiente de difusão, investigando a influência do fluxo global, da temperatura e concentração nos valores da difusividade de água e sacarose na desidratação osmótica de rodela de banana.

DIAZ *et al.* (1993) determinaram a difusão de NaCl e de isopropanol em sistemas modelo (matriz de gel pura e outra contendo além do gel, carboidrato, proteína e gordura). A concentração do NaCl foi determinada por condutividade elétrica e a de isopropanol através de cromatografia gasosa. Para o NaCl constataram que o coeficiente de difusão independe da concentração do gel, mas não da temperatura, ou seja aumenta com a elevação da temperatura, sendo da ordem de 10^{-9} m²/s. A difusão de isopropanol, por sua vez, com relação ao meio agar, é dependente da temperatura e da concentração do gel.

Trabalhando com queijo, ZORRILLA & RUBIOLLO (1991) desenvolveram equações matemáticas para modelagem da transferência de massa do NaCl durante a salga. Um modelo computacional foi empregado para a resolução e análise das equações de penetração de sal em cilindros finitos (unidimensional). O erro do modelo é menor que 10%. Também trabalhando com queijo branco, TURHAN & KALETUNÇ (1992) desenvolveram um modelo de difusão para o NaCl. O transporte de sal foi investigado variando as concentrações de salmoura (15 e 20% p/p) e temperaturas (4, 12.5 e 20 °C). Obtiveram erro menor que 10% na construção de perfil teórico e experimental da concentração do sal. Constataram que a difusividade do sal é constante, isto é, independente da concentração e da umidade, e varia com a temperatura de acordo com a

equação do tipo Arrhenius. A difusividade do sal no queijo branco foi estimada em $0.21 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ a 4°C e $0.31 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ a 12.5°C , nas duas concentrações de salmoura. Para a temperatura de 20°C a difusividade à concentração de 15% (p / p) foi de $0.39 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ e a 20% (p / p) $0.34 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Num extenso trabalho MOTARJEMI (1988), utilizou o método do perfil da curva de concentração para determinar a difusividade aparente da água em carne moída, obtendo valores de 0,1 a $0.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ em temperaturas de 5 a 30°C . Este método também foi utilizado na determinação do coeficiente de difusão do sal (NaCl) em géis, queijo e também aromas em gel (GROS & RÜEG, 1987).

Alguns valores de coeficiente aparente de difusão da água em produtos de carne e peixes, encontrados na literatura são reproduzidos na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Coeficientes de Difusão Aparente

MATERIAL	TEMPERATURA ($^\circ\text{C}$)	D_{ap} ($10^{-10} \text{ m}^2 / \text{s}$)
Bacalhau com 0,05 % de gordura	30	3,4 - 0,81
Haddock com 0,105 % de gordura	30	3,3 - 0,60
Bacalhau	- 5	0,42
	- 30	0.01
Carne	30	5,56
Carne (liofilizada)	25	0,30

Fonte: MOTARJEMI (1988).

PALMIA (1989) estudou a difusão de sal em presunto, utilizando cilindros de carne de 10 a 12 cm de comprimento e 1,5 cm de diâmetro, colocados em tubos de vidro cilíndricos de igual dimensão. Um dos lados era colocado na solução salina (mantida a 2°C e com agitação), enquanto o lado oposto era parafinado. Obteve-se nesta situação, um coeficiente de difusão efetivo do NaCl para o músculo suíno de $0,204 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Utilizando a solução da equação de placa plana infinita desenvolvida por CRANK (1975), RODGER *et al.* (1984), determinaram o coeficiente de difusão de NaCl (a 14%) e ácido acético (7%) em filés de arenque submetidos à essa solução. Ao tempo de exposição de uma hora, os valores observados a 10 e 20°C para o NaCl foram de 2,56 e $3,06 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ respectivamente, e para o ácido acético, 2,23 e $6,57 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ nas mesmas temperaturas.

GROS *et al.* (1984) coletaram e reavaliaram valores publicados de difusividade dos íons cloreto e sódio e outros solutos em carne suína e bovina. Utilizando técnica de difusão em célula DJELVEH & GROS (1988) investigaram os efeitos da temperatura e concentração na difusão do sal. Trabalhando com fatias carne (músculo bovino *semitendinosus* e suíno *longissimus dorsi*), determinaram os coeficientes de difusão iônico (NaCl e KNO_3) e não iônico (glicose) variando a temperatura de 5 a 25°C aos tempos de 0 a 180 min. Os valores obtidos para o coeficiente de difusão do NaCl a 10°C para carne suína foi de $2,59 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ e para bovina a mesma temperatura de $4,28 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Constatou-se que na variação da temperatura (de 5 a 25°C) os valores do coeficiente de difusão aumentaram em todos os casos. Constataram ainda que o

coeficiente de difusão do NaCl no músculo bovino *semitendinosus* é independente da orientação das fibras.

2.5 ANÁLISE DO PROBLEMA DE ENCOLHIMENTO

De uma maneira geral, os alimentos sofrem encolhimento durante a secagem ou desidratação osmótica. Essa perda de volume é causada pela remoção da umidade e em muitos casos a perda de volume do produto é igual ao volume de água perdido. Esse princípio da aditividade de volume só é válido, entretanto, em domínios de alta umidade.

O efeito do encolhimento no processo de secagem não é bem compreendido até o presente. Sabe-se que pode haver inclusive gerações de tensões internas, provocando fissuras e quebra do produto. Mas, como tudo isso influencia a difusão do solvente ou soluto, é ainda motivo de estudos.

Segundo SOBRAL & ROQUES (1992) um sério problema em meios deformáveis é a questão da solução da equação de difusão. O emprego das soluções analíticas encontradas em livros clássicos (CRANK, 1975), em coordenadas cartesianas, para a determinação da difusividade em meios deformáveis, acarreta em falsa dependência da difusividade e da concentração. Nesse caso, deve-se privilegiar a

utilização de soluções numéricas, seja por diferenças finitas (malhas fixas ou móveis), seja por elementos finitos.

As soluções analíticas de problemas de fronteiras móveis começam pela definição das referências e coordenadas. Quando a deformação implica somente na variação das dimensões do corpo, isto é, no encolhimento, é possível a utilização das coordenadas lagrangianas. Nesse caso, cada ponto nodal está posicionado num referencial independente do tempo, que é a matriz pura (ρ^0) isto é, relacionado com o volume real do sólido anidro. Esse sistema de coordenadas é também chamado de coordenadas sólidas ou materiais. Ele tem sido aplicado em problemas de difusão de solventes tanto na interpretação fickiana (VIOLLAZ & SUAREZ, 1988), como na visco-elástica (CAIRAULT *et al.*, 1989) e com a teoria do volume livre (LUSTIG & PEPPAS, 1987). Ele está presente também em trabalhos sobre secagem de meios deformáveis (FUSCO *et al.*, 1991; VIOLLAZ & SUAREZ, 1985; KECHAOU & ROQUES, 1989).

A coordenada lagrangiana (ξ) para um sistema simples onde as equações do movimento não são necessárias à solução de problemas de difusão é apresentada na equação (2.6). Ela se aplica à difusão unidimensional em placa plana ($i = 0$), à difusão radial em um cilindro ($i = 1$) ou em uma esfera ($i = 2$).

$$d\xi = \frac{\rho_j}{\rho_j^0} \left(\frac{z}{\xi} \right)^i dz \quad (2.6)$$

onde

ρ_j é a massa específica do componente j;

ρ_j^0 é a densidade do componente j puro;

j = carne (matriz);

Para mudar o sistema de coordenadas na equação da difusão é preciso inicialmente estabelecê-la. Parte-se das seguintes equações de continuidade:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_1 \vec{v}_1) = 0 \quad \text{Água} \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_2 \vec{v}_2) = 0 \quad \text{Carne (matriz)} \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial \rho_3}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_3 \vec{v}_3) = 0 \quad \text{Sal} \quad (2.9)$$

onde

v_j é a velocidade do componente j;

j = 1 para água;

j = 2 para carne;

j = 3 para o sal;

E da lei de FICK (em termos mássicos, W_1) considerando-se o fluxo de água e de sal, independentes, em relação à matriz de carne:

$$\rho_1 \vec{v}_1 = \rho D_{12} \vec{\nabla} W_1 + W_1 (\rho_1 \vec{v}_1 + \rho_2 \vec{v}_2) \quad (2.10)$$

$$\rho_3 \bar{v}_3 = \rho D_{32} \bar{\nabla} W_3 + W_3 (\rho_3 \bar{v}_3 + \rho_2 \bar{v}_2) \quad (2.11)$$

onde

ρ é a densidade da solução;

Como a deformação do material deve ser levada em conta ($\bar{v}_2 \neq 0$), é interessante reescrever a equação (2.7) com o fluxo da água em relação à carne $\bar{J}_1 = \rho_1(\bar{v}_1 - \bar{v}_2)$ e a equação 2.9 com fluxo do sal em relação à carne $\bar{J}_3 = \rho_3(\bar{v}_3 - \bar{v}_2)$:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \bar{\nabla} (\rho_1 \bar{v}_2) = \bar{\nabla} [\rho_1 (\bar{v}_1 - \bar{v}_2)] \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial \rho_3}{\partial t} + \bar{\nabla} (\rho_3 \bar{v}_2) = \bar{\nabla} [\rho_3 (\bar{v}_3 - \bar{v}_2)] \quad (2.13)$$

Os fluxos em função de v_2 podem ser recalculados então, a partir da equação 2.10 e 2.11, em termos de fração mássica baseada na massa da matriz ($X = \rho_1/\rho_2$ e $C = \rho_3/\rho_2$). A substituição desses fluxos nas equações 2.12 e 2.13, respectivamente, permite a obtenção das seguintes equações:

$$\rho_2 \left(\frac{\partial X}{\partial t} + \bar{v}_2 \bar{\nabla} X \right) = \bar{\nabla} (\rho_2 D_{12} \bar{\nabla} X) \quad (2.14)$$

$$\rho_2 \left(\frac{\partial C}{\partial t} + \bar{v}_2 \bar{\nabla} C \right) = \bar{\nabla} (\rho_2 D_{32} \bar{\nabla} C) \quad (2.15)$$

O termo da esquerda das equações 2.14 e 2.15, entre parênteses, corresponde à derivada substantiva (DX/Dt e DC/Dt) que representa uma variação temporal da Umidade (X) e da Concentração de sal (C), respectivamente, a uma velocidade v_2 , que por sua vez, representa a taxa de deslocamento (dZ/dt) de um ponto da matriz. Por outro lado, quando se utiliza as coordenadas lagrangianas, o referencial é a própria matriz e portanto, a distância desse ponto (ξ) é invariável ($d\xi / dt = 0$). Isso nos permite escrever então:

$$\left(\frac{D X}{D t} \right)_z \equiv \left(\frac{\partial X}{\partial t} \right)_\xi \quad (2.16)$$

$$\left(\frac{D C}{D t} \right)_z \equiv \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_\xi \quad (2.17)$$

Assim, utilizando-se as equações 2.6, 2.16 e 2.17, pode-se apresentar as equações da difusão 2.14 e 2.15 em coordenadas lagrangianas para difusão unidimensional numa placa plana:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial t} \right)_\xi = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(D_{12} \left(\frac{\rho_2}{\rho_2^0} \right)^2 \frac{\partial X}{\partial \xi} \right) \quad (2.18)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_\xi = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(D_{32} \left(\frac{\rho_2}{\rho_2^0} \right)^2 \frac{\partial C}{\partial \xi} \right) \quad (2.19)$$

Por comparação das equações 2.18 e 2.19 com a equação clássica da difusão ($\partial C/\partial t = D_{12}\nabla^2 C$), observam-se as seguintes relações entre os coeficiente de difusão aparente (D_a para água e D_s para o sal) e o coeficientes de difusão mutual (D_{12} e D_{32}):

$$D_a = D_{12} \left(\frac{\rho_2}{\rho_2^0} \right)^2 \quad (2.20)$$

$$D_s = D_{32} \left(\frac{\rho_2}{\rho_2^0} \right)^2 \quad (2.21)$$

A relação de ρ_2/ρ_2^0 pode ser calculada com uma função da umidade, desprezando-se o volume do sal no sistema. A lei da aditividade de volumes ($v_t = v_1 + v_2$) permite o estabelecimento da seguinte equação:

$$\frac{\rho_2}{\rho_2^0} = \frac{1}{1 + \varepsilon X} \quad (2.22)$$

onde ε é o coeficiente de encolhimento do produto, normalmente obtido pela relação entre ρ_1^0/ρ_2^0 .

Como nem sempre é possível a determinação de ε , pode-se obtê-lo através da curva de encolhimento [$v = f(X)$]. No caso de encolhimento anisotrópico, onde o volume perdido implica apenas na redução da dimensão característica (L), ε pode ser calculado da seguinte equação:

$$\frac{L}{L_s} = 1 + \varepsilon X \quad (2.23)$$

onde L é a espessura do sistema e L_s a espessura final (da matriz pura).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Este estudo foi centrado nas etapas de salga úmida e seca, visualizadas por A e B, no diagrama de fluxo do processo em escala industrial :

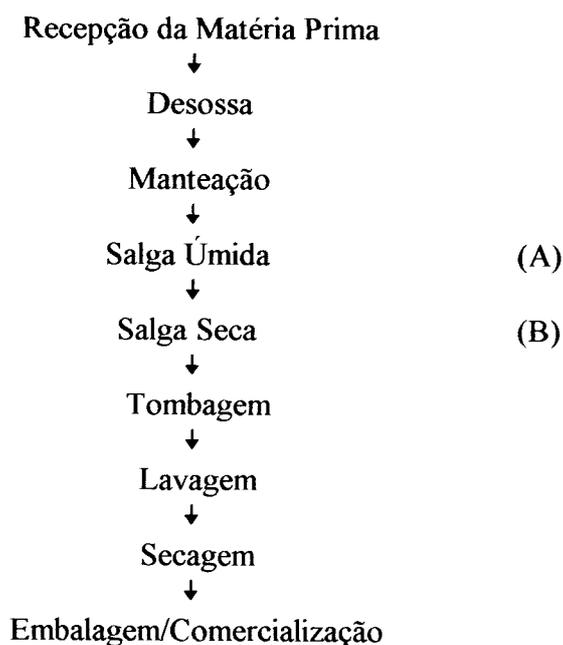


Figura 3.1 Diagrama de Fluxo do Processo de Carne Salgada Desidratada

No processo industrial, na etapa de salga úmida, o contato das peças de carne é com uma solução saturada de NaCl mantida sob agitação, já na salga seca, com uma única frente de sal grosso. O desenvolvimento experimental deste trabalho baseou-se no processamento de charque e de “jerked-beef com relação às formas de contato, tempos e temperatura.

Assim, com este trabalho estudou-se a transferência de massa em mantas de carne salgadas e determinou-se o coeficiente de difusão efetivo do NaCl e da água, verificando a influência da temperatura de desidratação osmótica (10 e 20 °C). Avaliaram-se as variações de umidade, de concentração de NaCl, de atividade de água e cor durante o processo. A perda de água, perda de peso e ganho de sal também foram estudadas. A atividade de água em função do tempo foi comparada à atividade de água predita para o sistema carne / solução salina.

3.1 Material

Todos os experimentos foram realizados utilizando-se o acém (*m. trapezius*), as peças foram confeccionadas com matéria prima fresca na tentativa de minimizar interferências (exudação e contaminação microbiológica dentre outras). As quantidades eram estimadas de acordo com o tempo do experimento e consumidas de imediato. Utilizou-se sempre sal grosso comercial.

3.2 Métodos Associados à Desidratação Osmótica

3.2.1 PADRONIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

O acém era fatiado manualmente no sentido perpendicular ao das fibras da carne, obtendo-se pedaços de 1,0 cm de espessura, 10,0 cm de comprimento e 5,0 cm de

largura, conforme figura 3.2. Pode-se então considerar que a geometria utilizada foi de uma placa plana infinita, com a relação espessura/comprimento de 1:10



Figura 3.2 Esquema das peças

3.2.2 SALGA ÚMIDA

As amostras, em quadruplicata, devidamente pesadas e identificadas, mantidas em contato com a solução desidratante em recipiente com agitação magnética, segundo a figura 3.3.

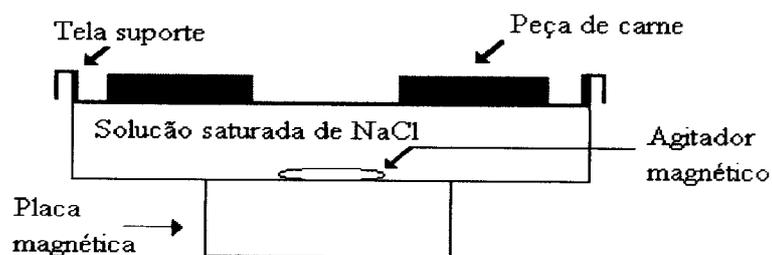


Figura 3.3 Sistema de banho agitado para difusão do sal na carne

Com o intuito de garantir a transferência de massa unidirecional, os pedaços de carne eram colocados sobre um suporte metálico de aço inox, fixo e ajustado a um recipiente de vidro, que continha solução saturada de sal, dessa forma era mantido o contato uniforme com a superfície do material.

A salmoura saturada era preparada pela dissolução da quantidade requerida de NaCl em água destilada. A concentração de sal nas duas temperaturas estudadas era de 35,72g de NaCl/100g de água a 10 °C e de 35,82g de NaCl/100g de água a 20 °C. Visando o equilíbrio térmico das peças e da solução, estas foram mantidas previamente à temperatura em que ocorreu o experimento. A relação produto solução era de 1:10 v/v, para assegurar concentração constante da solução durante todo processo.

Após um período de imersão, as peças de carne eram lavadas com água destilada e colocadas sobre papel absorvente, e a solução desidratante renovada para o próximo ensaio. Portanto cada experimento, de quatro amostras, corresponde a um tempo t.

Em cada ensaio as amostras foram retiradas de 10 em 10 minutos até 50 min (tempo industrial), depois a 70, 95, e 120 minutos de processo.

A perda de peso (P.P.) em relação à massa inicial do produto, foi determinada pela pesagem da amostra antes e depois do processo e calculada através da equação a seguir:

$$P P = \frac{M_i - M_t}{M_i} \quad (3.1)$$

onde M_i é a massa total do produto no tempo inicial e M_t é a massa total no tempo t.

A perda de água (P.A.) foi definida através da seguinte equação:

$$PA = \left(\frac{(X_{bu_i} M_i) - (X_{bu_t} M_t)}{M_i} \right) 100 \quad (3.2)$$

onde:

X_{bu_i} é a umidade inicial em base úmida do produto;

M_i é a massa inicial do produto;

X_{bu_t} é a umidade no tempo t na base úmida do produto;

M_t é a massa no tempo t do produto;

O ganho de sal (G.S.) pelas amostras desidratadas por impregnação imersão, foi determinado como segue:

$$GS = \left(\frac{(1 - X_{bu_t}) M_t - (1 - X_{bu_i}) M_i}{M_i} \right) 100 \quad (3.3)$$

As amostras coletadas eram pesadas e os valores apresentados foram calculados como a média dos resultados, apresentando com desvios padrão inferiores a 0,50.

Após a pesagem, parte das amostras eram destinadas à análise de cor, enquanto outras eram destinadas à análise de umidade, atividade de água e determinação analítica de cloreto de sódio, perfazendo para cada tempo, 12 análises. Portanto, foram utilizadas duas formas de avaliação de ganho e perda de massa: por pesagem (perda de água e ganho de sal) e quantificação analítica (a perda de umidade e teor de cloreto de sódio).

Na análise de cor realizada na superfície das peças, tomou-se o cuidado de determinar a cor padrão de cada peça “in natura” e da qual sofreu o processo. Ambas foram colocadas em recipiente branco para não interferir na leitura. Utilizou-se um colorímetro da marca Minolta modelo Chroma Meter CR 300 do laboratório de Tecnologia de Carnes, do DTA, Unicamp. O sistema de leitura utilizado foi o CIE L*, a*, b* na avaliação de cor das amostras, sendo o aparelho previamente calibrado com o branco padrão ($L^* = 97,71$, $a^* = -0,59$, $b^* = 2,31$). O número de medidas realizada em cada peça foi em triplicata (total de 12 leituras), obtendo valores médios de L*, a*, b* para cada tempo de processo. As formas mais detalhadas de avaliação dos parâmetros de L*, a*, b* encontram-se no apêndice I sobre teoria da cor.

3.2.3 SALGA SECA

Os ensaios para estudo da salga seca foram realizados de maneira similar à úmida, porém, ao invés do uso da salmoura, utilizou-se uma camada de 3 a 5 mm de sal grosso.

A matéria prima devidamente cortada era pesada e identificada e a cada tempo do experimento as peças em quadruplicata eram colocadas no suporte e mantidas em contato com a frente salina de acordo com a figura 3.4, nessa etapa foi colocado um filme de PVC na superfície da carne que não estava em contato com o sal.



Figura 3.4 Sistema de difusão do sal na carne

Ao término de cada ensaio, as peças foram retiradas, lavadas com água destilada, secas em papel toalha, pesadas e a espessura medida.

A investigação da transferência de massa foi realizada à temperatura de 10°C (temperatura industrial) e 20°C, sendo retiradas amostras (peça) a cada 12 horas até se completar o tempo total de 96 horas de salga seca.

A perda de peso (PP), a perda de água (PA) e o ganho de sólidos (GS) foram determinados de acordo com as equações 3.1, 3.2 e 3.3 respectivamente.

A análise de cor foi feita da mesma maneira realizada para salga úmida. A seguir as peças foram trituradas e retirada aliquotas em triplicata para análise de umidade, atividade de água e determinação de cloreto de sódio em função do tempo.

3.2.4 ENSAIOS EM TEMPOS PROLONGADOS

Ensaio em tempos prolongados foram realizados com o objetivo de estudar as variações de ganho de soluto e a perda de umidade, para verificar se o equilíbrio entre as

amostras e a solução era atingido. Os experimentos, como descrito para a desidratação osmótica, com as soluções saturadas de NaCl na salga úmida, e com a camada de sal grosso na seca, foram realizados nas temperaturas de 10 e 20 °C. Na salga úmida as amostras foram retiradas nos tempos 3, 4, 6, 12, 24, 48, 60, 72, e 120 horas; na salga seca a 144, 192, 240 horas e 15 dias e preparadas para análise como descrito anteriormente. Os valores de equilíbrio das salgas foram determinados quando estes apresentavam-se constantes, ou seja não variavam com o tempo do experimento.

3.2.5 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE

Os coeficientes de difusão da água e do sal na salga úmida foram calculados através da solução analítica desenvolvida por CRANK (1975), considerando-se a geometria de placa plana infinita, transferência de massa unidirecional e resistência externa à transferência de massa desprezível. A solução é dada pela equação:

$$\frac{W_0^i - W_t^i}{W_0^i - W_{eq}^i} = 1 - \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} e^{\left(\frac{-D_{ap}(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2} \right)} \quad (3.4)$$

onde W representa a fração mássica adequada: $i = \text{sal}$, $W = C$, quando $i = \text{água}$, $W = X$; e os sub-índices representam o tempo inicial (0), o tempo decorrido (t) e o tempo infinito (eq); n é o número de termos da série, D_{ap} é a difusividade aparente em m^2/s , L é a espessura da placa em metros.

No caso da salga seca, onde o encolhimento da carne não foi desprezível, empregam-se as soluções analíticas do item 2.5 (Análise do Problema de Encolhimento), na determinação da difusividade da água e do sal. Permite que com esse desenvolvimento analítico, utilizar a equação 3.4, trocando L por L_s , obtendo a seguinte equação :

$$\frac{W_0^i - W_t^i}{W_0^i - W_{eq}^i} = 1 - \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} e^{\left(\frac{-D_{ap}(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L_s^2} \right)} \quad (3.5)$$

O cálculo de L_s é obtido pela equação 2.23, que o correlaciona ao coeficiente de encolhimento (ϵ), determinado por regressão linear utilizando os pontos experimentais da espessura da amostra em função da umidade.

A espessura da placa foi obtida pela média de 10 medidas realizadas com um paquímetro antes e após a desidratação.

Neste trabalho, as soluções analíticas foram utilizadas para ajuste dos dados experimentais, considerando-se os seis primeiros termos da série. Utilizou-se para tanto o pacote Statistica 5.0.

3.3 Métodos Analíticos

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA PRIMA E PRODUTO FINAL

As amostras da carne “in natura” e da carne desidratada osmoticamente (salga úmida e seca) foram trituradas e submetidas à análise de determinação de umidade e

atividade de água. O teor de umidade foi determinado colocando-se as amostras em placas de petri e em estufa de convecção forçada à temperatura de 105°C até atingir peso constante, de acordo com LANARA (1981). Através dos teores iniciais (matéria prima) e do produto desidratado osmoticamente, foi possível determinar a perda de umidade ocorrida em cada tempo do experimento.

Para a determinação da atividade de água das amostras, foi utilizado um higrômetro eletrônico Decagon-Aqualab CX 2T, do Laboratório de Frutas e Bebidas do DTA - Unicamp. As amostras foram colocadas em frascos de plástico herméticos (cápsulas), e mantidas em geladeira por um período de 24 horas, para que se atingisse o equilíbrio. Na realização da análise, as cápsulas foram previamente equilibradas no banho do aparelho à temperatura de 20°C, em triplicata para cada tempo estudado.

O conteúdo de sal das amostras desidratadas osmoticamente foi avaliado, através da quantificação de íons Cl^- , seguindo-se o método de titulação direta com $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$ utilizando K_2CrO_4 como indicador (Método de Mohr modificado pelo Laboratório de Carnes do DTA, Unicamp, apêndice II).

As amostras “in natura” foram ainda caracterizadas quanto ao conteúdo de proteínas, cinzas e lipídeos de acordo com AOAC (1975), PEARSON (1976) e BLIGH & DYER (1959) respectivamente (apêndice II); cujos resultados médios são: proteínas 19%, cinzas 3,2%, e lipídeos 2,7%.

As diversas concentrações são apresentadas em bases convenientes (base úmida, base seca, com ou sem sal, etc) para as discussões. As mudanças de base são descritas no apêndice III.

3.4 Métodos de Ajuste Matemáticos

Na determinação das taxas com relação à umidade (X) e a concentração de NaCl (C) das etapas de salga úmida e seca, foram usadas equações de ajuste do tipo exponencial ou potencial, obtidas através do utilitário Excel (Microsoft®) ou do Statística 5.0, para representação dos pontos experimentais. O critério de ajuste das equações foi a que apresentava maior coeficiente de correlação (r^2).

3.5 Predição da Atividade de Água

Os valores experimentais foram comparados a valores preditos e a valores de atividade de água para soluções puras de NaCl de concentração equivalente ao teor de sal na carne.

Para predição da atividade de água utilizou-se equação de ROSS (1975) :

$$a_w = (a_{w1})(a_{w2}) \quad (3.6)$$

onde:

a_{w1} é a atividade de água da carne fresca (0,99);

a_{w2} é a atividade de água da solução pura de NaCl;

No cálculo do teor de sal no produto, utilizou-se uma base de cálculo denominada de base solução (apêndice III). Essa base é constituída apenas do solvente e

do soluto envolvido na desidratação osmótica. Fornecendo-se então as concentrações de sal e utilizando valores tabelados por CHIRIFE & RESNIK (1984), determinou-se os valores da atividade de água da solução pura de NaCl (a_{w2}). Utilizou-se ainda o teste-t, com $p = 0.025$, na análise de significância entre os valores experimentais e preditos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No processamento da carne salgada desidratada, durante os experimentos, podem-se notar as alterações sofridas pela penetração do sal na carne. O comportamento observado nas salgas com relação à perda de umidade, penetração de sal, variação da atividade de água, cor, dentre outras mudanças sofridas, que foram avaliadas nos itens a seguir.

4.1 Avaliação da perda de umidade com o tempo de salga

- **SALGA ÚMIDA**

Na figura 4.1.1 encontram-se os valores de umidade (base úmida) obtidos na desidratação osmótica ocorrida na salga úmida às temperaturas de 10 e 20 °C. Através desses dados é possível constatar uma redução de umidade do produto, no tempo proposto para o experimento. Ao término do experimento (120 min) verifica-se que a redução de umidade foi mais acentuada no ensaio a 20 °C que a 10 °C, onde as amostras atingiram 68,3% e 70,5% respectivamente.

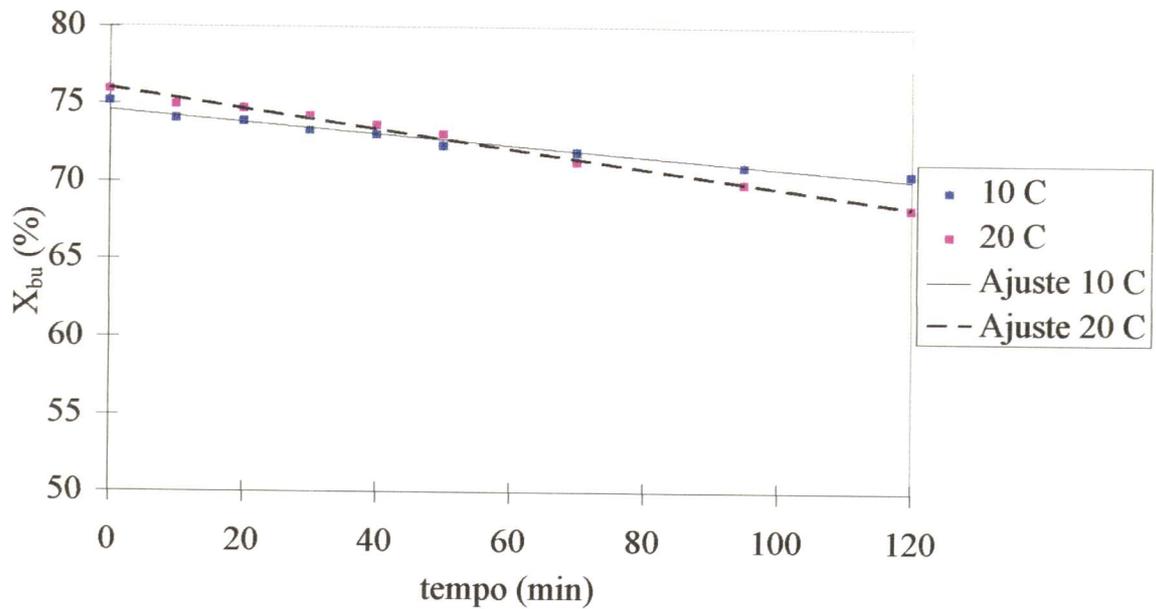


Figura 4.1.1 Valores de umidade base úmida a 10°C e 20°C na salga úmida.

Observa-se que os pontos experimentais podem ser representados por uma equação exponencial: $X = 74,675 e^{-0,0005t}$ ($r^2 = 0,98$) para 10 °C e $X = 76,018 e^{-0,0009t}$ ($r^2 = 0,99$) para 20 °C. A derivação dessas equações permite então o cálculo da taxa de desidratação, cujos resultados são apresentados na tabela 4.1.1, em função do tempo.

Tabela 4.1.1 Taxas de redução da umidade a 10 e 20 °C na salga úmida

t (min)		$-\frac{dX}{dt} 10^{+2} (\text{min}^{-1})$			
		20	50	70	120
T °C	10	3,69	3,64	3,60	3,52
	20	6,72	6,54	6,42	6,14

A tabela mostra que as taxas para 20°C foram superiores que a 10°C, em todo domínio de tempo. Os valores obtidos comprovam as tendências observadas, verificando-se que o aumento de 10°C dobra as taxas de redução. Por isso, a pseudo-constante de primeira ordem (k) obtida das equações de ajuste praticamente dobram com o aumento da temperatura avaliada ($k_{10^{\circ}\text{C}} = -0,0005$ e $k_{20^{\circ}\text{C}} = -0,0009$). Esse aumento com a temperatura é comum e bem explicado por modelos baseados na teoria cinética.

Em processos convencionais de secagem, a taxa da secagem costuma ser maior que neste caso. Deve-se contudo, notar que nos processos de desidratação osmótica, a retirada de umidade costuma ser muito pequena (da ordem de 5 pontos percentuais neste caso), ocorrendo na região de alta umidade, que pode corresponder ao período de taxa constante na secagem convencional.

Observa-se ainda, que tanto a 10°C como 20°C a taxa de desidratação diminui ligeiramente com o tempo. Isto pode estar sendo causado pela penetração de soluto, que aumenta a pressão osmótica no interior da carne causando uma força motriz no sentido contrário ao fluxo, indicando que, com o tempo, a remoção de água tenderá a ser mais difícil. A dificuldade de remoção de água ao longo do tempo, segundo MAZZA & LEMAGUER (1980), está relacionada à natureza coloidal e hidrofílica de muitos materiais alimentares, como a carne, por esse motivo causa maior retenção de moléculas de água que em materiais inorgânicos.

Uma outra forma de se apresentar os resultados, muito comum nos estudos de secagem com ar, é expressar a umidade (X) em base seca em função do tempo, como na figura 4.1.2. A cinética de desidratação é a mesma descrita anteriormente.

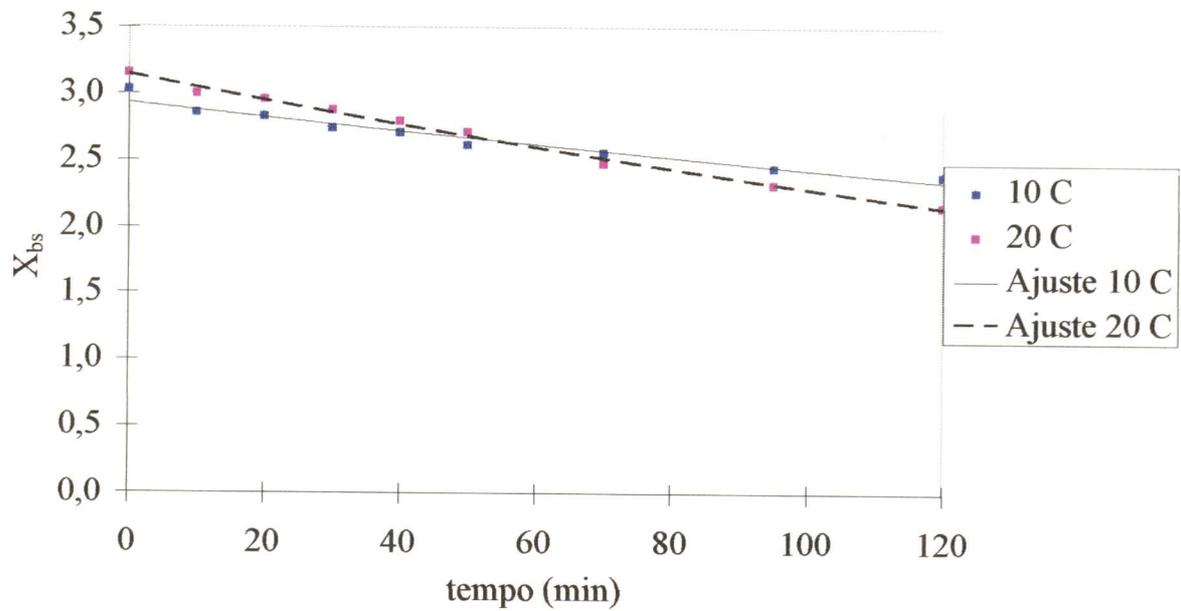


Figura 4.1.2 Valores de umidade base seca a 10°C e 20°C na salga úmida úmida.

- SALGA SECA

Na figura 4.1.3 estão graficados valores de umidade (base úmida) por tempo, encontrados nos ensaios a 10 e 20°C. Na salga seca onde os tempos de exposição ao sal são maiores, nota-se uma queda mais acentuada no início do processo. Decorrido esse período a diminuição da umidade é menor.

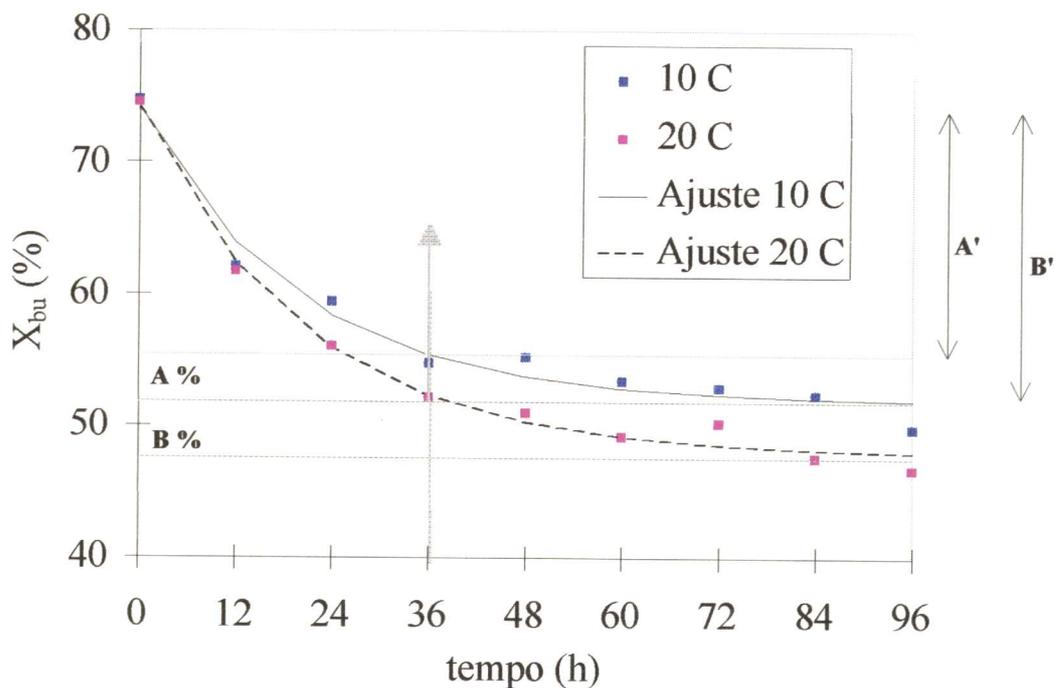


Figura 4.13 Valores de umidade base úmida a 10 e 20°C na salga seca

Analogamente ao detectado no processo de salga úmida, a redução da umidade foi maior para temperatura de 20°C também na salga seca. Ao término de 96 horas os valores obtidos foram de 49,83 e 46,71 % a 10 e 20 °C, respectivamente. Na representação dos pontos experimentais obtiveram as seguintes equações de ajuste: $X = 51,80 + 22,31e^{-0,0507t}$ ($r^2=0,97$) para 10°C e $X = 47,79 + 26,46e^{-0,04907t}$ ($r^2 = 0,99$) para 20°C. A derivação dessas equações possibilitou determinar as taxas de remoção de umidade em função da temperatura que se encontram na tabela 4.1.2.

Tabela 4.1.2 Taxas de redução da umidade a 10 e 20 °C na salga seca

T °C \ t (h)		$-\frac{dX}{dt} 10^{+2} (\text{h}^{-1})$				
		12	24	36	48	96
10		61,50	33,50	18,23	9,92	0,87
20		72,05	39,98	22,19	12,31	1,16

Nos tempos iniciais a queda na taxas de redução da umidade é mais acentuada, como era esperado, pois com a elevação da temperatura esse efeito foi mais sensível. Como pode ser observado nas primeiras 12 horas do ensaio, as taxas de perda de umidade são mais elevadas sendo reduzidas ao longo do tempo. Provavelmente no início do processo a diferença de concentração entre o meio externo e o interno da carne, possibilitou a maior migração da umidade inclusive por capilaridade, porém com o decorrer do tempo do experimento a penetração do sal e a contração de volume da matriz influenciaram de maneira drástica na diminuição das taxas. Após 36 horas a 10 °C a amostra perdeu 25,69% (A') de umidade estando a aproximadamente a 5,78% (A%) do equilíbrio. A 20 °C perdeu 30,25% (B') de umidade, ficando a 7,89% (B%) do equilíbrio, como B' > A' e B > A, fica comprovado que a 20 °C o processo perde mais umidade. Observa-se o comportamento exponencial das taxas de redução de umidade, tendendo a zero, ao final do processo.

Verifica-se que o efeito da temperatura não foi tão acentuado como observado na salga úmida. Os valores das pseudo constante diferem pouco entre si; $k_{20^{\circ}\text{C}}$ é praticamente igual a $k_{10^{\circ}\text{C}}$, provavelmente pela forma de contato .

Com base nas taxas obtidas na salga úmida e seca, convertendo os valores da tabela 4.1.2 (apresentadas em horas) para minutos, é possível comparar as taxas de remoção de água que se deu nos processos. Pode-se considerar então, que a salga úmida apresenta uma maior dx / dt que a seca, nas temperaturas estudadas. Provavelmente isto se deve à penetração de NaCl e sua interação com carne, pois de certa maneira, o mecanismo da difusão do sal somado ao encolhimento da matriz, na salga seca, dificultaria a saída da água, justificando as taxas menores que as da salga úmida. Como a saída de água está intimamente ligada à penetração do sal, será avaliado a seguir a concentração de NaCl com o tempo.

4.2 Avaliação da Concentração de NaCl com o tempo

• SALGA ÚMIDA

Os resultados da evolução da concentração de sal nas amostras, durante a salga úmida, estão apresentados na figura 4.2.1. Nota-se que a tendência de penetração do sal é maior para a temperatura mais elevada (20°C). Os valores obtidos da concentração de sal na base seca são de 12,75% a 10°C e de 13,75 % a 20 °C ao término do processo.

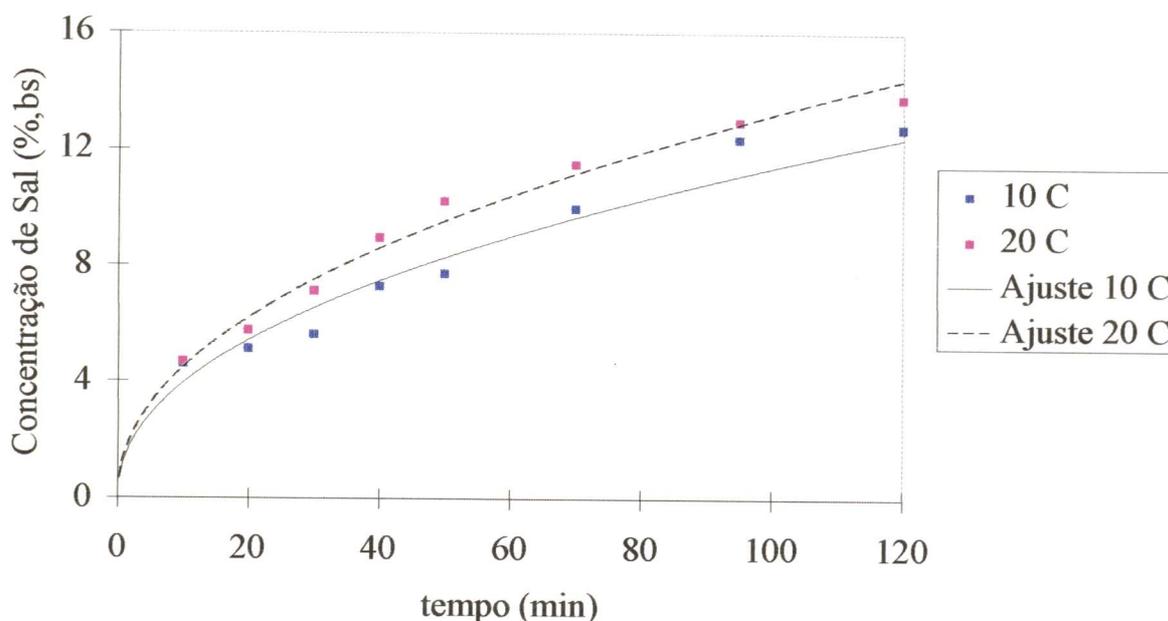


Figura 4.2.1 Valores da concentração de NaCl na salga úmida a 10 e 20 °C

As taxas de penetração de sal foram calculadas, de maneira equivalente à anteriormente na variação de umidade. As seguintes equações de ajuste foram encontradas para esse caso; $C = 1,3758 t^{0,4592}$ ($r^2 = 0,94$) para 10 °C e $C = 1,5303 t^{0,4681}$ ($r^2 = 0,98$). Os valores obtidos na derivação das equações estão na tabela 4.2.1.

Tabela 4.2.1 Taxas de concentração de NaCl a 10 e 20 °C na salga úmida

T °C \ t (min)		$\frac{d C}{d t} 10^{+2} (\text{min}^{-1})$			
		20	50	70	120
10		12,50	7,60	6,36	4,75
20		14,50	8,94	7,47	5,61

A tabela mostra que as taxas a 20 °C foram superiores que a 10 °C, comprovando a tendência da análise anterior. O ganho de sal tende a decair com o tempo, como ocorre em todo processo de transferência de massa transiente.

A taxa de entrada de sal mais elevada no início do processo é devido à grande força motriz entre a solução interna, que está diluída, e a solução hipertônica (LAZARIDES *et al.*, 1995). A queda da taxa (embora a solução osmótica continue concentrada), é resultado da entrada do soluto, que provoca dois fenômenos: (1) formação de uma camada de sal na superfície do produto comportando como uma barreira à saída de água e (2) aumento da concentração interna de NaCl devido a entrada do sal com a redução da umidade, reduzindo o potencial motriz.

- SALGA SECA

Neste tipo de processo, pode-se constatar que os valores obtidos no experimento a 20°C foram maiores que a 10°C, para a concentração de cloreto de sódio. A diferença em

termos de concentração de NaCl não foi tão acentuada entre as duas temperaturas. Em 96 h o teor de sal para 20 °C foi de 33.24% e para 10 °C de 32.4%.

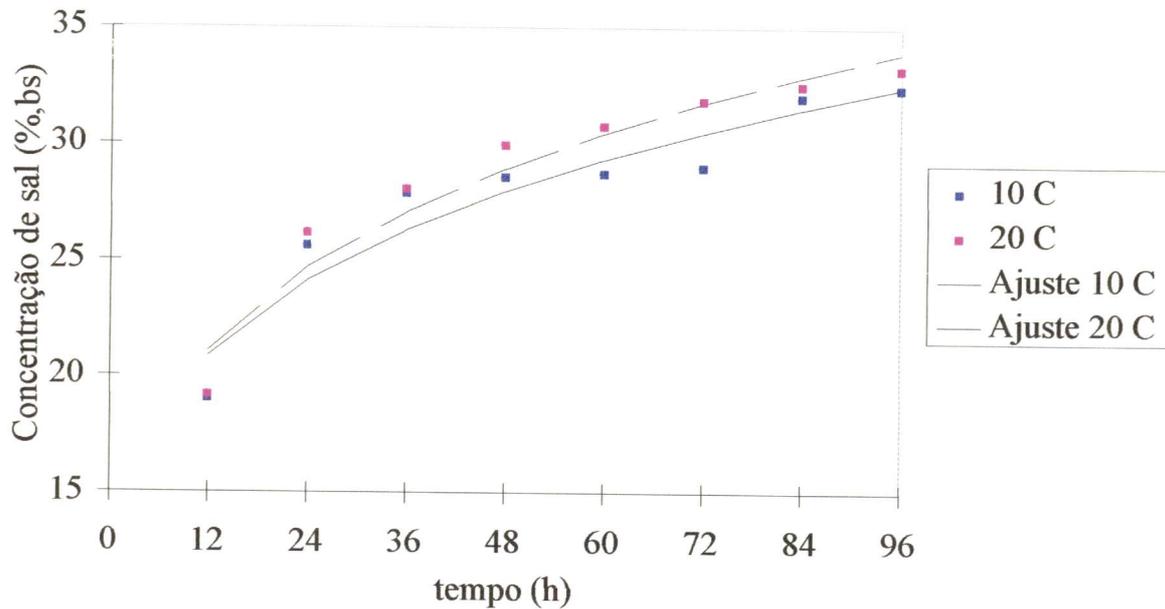


Figura 4.2.3 Valores da concentração de NaCl (base seca) na salga seca a 10 e 20 °C

É possível que neste caso, como as mantas de carne estão em contato com o sal grosso e não com a solução salina, a influência da temperatura na desidratação seja menos acentuada. Além disso, o tempo de exposição das amostras é muito maior, sendo possível que nas duas temperaturas tenha se chegado próximo da condição de equilíbrio.

Observa-se que os pontos experimentais da figura 4.2.3 podem ser representados por uma equação tipo lei da potência: para 10 °C, $C = 11,59t^{0,2276}$ ($r^2 = 0,91$) e 20 °C, $C = 11,108t^{0,2481}$ ($r^2 = 0,94$). Foi possível determinar através das equações, as taxas de concentração do cloreto de sódio cujos resultados se encontram na tabela 4.2.2, em função do tempo.

Tabela 4.2.2 Taxas concentração de NaCl a 10 e 20°C na salga seca

T °C \ t (h)		$\frac{d C}{d t} 10^{+2} (h^{-1})$				
		12	24	36	48	96
10		38,70	22,65	16,56	13,26	7,76
20		42,54	25,26	18,62	15,00	8,91

A tabela mostra que as taxas para 20°C foram maiores que as de 10°C, confirmando as tendências discutidas anteriormente. A diminuição dos valores das taxas de concentração com o tempo, para uma mesma temperatura de processo pode ter a mesma explicação discutida para o processo de salga úmida, em que a formação de uma camada de sal na superfície do produto somada à desnaturação das proteínas da carne, podem dificultar a penetração do soluto. Outras discussões serão feitas mais adiante, quando do cálculo da difusividade aparente.

Convertendo a tabela 4.2.2, em os valores das taxas de concentração de sal são expressas em horas, para minuto os valores obtidos para as duas temperaturas são inferiores aos determinados na etapa de salga úmida. Indicando que a forma de contato da salga seca, potencializou o efeito da dificuldade de penetração do sal na carne.

FAGUNDES (1982) citado por PARDI *et al.* (1994), confrontou a salga seca e úmida (tempos iguais à salga seca) na produção de charque, analisando a penetração do sal nos diversos estágios da fabricação. O autor observou ter havido diferença na velocidade de penetração do sal nas 24 horas iniciais, a salga úmida foi mais rápida. Nas 72 e 96 horas

subseqüentes as velocidades foram próximas. Observou também que a presença de gordura acarretava desuniformidade, interferindo nos resultados, dificultando a penetração do sal.

Portanto, tanto para taxa de remoção de água como da concentração de sal, os valores foram inferiores na salga seca, quando comparados à úmida. Porém industrialmente a etapa dominante é a seca. Uma das justificativas pode estar relacionada ao fato de que a interação do sal em solução, altera a cor característica (que é um atributo muito importante no produto final) e também o controle microbiológico da solução salina seria fundamental, porém dispendioso. O meio aquoso resultante do contato com a carne é propício ao desenvolvimento de microrganismo, que poderia levar à deterioração do produto.

4.3 Avaliação da perda de água, ganho de sal e a perda de peso com tempo de salga

Nestes ensaios foram estudadas a influência da solução desidratante (salga úmida), da frente salina (salga seca) e da temperatura na taxa de desidratação osmótica. A perda de água (PA), ganho de sal (GS) e a perda de peso (PP), foram avaliados para esta análise.

Na análise de desidratação osmótica, essas são formas típicas de avaliação, que quando apresentadas com os valores de equilíbrio do processo (através da análise a tempos prolongados), facilitam a visualização dos fenômenos (entrada de soluto e saída de água).

- SALGA ÚMIDA

A figura 4.3.1, ilustra o comportamento da perda de de água da carne e ganho de sal ao longo do processo de salga úmida a tempos prolongados, aqui graficados em horas. As linhas tracejadas representam o equilíbrio do processo, a temperatura de 20 °C, obtidos a tempos superior a 120 h. Os valores da perda de água e do ganho de sal foram calculados de acordo com as equações 3.2 e 3.3 respectivamente e os do equilíbrio, obtidos pelo ensaio a tempos prolongados, item 3.2.4.

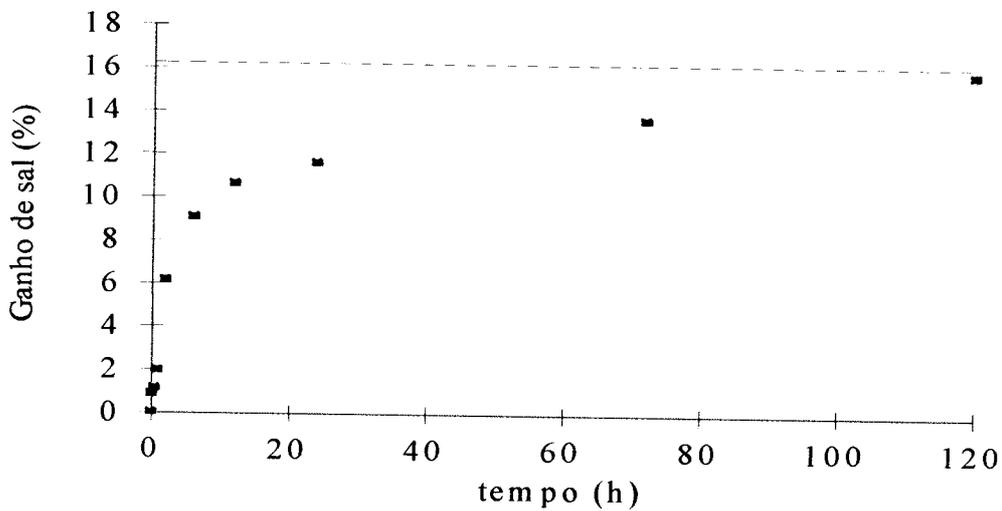
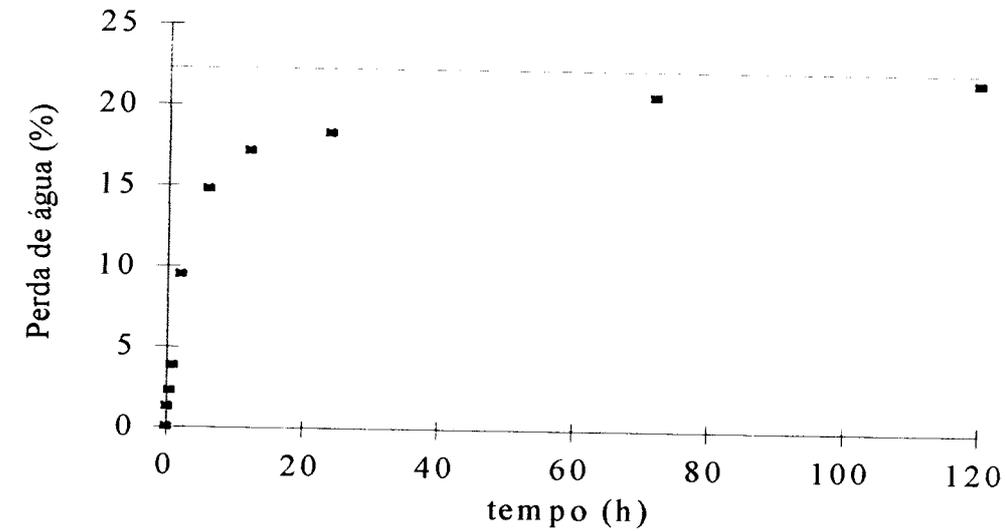


Figura 4.3.1 Perda de Água e ganho de sal da carne desidratada em solução concentrada a 20°C na salga úmida.

Esse comportamento de variação dos componentes é reproduzido também para salga úmida a 10 °C. Pode-se observar que as taxas de remoção de água e de ganho de sal são maiores no início do processo, decrescendo gradualmente com tempo. A análise mostra que a perda de água ocorre mais rapidamente que a entrada de soluto, nos 20 primeiras horas do processo.

A rápida perda de água no início do processo é devido à grande força motriz entre a solução interna da carne, que está diluída e a solução hipertônica. Portanto, a contínua penetração de sal seria responsável pela formação de uma camada do soluto na superfície. Essa camada interfere nos gradientes de concentração entre o produto e a solução e se comporta como uma barreira à saída de água. Ambas as curvas das figuras tendem a valores de equilíbrio. Porém a curva da perda de água se aproxima mais rápido do equilíbrio que a do sal, indicando que a penetração do NaCl pode regular o controle de tempo de contato com a solução salina.

Esta análise, vem confirmar as tendências apresentadas pelos ajustes das curvas das taxas obtidas para redução de umidade e de penetração do cloreto de sódio para salga úmida a 10 e 20 °C.

Outra variável muito analisada em processos de desidratação osmótica é a perda de peso (PP), importante na escolha da condição mais adequada de processo para a obtenção de um tipo específico de produto. Por meio das curvas de PP em conjunto com a PA (perda de água) e GS (ganho de sal) é possível saber qual dos fluxos (saída de água, entrada de sal) está governando o processo num determinado tempo.

Nas figuras 4.3.2 a 4.3.4 encontram-se as curvas de perda de peso, perda de água e ganho de sal, obtidas nos tempos normais de processo da salga úmida.

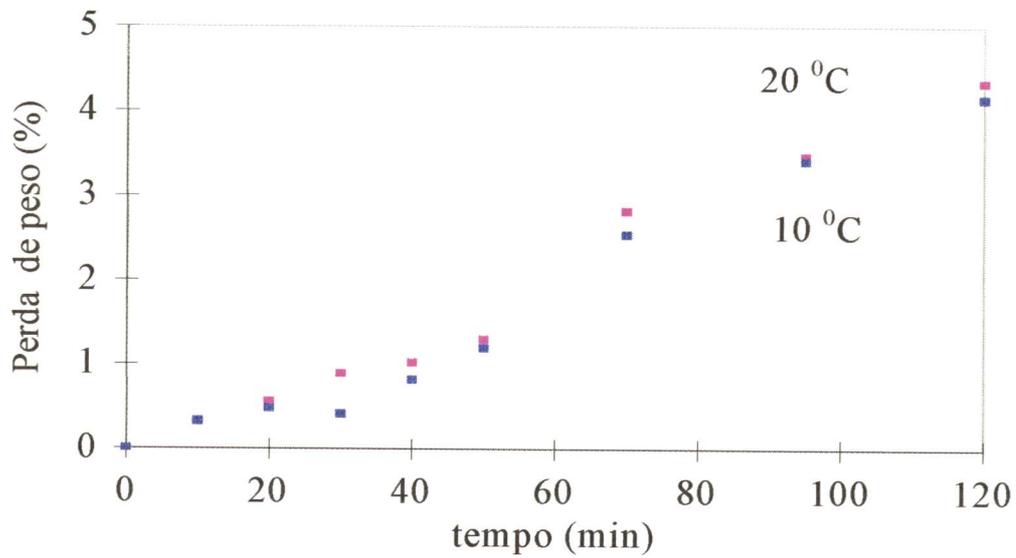


Figura 4.3.2 Perda de peso na salga úmida a 10 °C e 20°C

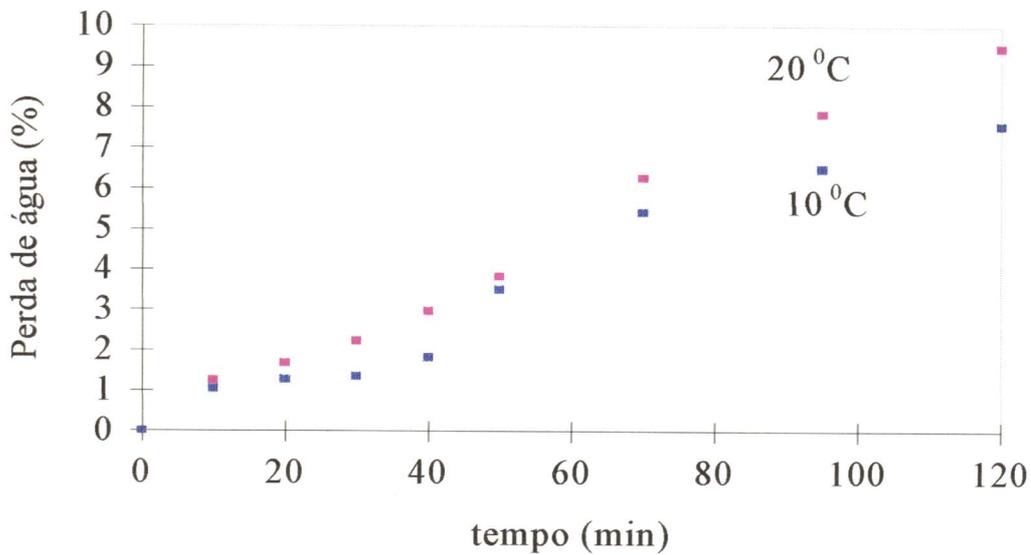


Figura 4.3.3 Perda de água na salga úmida a 10 °C e 20°C

Verifica-se que perda de água (figura 4.3.3), para as duas temperaturas de processo, é superior à perda de peso (figura 4.3.2), o que denota o ganho de sólidos, como pode ser observado na figura 4.3.4. O ganho de sólidos pode ser facilmente visualizado, pois trata-se da diferença em valor absoluto entre a perda de peso e a perda de água.

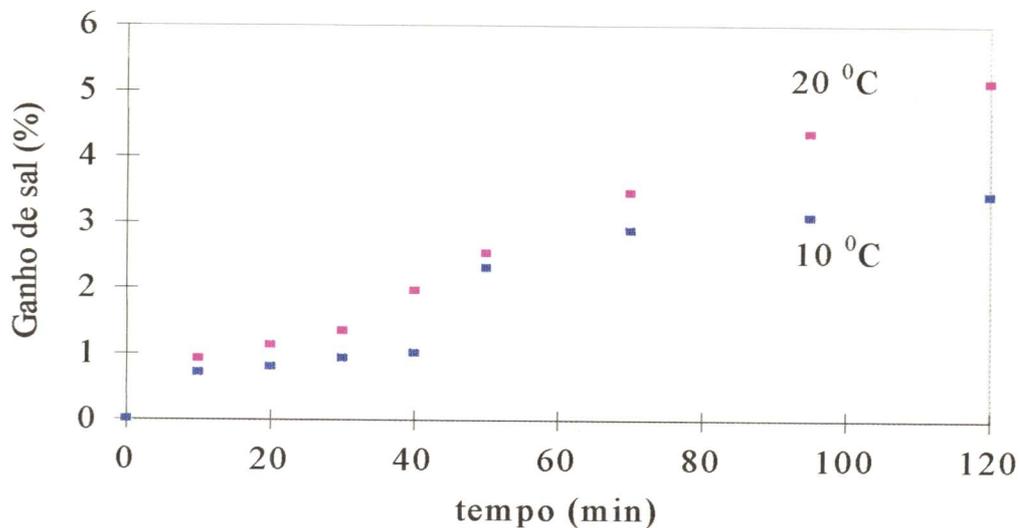


Figura 4.3.4 Ganho de NaCl na salga úmida a 10 °C e 20°C

Nessas figuras é possível observar a influência da temperatura no processo de desidratação osmótica. Como pode ser constatado, a perda de peso, de água e ganho de sal foram superiores a 20°C. Pode-se verificar que a perda de água, determinada nesse ensaio e perda de umidade (analisada no item anterior), para ambas as temperaturas, apresentaram valores próximos. É interessante observar-se que os resultados são semelhantes aos encontrados por determinação analítica, visto que perda de água é obtida de maneira quantitativa, através de balanços de massa do processo como descrito na equação 3.2.

SALGA SECA

Os resultados da perda de água e ganho de sal, e do equilíbrio do experimento, podem ser visualizados nas figuras 4.3.5 e 4.3.6.

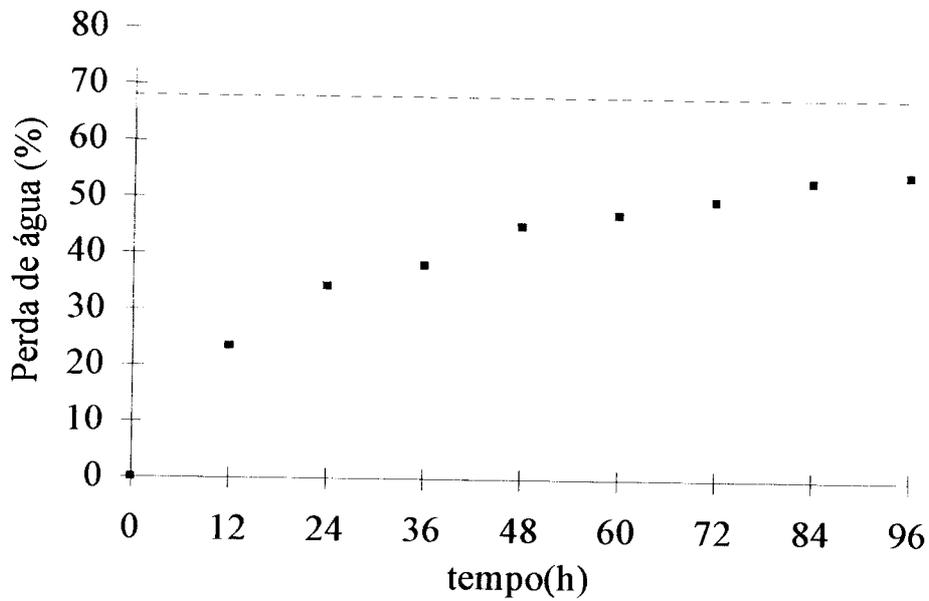


Figura 4.3.5 Perda de água da salga seca a 20⁰ C e seu equilíbrio

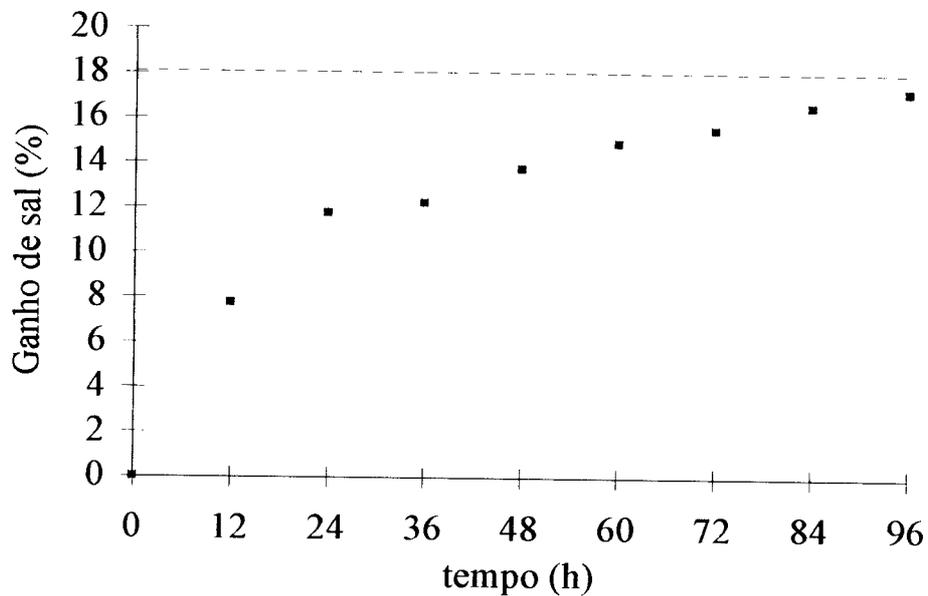


Figura 4.3.6 Ganho de sal da salga seca a 20⁰ C e seu equilíbrio

Ambas as curvas tendem ao equilíbrio (linhas tracejadas), porém a de ganho de sal aproxima-se mais rapidamente, indicando que nesse processo a perda de água controla o tempo de contato com a frente salina. Ocorre, portanto o contrário do observado na salga úmida. Isto é causado provavelmente pela impermeabilização ocorrida na superfície de

contato com o sal que somada ao encolhimento da matriz, dificulta de certa forma a saída de água do interior do material.

LENART & FLINK (1984) mostram que a redução de perda de água e ganho de soluto ocorre devido às mudanças estruturais do produto com encolhimento da matriz, ruptura das membranas das células da superfície, levando a uma compactação das camadas superficiais e a um aumento da resistência à transferência de massa.

Nos itens 4.1 e 4.2, em que se avaliou as taxas de perda de umidade e da concentração de NaCl, respectivamente, constatou-se que os valores das taxas da salga úmida (de perda de umidade e de sal) foram maiores, provavelmente devido ao sal em solução, difundir com mais facilidade. Porém, quando na análise a tempos prolongados de desidratação osmótica, pode-se verificar o domínio da salga seca frente a úmida, com relação à perda de água e ganho de sal.

Com relação às perdas de água ocorrida nas salgagens, na análise a tempos prolongados da desidratação osmótica ocorrida na salga úmida, verifica-se que o valor máximo atingido (a 20°C) foi de 21% (figura 4.3.1), na seca este valor é mais acentuado (68%).

Utilizando as mesmas equações 3.2.e 3.3 para o cálculo de perda de água e perda de peso, aplicadas para salga úmida, estas variáveis foram graficadas para as temperaturas de processo, que se encontram na figura 4.3.7.

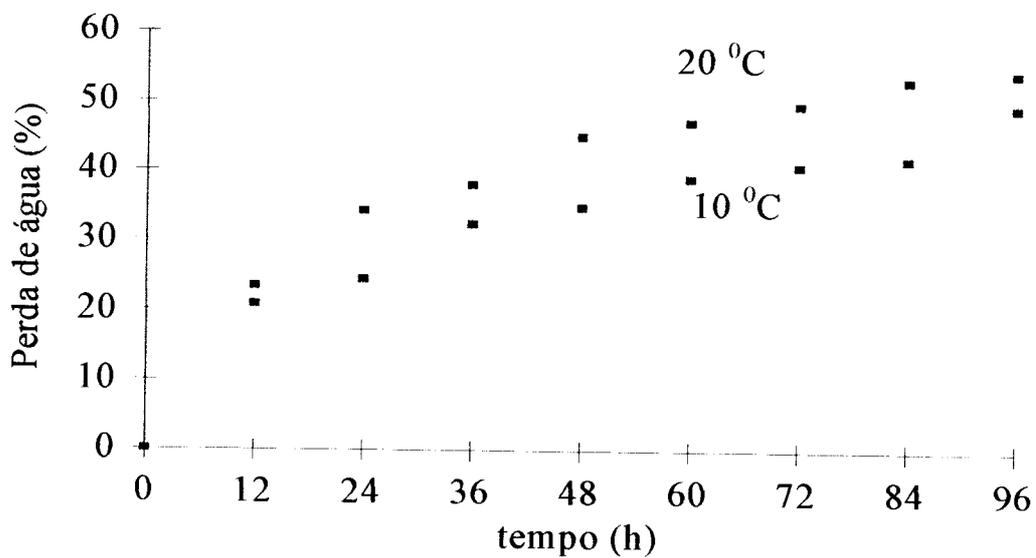
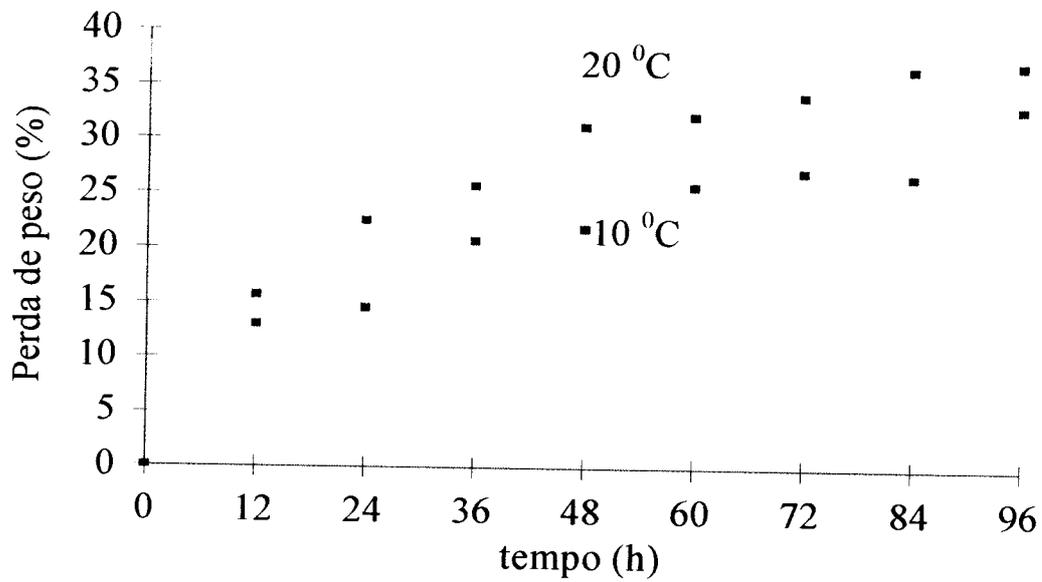


Figura 4.3.7 Perda de peso e de água na salga seca a 10 °C e 20°C

A figura mostra que a porcentagem de perda de água a 20 °C foi superior que a 10°C, atingindo um valor de 54 % ao tempo final de 96 h a 20 °C e menos de 50 % a 10 °C, implicando em alta porcentagem de perda de peso.

Verifica-se que as curvas de perda de peso e perda de água da carne no tratamento com a frente salina são de valores elevados. Constatou-se que ao término do experimento, após 96h, a porcentagem de perda de peso foi de 37% para 20°C e de 34% a 10°C. Como a perda de água foi superior, isso indica que o ganho de sólidos do processo é significativo, que pode ser visualizado na figura 4.3.8.

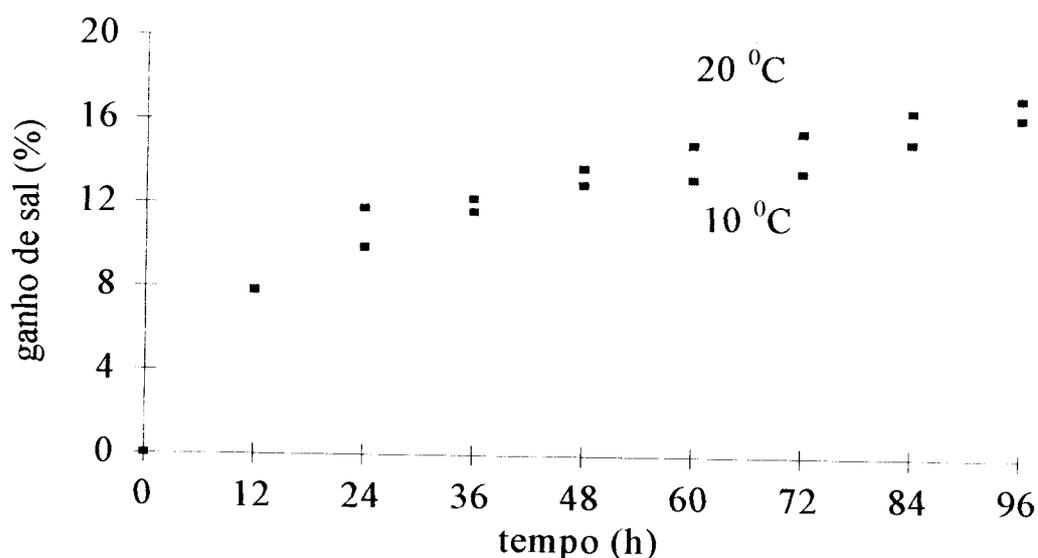


Figura 4.3.8 Ganho de sal da salga seca a 10 e 20 ° C

O ganho de sal do processo realmente foi elevado, com valores finais de 18 % para o tratamento a 20 °C e de 16% a 10 °C. Esses dados estão próximos dos teores de cloreto de sódio determinados analiticamente. Cabe dizer que os valores anteriormente apresentados (item 4.2), estão na base seca e que quando esse transformados para base úmida estão no mesmo nível dos obtidos por balanço de massa .

4.4 Determinação dos Coeficientes de Difusão Efetivos para Água e para o Sal

Os coeficientes de difusão da água e do sal na carne, no processo de salga úmida e seca, foram determinados conforme detalhado no capítulo 3, Materiais e Métodos.

Considerando-se que não existem interações de fluxo entre a difusão da água e a do sal, os modelos foram desenvolvidos sempre em relação à matriz sólida. Dessa maneira, é conveniente se trabalhar com as concentrações adequadas: $X = \rho_1/\rho_2$ para cálculo do coeficiente difusivo da água e $C = \rho_3/\rho_2$, para a do sal, aqui tratadas como base seca sem sal (apêndice III).

Para a determinação da difusividade, D_a (difusividade da água) e D_s (difusividade de do sal) na salga úmida, utilizou-se a equação 3.4. No caso da salga seca, onde se observou um encolhimento considerável, utilizou-se a solução analítica da equação da difusão em coordenadas Lagrangianas, através da equação 3.5.

Nas figuras 4.4.1 a 4.4.4, foram graficadas as relações entre as frações mássicas dos valores experimentais pelo tempo, onde W_0^i é a fração mássica no tempo inicial do componente i (sal ou água), W_t^i a fração mássica no tempo t do componente i , W_{eq}^i a fração mássica no equilíbrio do componente i , utilizadas no cálculo dos coeficientes da difusão da água e do sal, para as etapas de salga úmida e seca, onde se pode notar a boa concordância entre os pontos experimentais e as curvas teóricas calculadas por ajuste.

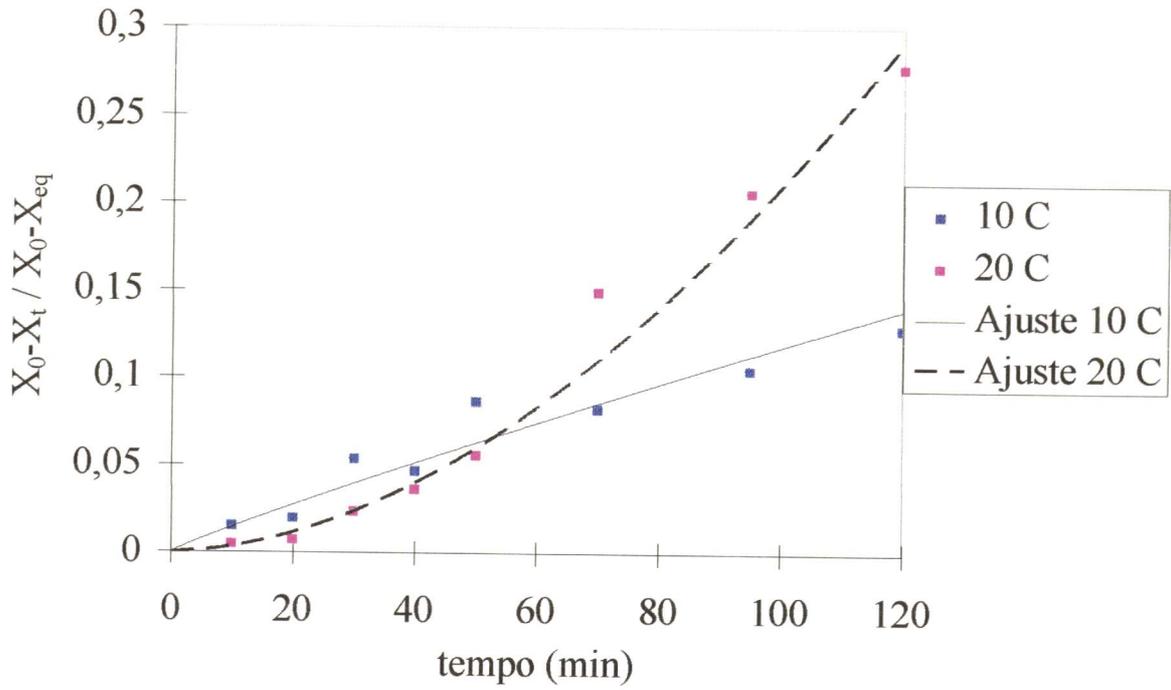


Figura 4.4.1 Relação da fração mássica da Umidade (base seca sem sal) na salga úmida

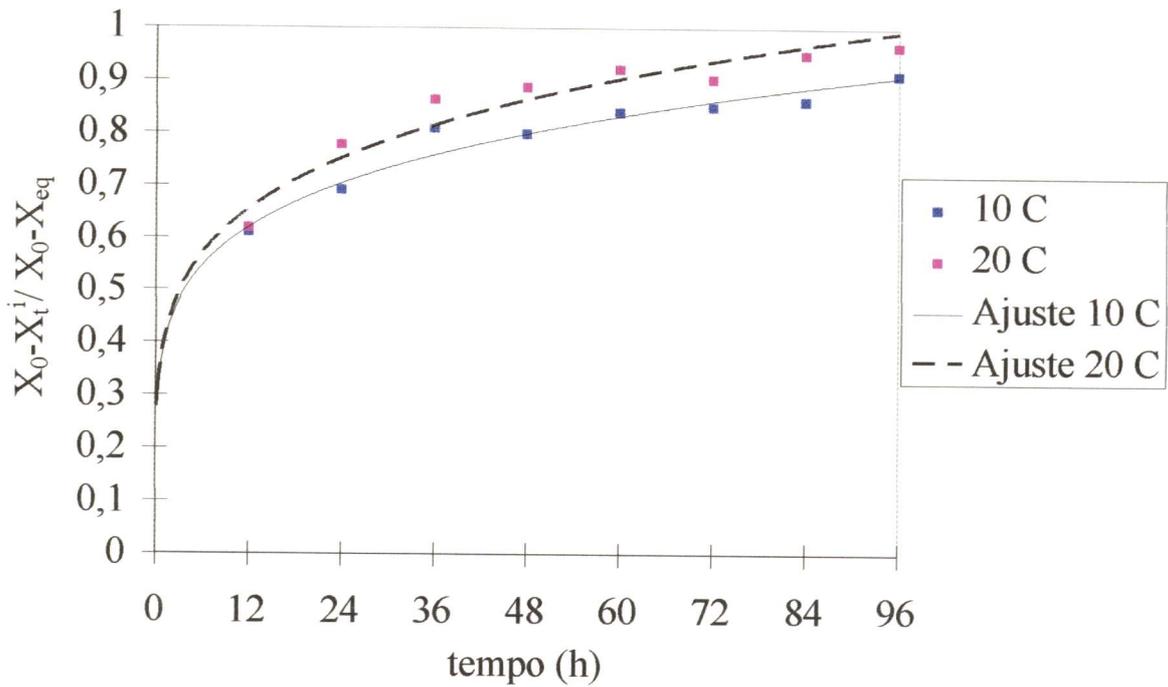


Figura 4.4.2 Relação da fração mássica da Umidade (base seca sem sal) na salga seca

Nas figuras 4.4.3 e 4.4.4 encontram-se as curvas da relação da fração mássica da concentração de NaCl na base seca sem sal para salgas úmida e seca, respectivamente.

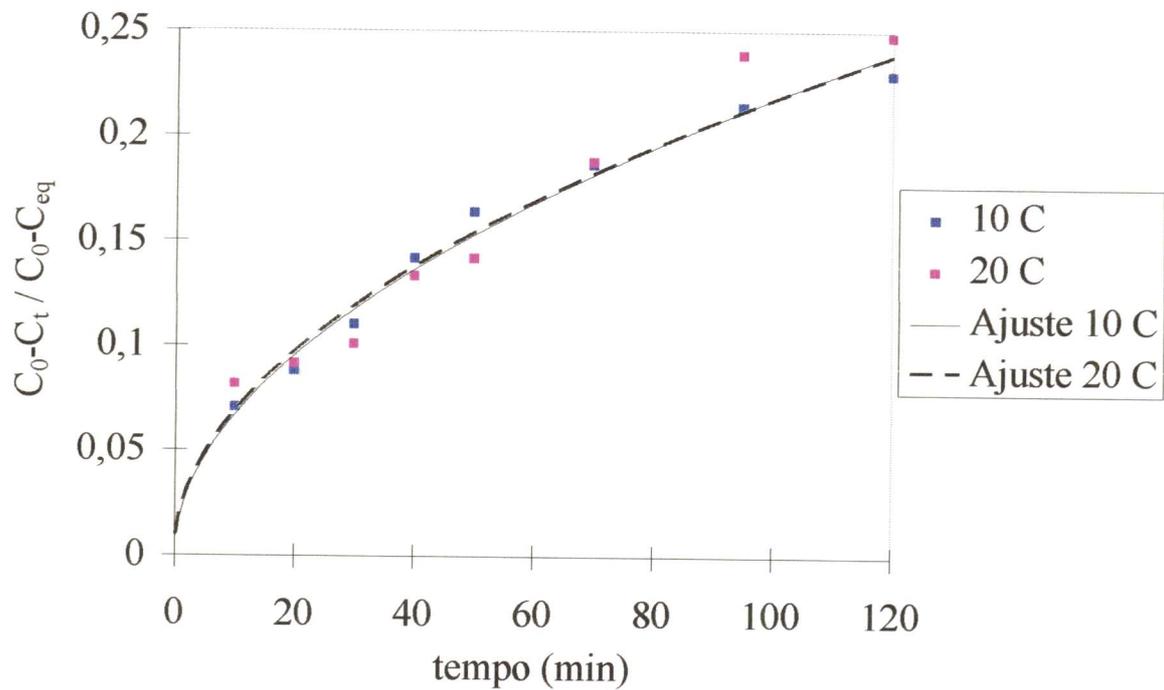


Figura 4.4.3 Relação da fração mássica da Concentração de NaCl (base seca sem sal) na salga úmida

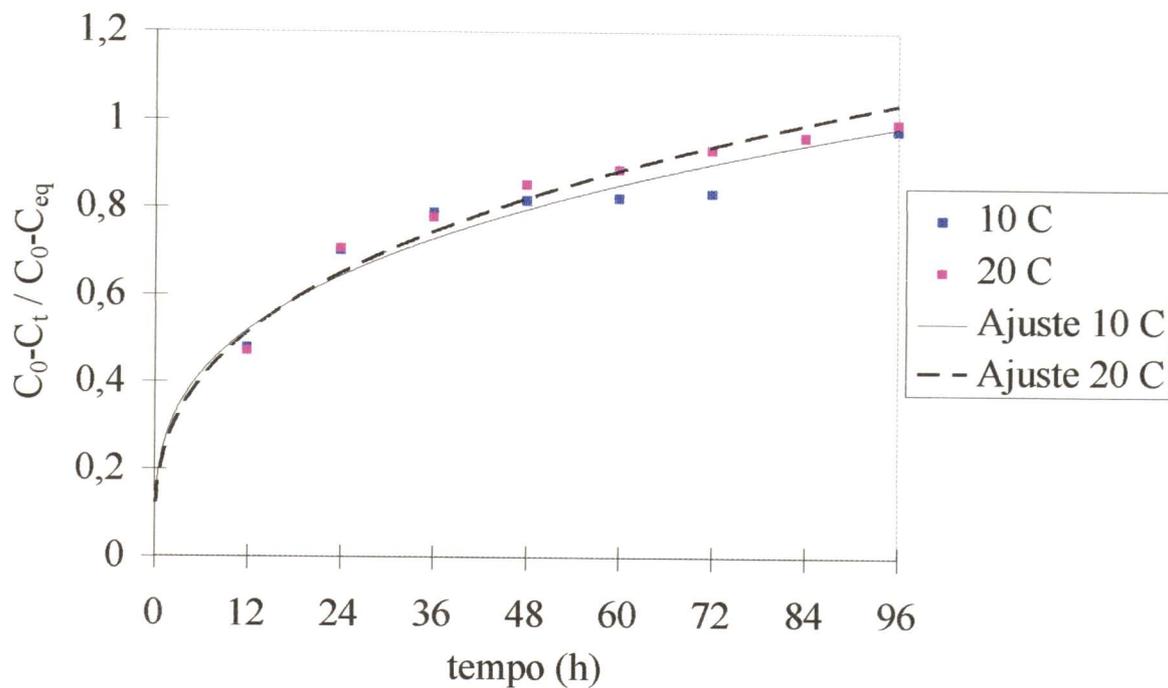


Figura 4.4.4 Relação da fração mássica da Concentração de NaCl (base seca sem sal) na salga seca

A tabela 4.4.1 mostra os coeficientes de difusão aparentes da água e do sal, para salga úmida, e na 4.4.2 para salga seca. Os valores foram obtidos nas duas temperaturas do experimento (10 e 20 °C) e foram calculados ajustando-se os dados das figuras 4.4.1 e 4.4.3 à equação 3.4 e das 4.4.2 e 4.4.4 à equação 3.5.

Tabela 4.4.1 Coeficientes de Difusão Efetivo para Água e para NaCl na Salga Úmida

Temp (°C)	D _{ap} água (10 ⁻⁹ m ² /s.)	r ²	D _{ap} sal (10 ⁻⁹ m ² /s.)	r ²	D _{ap} sal	D _{ap} sal (20 ⁰ C)	D _{ap} água (20 ⁰ C)
					D _{ap} água	D _{ap} sal(20 ⁰ C)	D _{ap} água(20 ⁰ C)
10	0,056	0,82	0,247	0,99	4,41	1,06	3.23
20	0,181	0,81	0,262	0,97	1,44		

Tabela 4.4.2 Coeficientes de Difusão Efetivo para Água e para NaCl na Salga Seca

Temp (°C)	D _{ap} água (10 ⁻⁹ m ² /s.)	r ²	D _{ap} sal (10 ⁻⁹ m ² /s.)	r ²	D _{ap} sal	D _{ap} sal (20 ⁰ C)	D _{ap} água (20 ⁰ C)
					D _{ap} água	D _{ap} sal(20 ⁰ C)	D _{ap} água(20 ⁰ C)
10	4,09	0,84	17,21	0,93	4,21	1,12	2,11
20	8,63	0,91	19,37	0,99	2,24		

Observa-se nas tabelas acima, que os valores dos coeficientes de difusão relativos à salga seca são superiores aos valores da salga úmida. A relação entre os coeficientes calculados são: 3,23 e 2,11 para a água e de 1,06 e 1,12 para o sal. Esses resultados comprovam a prática que o sal segundo FRENTZ & MIGAUD (1976) citados por PARDI (1994), o sal quando colocado seco sobre a carne se dissolve no sulco superficial, e na mesma temperatura, penetra mais rapidamente que o da salmoura.

Muito provavelmente, na salga úmida, a resistência à transferência de massa na salmoura não é desprezível, apesar da agitação. Considerando-se então, que a agitação

magnética não foi suficiente para provocar $Bi \rightarrow \infty$, a difusão ocorreu mais lentamente. E, como modelo considera equilíbrio instantâneo na superfície da parede, ele tende a subestimar a difusividade.

Por outro lado, na salga seca, a resistência à transferência de massa se restringe à dissolução do sal no sulco celular, que pode ser considerado como um fenômeno extremamente rápido. Além disso, a exudação do sulco não provoca resistência, porque, o exudado é imediatamente eliminado por gravidade, através do suporte perfurado.

Pode-se observar ainda nas tabelas 4.4.1 e 4.4.2, que os valores de $D_{ap\ sal} > D_{ap\ água}$, em ambas as temperaturas e tratamentos, apresentando relações de 4,41 e 1,44 na salga úmida e de 4,21 e 2,24 na seca a 10 e 20 °C respectivamente.

O coeficiente de difusão aparente da água apresentam valores coerentes com os relatados pela literatura em termos de ordem de grandeza (MOTARJEMI, 1988; MAURO & MENEGALLI, 1995; AZUARA *et al.*, 1992; GEKAS & LAMBERG, 1991). Com relação aos valores do coeficiente de difusão para o cloreto de sódio em carne, determinados nesses experimentos, também são da mesma ordem dos encontrados na literatura (FOX, 1980; PALMIA & BOLLA, 1992; DJELVEH & GROSS, 1988).

Segundo, FOX (1980) o coeficiente de difusão do cloreto de sódio em salmoura em músculo bovino *semitendinosus* vale $2,52 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a 10 °C, este praticamente igual os encontrados neste trabalho: $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ a 10 °C e $2,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ a 20 °C. Infelizmente, são raros os trabalhos que tratam da difusão em que se utiliza o sal diretamente em contato com a carne.

Assim, apesar da concordância dos resultados apresentados neste trabalho com a literatura, a explicação para esse comportamento é difícil de ser postulada. Sem dúvidas são necessários experimentos mais finos e precisos para elucidar esse fato.

Observa-se ainda, que o efeito da temperatura sobre os coeficientes de difusão é mais pronunciado no caso do sal do que com a água, em ambos tratamentos. No caso da salga úmida, o coeficiente de difusão do sal a 20 °C é 3,2 vezes maior que a 10 °C, enquanto que na salga seca, essa relação diminuiu para 2,1. No caso da água, as relações entre D_{ap} a 20 e 10 °C, em ambos os tratamentos são da ordem de 1,1. Esses resultados indicam que a difusão de sal na carne tem uma maior energia de ativação que a da água.

4.5 Avaliação da Atividade de Água

A carne fresca é um alimento de alta atividade de água, próxima de 1,0. Através do seu processamento (solução desidratante e frente salina) a a_w do produto é diminuída e a consequência direta está na conservação do produto.

A evolução da atividade de água do produto com o tempo de processo, foi estudada na salga úmida e seca. Os resultados são apresentados a seguir:

SALGA ÚMIDA

A evolução da a_w das amostras, no processo de salga úmida, às temperaturas a 10 e 20°C pode ser observada na figura 4.4.1.

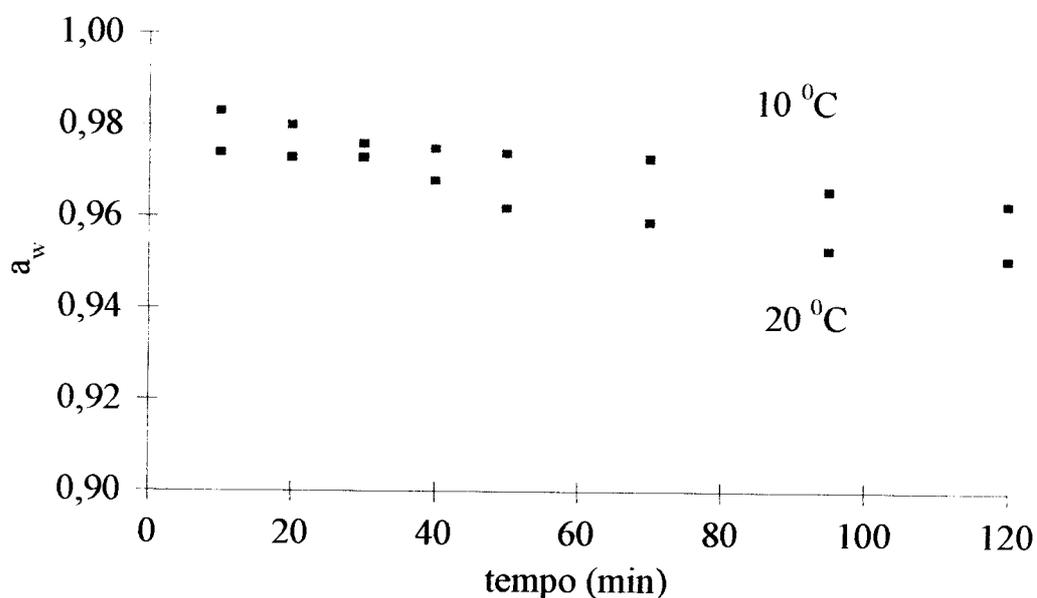


Figura 4.4.1 Valores de atividade de água a 10 e 20°C na salga úmida.

As atividades de água das amostras obtidas na salga a 20°C são menores que a 10°C, observando-se ainda um ligeiro aumento da diferença para tempos superiores de tratamento.

Os valores de a_w obtidos no tempo de contato de 2 horas com a solução desidratante, são da ordem de 0,96 unidades. Valores dessa ordem são encontrados nos embutidos em geral, segundo RÖDEL *et al.* (1990).

Realizou-se uma análise comparativa entre os valores obtidos na salga úmida com valores de a_w encontradas na literatura (CHIRIFE & RESNIK, 1984) para solução pura de sal, de concentração equivalente. Valores de a_w , obtidos através da aplicação da equação de Ross (equação 3.6) também são mostrados. As figuras 4.4.2 e 4.4.3 apresentam estes resultados, para as três situações.

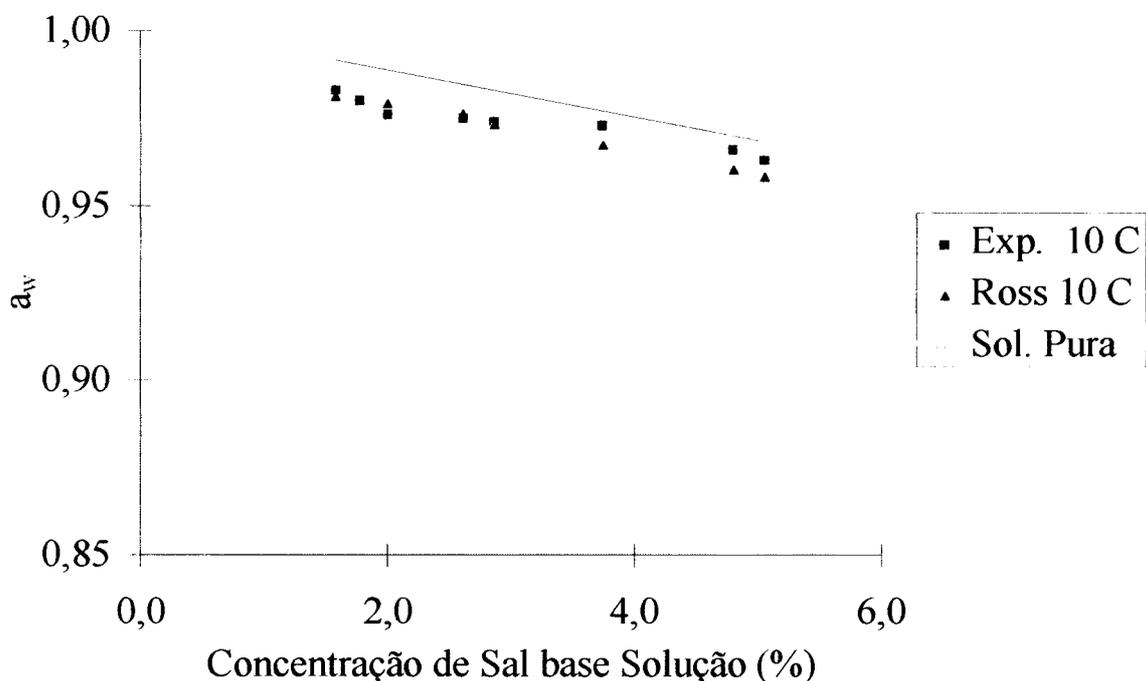


Figura 4.4.2 Valores de a_w para solução pura de NaCl e na carne salgada, na salga úmida a 10°C

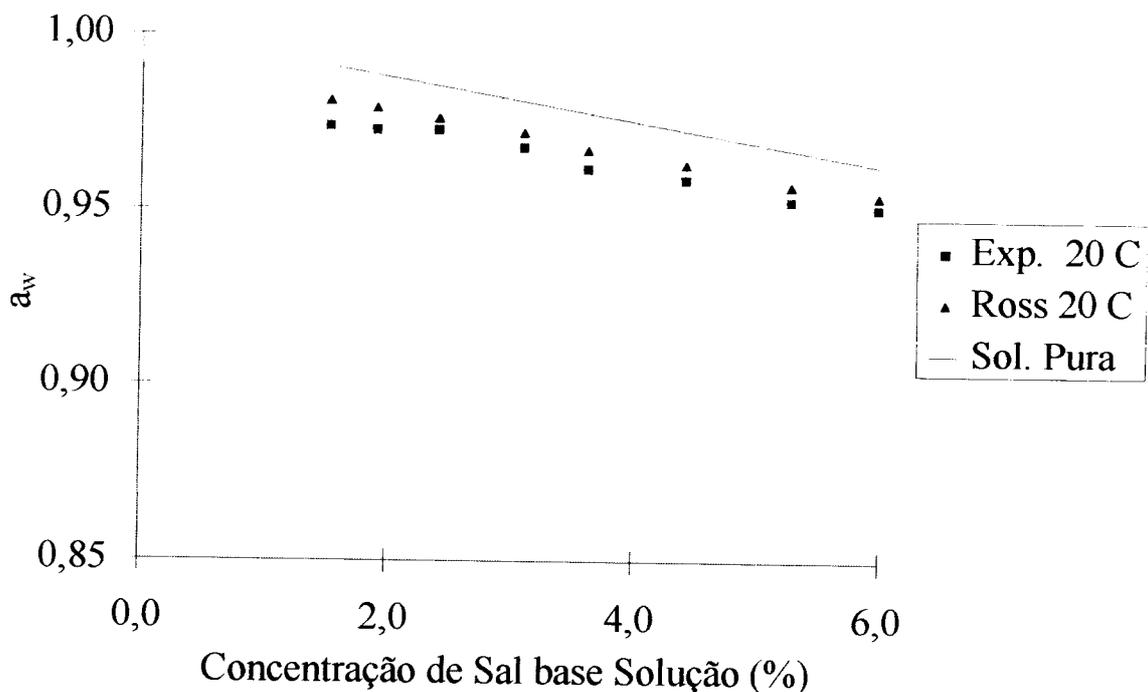


Figura 4.4.3 Valores de a_w para solução pura e de carne salgada na salga úmida a 20 °C

Observa-se, nas duas figuras apresentadas, que as atividades de água obtidas experimentalmente a 10 e 20 °C, são inferiores às da solução pura, em ambas temperaturas.

Esse mesmo comportamento foi observado por CHIRIFE (1987), que estudou a contribuição de não soluto na atividade de água de um alimento semi-úmido como a panceta salgada pré cozida (produto argentino a base de bacon). Verificou que à medida que a umidade decresce, aumenta a proporção relativa de não soluto (nesse caso, a proteína). A atividade de água observada é menor que a correspondente a solução pura de cloreto de sódio, indicando que a interação da água com a matriz contribui sensivelmente à redução de a_w . Realizando ensaios sobre o efeito do agregado de caseína (300g/100g de água) e solução de NaCl (11,74g/100g de água) na atividade de água, o autor obteve experimentalmente valores de a_w (exp) de 0,883 e preditos (utilizando a

equação de Ross) de a_w de 0,902, confirmando a redução da atividade de água na presença da proteína.

Portanto, os agregados proteicos da carne da mesma maneira atuaram no abaixamento da atividade de água, caracterizando os valores determinados nas figuras 4.4.2 e 4.4.3 da salga úmida a 10 e 20 °C, sendo que os dados a 10 °C aproximam-se mais dos da curva da solução pura. Provavelmente influenciada pela temperatura menor, as interações de com mecanismo de penetração de sal e do agregado proteico conferiram à salga a 10 °C, a proximidade da atividade de água da solução pura.

Utilizando também a equação de Ross, obteve-se a_w preditos que foram comparados a valores de atividade de água experimentais. Verificou-se que através de análise estatística pelo teste-t, com $p = 0,025$, não há diferença significativa entre os valores preditos e os experimentais para ambas as temperaturas analisadas.

Nos ensaios de equilíbrio, o processo de salga úmida foi realizado a tempos prolongados. Este foi obtido após 6 dias de contato e os valores de atividade de água encontrados foram de 0,788 e 0,818 para 20 e 10°C respectivamente. Porém no processo industrial, a atividade de água é de 0,70 - 0,75 no produto final, após as etapas de salga úmida, salga seca, e secagem ao sol.

SALGA SECA

Durante os ensaios da salga seca foram determinadas as atividades de água para os tempos de exposição, que se encontram na figura 4.4.4. Pode-se verificar que a atividade de água para a temperatura de 20 °C apresentou valores inferiores que a 10 °C, como o ocorrido na salga úmida.

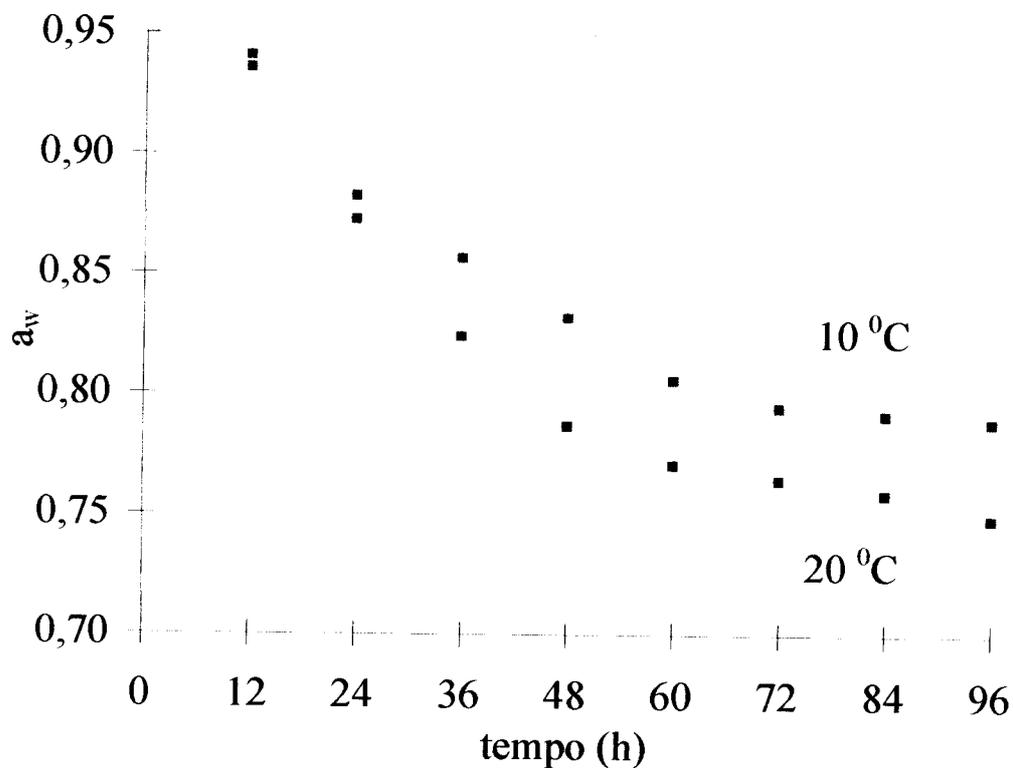


Figura 4.4.4 Valores de atividade de água a 10 e 20°C na salga seca.

Verifica-se na figura 4.4.4 que o comportamento de redução de a_w é similar nos tempos iniciais do processamento para as duas temperaturas, porém após 36 horas a diferença tornou-se maior, obtendo-se ao término do experimento a_w igual a 0,789 para 10 °C e a_w de 0,745 para 20 °C. Esses valores estão mais próximos ao produto acabado e inferiores aos encontrados na salga úmida, para tempos prolongados.

A variação da atividade de água com o tempo, na salga seca, também foi comparada aos valores de a_w em solução pura de NaCl, à mesma concentração. Valores preditos pela equação de Ross (equação 3.6) também foram obtidos nesta situação. Os resultados podem ser vistos nas figuras 4.4.5 e 4.4.6, para as temperaturas de trabalho de 10 e 20 °C, respectivamente.

O comportamento dos valores de a_w foi similar ao ocorrido na salga úmida, ou seja menores que os da solução pura. Verificou-se que no tratamento de salga seca para as duas temperaturas as atividades de água aproximam-se mais dos valores da solução pura, ou seja da idealidade, que o ocorrido na salga úmida.

Verifica-se nas figuras 4.4.5 e 4.4.6 que os valores de a_w aproximaram-se mais da curva da solução pura. Portanto, nesse caso a interação proteica com o cloreto de sódio, provavelmente pela concentração utilizada, divergiu menos da idealidade.

Verificando por análise estatística, pelo método do teste -t, também na salga seca constatou-se não haver diferença significativa entre os valores das atividades de água preditos pela equação de Ross e os experimentais utilizando $p = 0,025$. Portanto, através dessa análise estatística, a atividade de água por sua praticidade e resposta rápida pode ser correlacionada com eficiência aos teores de cloreto de sódio e de umidade nas etapas de processamento da carne salgada desidratada. Além disso, pode-se sugerir que no processamento industrial a atividade de água venha a ser utilizada como parâmetro de definição dos produtos “jerked-beef” e charque.

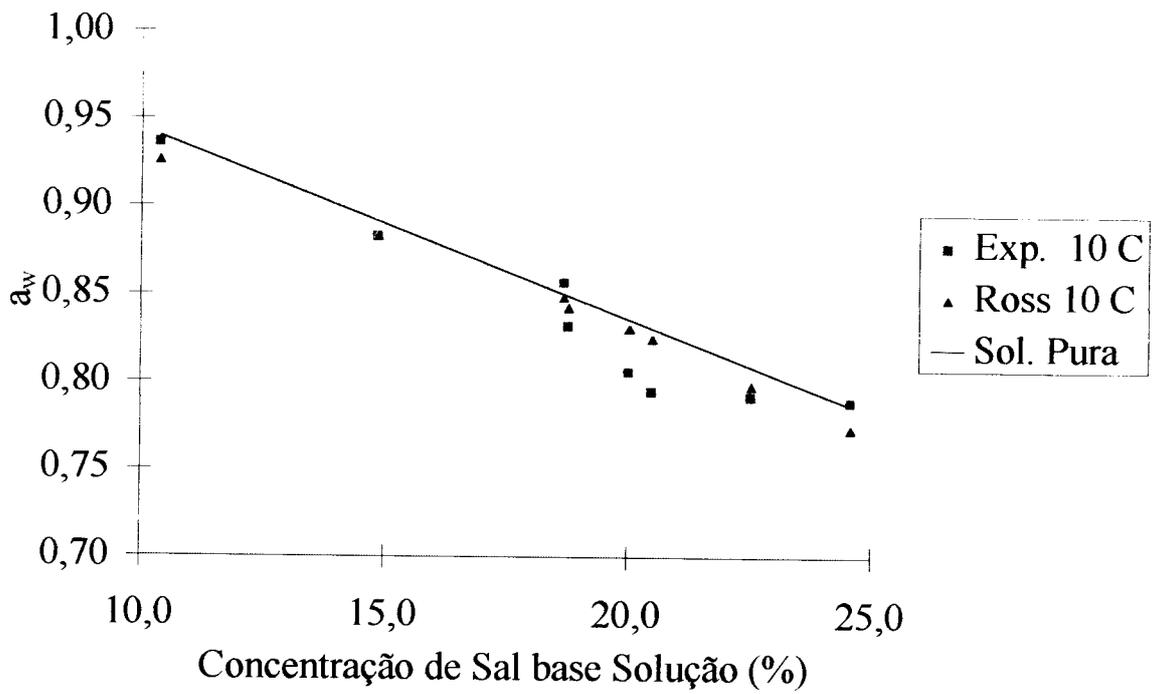


Figura 4.4.5 Valores de a_w para solução pura e de sal na carne a 10 °C

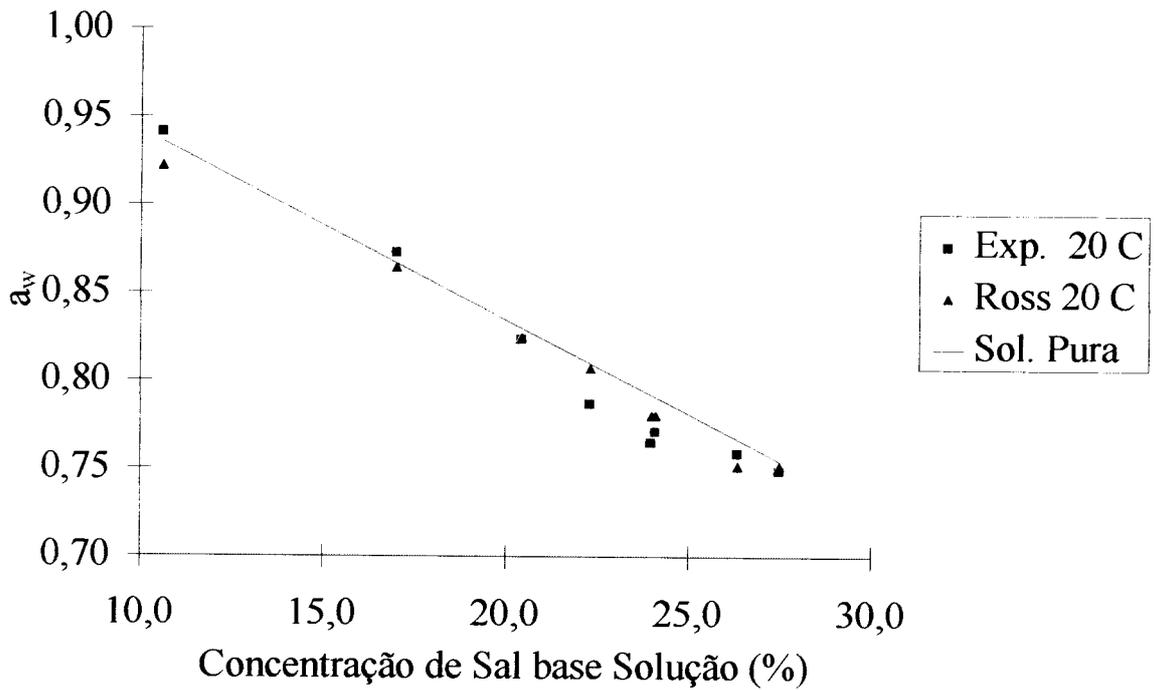


Figura 4.4.6 Valores de a_w para solução pura e de sal na carne a 20 °C

4.6 Análise de Cor

Nos ensaios foram estudados as alterações de cor sofridas durante os tempos do experimentos, quando as peças de carne foram mantidas em contato com o cloreto de sódio. Na avaliação das amostras, pode-se observar um comportamento nitidamente diferenciado na cor, quando submetidas aos tratamentos de salga úmida e seca.

- SALGA ÚMIDA

Os valores médios obtidos na análise de cor pelo sistema CIE $L^* a^* b^*$, realizadas na superfície das peças da salga úmida, encontram-se nas figuras 4.6.1, 4.6.2 e 4.6.3.

Dentre os parâmetros de cor estudados no processo de salga úmida observou-se que os valores da luminosidade L^* (100 = branco puro e 0 = preto), diminuíram quando comparados à matéria prima “in natura”. A luminosidade é a qualidade que caracteriza o grau de claridade da cor, ou seja as cores são claras ou escuras. Comparativamente, as medidas obtidas a 20 °C foram maiores que a 10°C. Portanto as amostras perderam luminosidade, no eixo de graduação tenderam para o preto, ficando mais opacas. Para essa alteração de cor a expressão utilizada na indústria é de “queima”, em que a

superfície das peças de carne torna-se visualmente acinzentada. As variações de luminosidade das amostras entre tempo zero e os 120 min foram diminuídas de 6,10 pontos na escala de graduação a 10⁰C e de 8,97 a 20⁰C.

Com relação à a* os valores também diminuíram durante o processo; a variação observada foi de 4,56 unidades a 10⁰C e 6,10 a 20⁰C com relação à carne “in natura”. Nota-se ainda que a diferença entre 20 e 10⁰C tende a aumentar com o tempo. No diagrama de cromaticidade, o eixo do a* em que +a = vermelho (+60) e -a = verde (-60) as medidas foram deslocadas no sentido de -a, ocorrendo portanto, a redução da cor vermelha.

A complementação da cor resultante das amostras é determinada pelas medidas b*, onde +b = amarelo (+60) e -b = azul (-60). Os valores de b* também sofreram redução com a salga úmida; na temperatura de 10⁰C foi de 5,36 unidades e de 6,04 a 20⁰C. CHASCO *et al.* (1996) estudando o desenvolvimento da cor em salsicha, também constataram a redução desses parâmetros. Portanto no caso da salga úmida, com o aumento da temperatura e pela presença de solução de NaCl, acentuou-se a tendência de variação da cor.

Constatou-se ainda nos valores obtidos uma variação razoável nos desvios padrões, provavelmente devido à característica anisotrópica da matéria prima, que reproduziu nas medidas a não homogeneidade do material analisado.

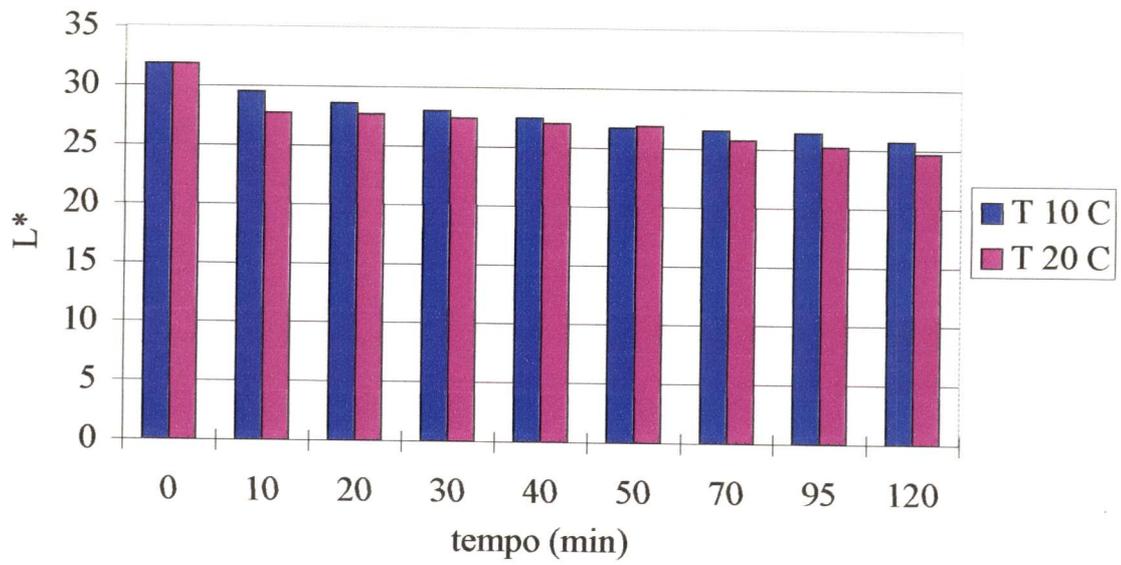


Figura 4.6.1 Valores L^* a 10 e 20 °C na Salga Úmida

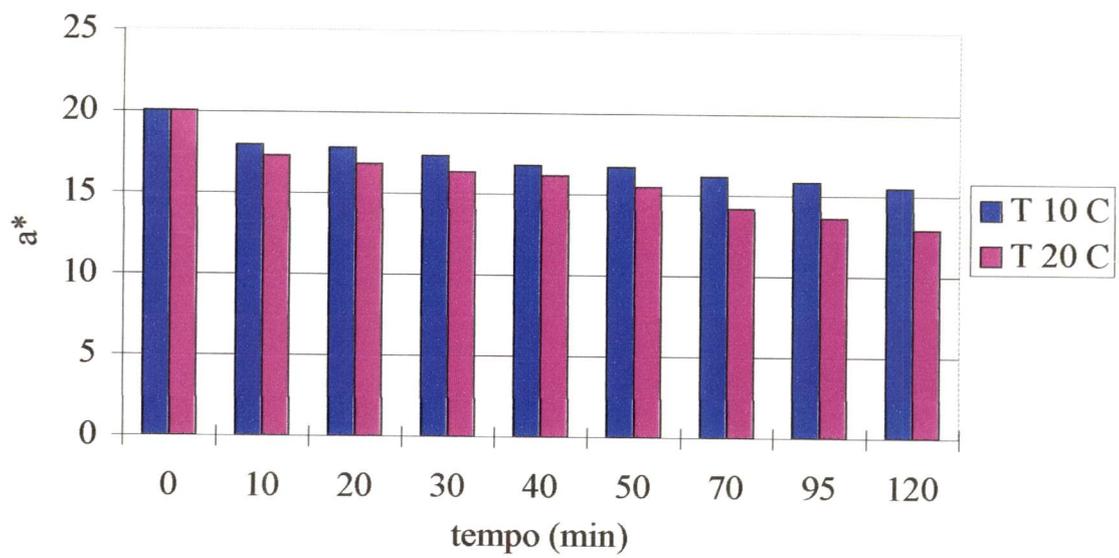


Figura 4.6.2 Valores a^* a 10 e 20 °C na Salga Úmida

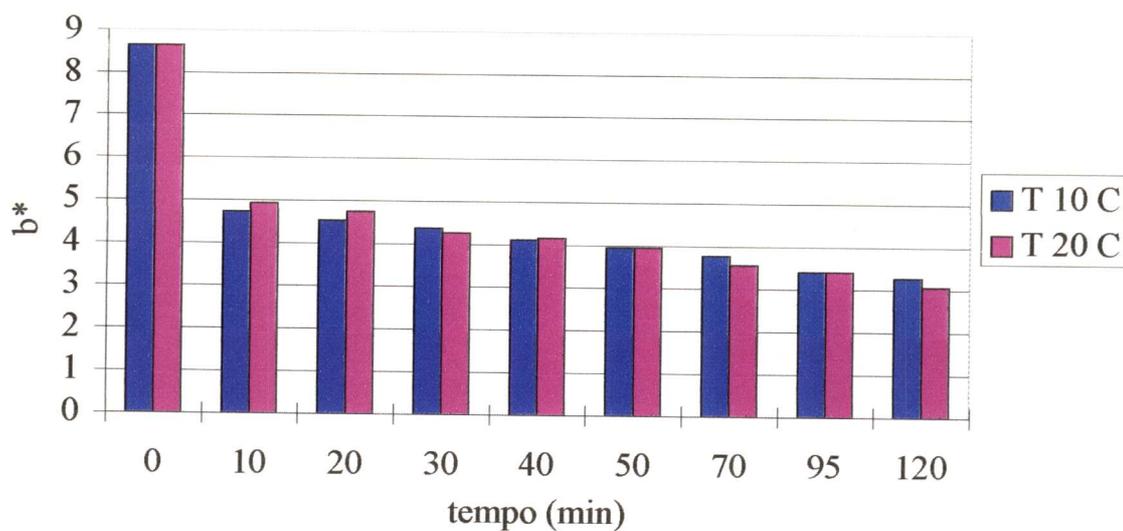


Figura 4.6.3 Valores b* a 10 e 20 °C na Salga Úmida

O efeito do cloreto de sódio na alteração da cor na carne pode ser melhor visualizado quando os três parâmetros (L^* , a^* , b^*) são avaliados conjuntamente. Com os valores de L^* , a^* , b^* da matéria prima, menos os dos tempos de exposição com o sal, obtém-se um ΔL^* , Δa^* e Δb^* . Quando correlacionados, determina-se então a diferença de cor (ΔE^* ver apêndice I equação I.5) visualizada na figura 4.6.4. Observa-se que a diferença de cor foi maior com aumento da temperatura, para vários tempos do experimento.

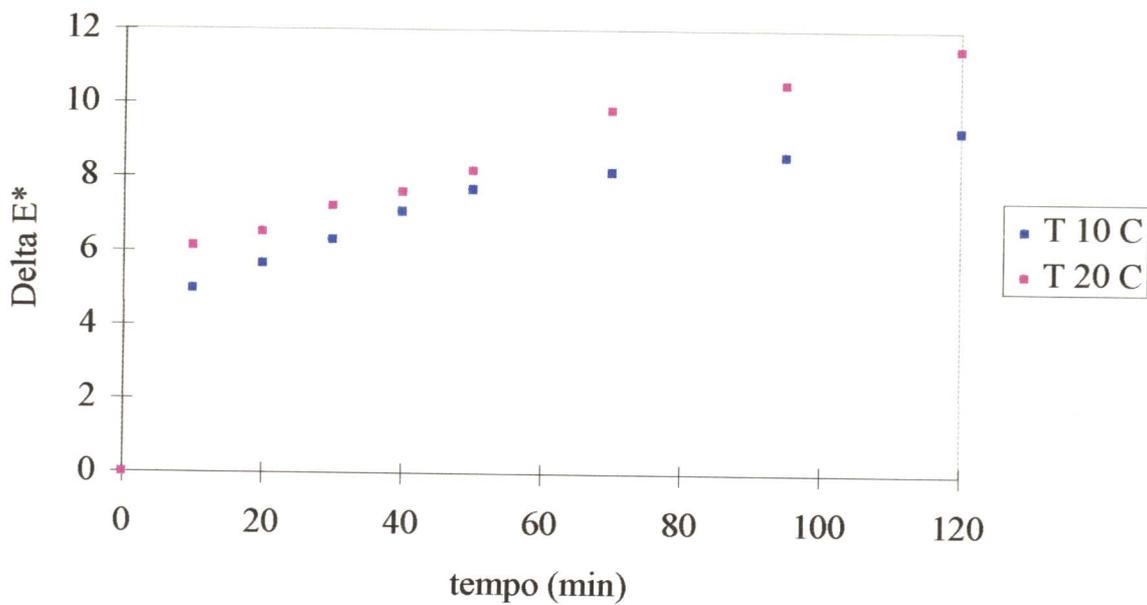


Figura 4.6.4 Valores de ΔE^* em função de tempo a 10 e 20 °C na Salga Úmida

Verificou-se que a 120 min o ΔE^* a 10 °C foi de 9,31; já 20 °C de 12,60 unidades. Essa variação de cor é devido à interação do sal com os pigmentos da carne. Pela sua ação pró-oxidante, a oxidação da mioglobina é acelerada, deslocando o sentido da reação na formação de metamioglobina. Esse mecanismo descrito ocorre na presença de oxigênio. Porém a superfície que sofreu alteração de cor estava em contato com a solução salina (somente o oxigênio diluído na água). De certa forma a ação do sal, presença de pouco oxigênio, a complexação das proteínas, dentre outros fatores, conferiram à carne a cor acinzentada e não o acastanhado, da reação de oxidação da oximioglobina a metamioglobina.

Na avaliação da cor, fatores como Cromo (C^* apêndice I, equação I.2) ou intensidade de cor e ângulo de tom (h apêndice I, equação I.1) que derivam dos parâmetros a^* e b^* são utilizados na literatura. Segundo HUNT & KROPF (1987) a cor

pode ser descrita com base em C^* e luminosidade (L^*), os quais relatam diretamente as características psicológicas (sensações) deste atributo.

Na salga úmida, para ambas as temperaturas, a intensidade de cor diminuiu, sendo a queda mais sensível à 20°C , como mostra a figura 4.6.5. Com relação ao ângulo de tom, variou similarmente à a^* e b^* , reduzindo seus valores com o decorrer do processo, como é observado na figura 4.6.6.

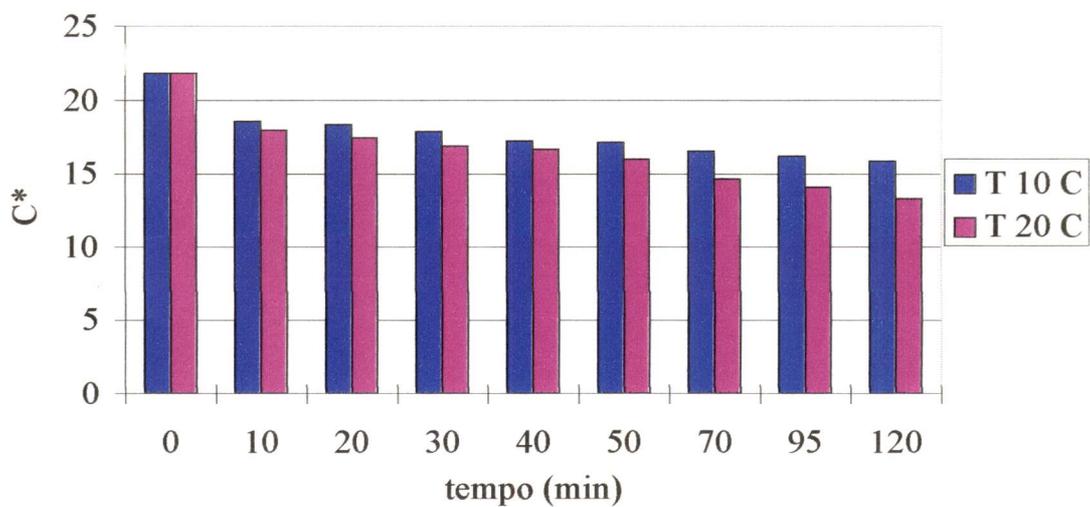


Figura 4.6.5 Valores de C^* a 10 e 20°C na Salga Úmida

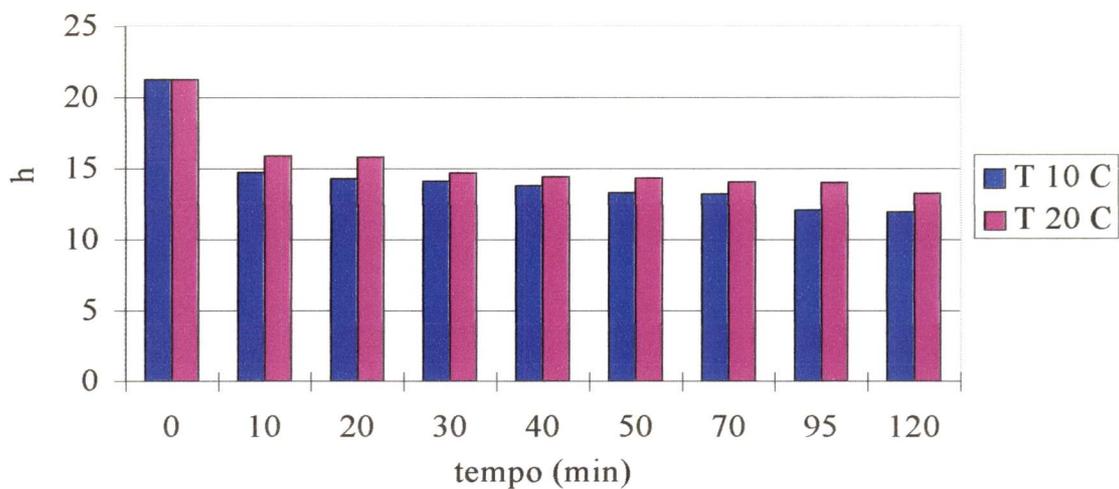


Figura 4.6.6 Valores de h a 10 e 20°C na Salga Úmida

- SALGA SECA

Nessa etapa, alguns atributos de cor variaram diferentemente da salga úmida, conferindo ao produto final características mais definidas nos valores de L^* , a^* , b^* , visto que as condições de processo da salga seca diferem na forma em que se deu a desidratação osmótica (frente salina e tempo do experimento mais longo).

Nas figuras 4.6.7, 4.6.8 e 4.6.9 estão graficadas as variações de L^* , a^* , b^* ao longo dos tempos de processo nas temperaturas de avaliação. Pode-se dessa forma visualizar melhor as alterações ocorridas na salga seca.

O parâmetro de luminosidade L^* ao contrário do ocorrido na salga úmida, aumentou em relação à matéria-prima; a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ foram 3,64 unidades e a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 5,28. A característica de acinzentado encontrada na etapa anterior não foi detectada na seca. Pelo contrário as amostras apresentaram um “brilho” diferenciado. Aparentemente a ação do oxigênio na reação da mioglobina apresenta influência nos valores da luminosidade, pois na salga úmida onde a disponibilidade de O_2 (em solução) é menor, as medidas diminuíram, tendendo à opacidade.

Na avaliação de a^* , em que se encontra a cor vermelha no diagrama de cromaticidade, a redução dos valores em relação à carne “in natura” foi maior, ou seja, a tendência de perda da cor vermelha foi mais acentuada. A variação observada para $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi de 14,32 unidades e a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 14,56 ao término do processo. Verificou-se que as temperaturas de processo não influíram nos resultados de maneira significativa, como o ocorrido na salga úmida. Fatores como a presença de oxigênio e principalmente o tempo

de contato deslocaram a reação da mioglobina a metamioglobina, de maneira mais efetiva que o observado na salga úmida.

Completando com a avaliação na obtenção da cor resultante do processo de salga, constatou-se que dentre os parâmetros individuais, o menos afetado foi b^* . As medidas obtidas ao término de 96 horas reduziram praticamente à metade os valores iniciais; nota-se também que a diminuição foi mais lenta, quando comparada aos da salga úmida para ambas as temperaturas.

Com relação aos desvios padrão estes apresentaram valores similares aos obtidos na salga úmida, sendo esta variação devido às características anisotópicas da matéria-prima.

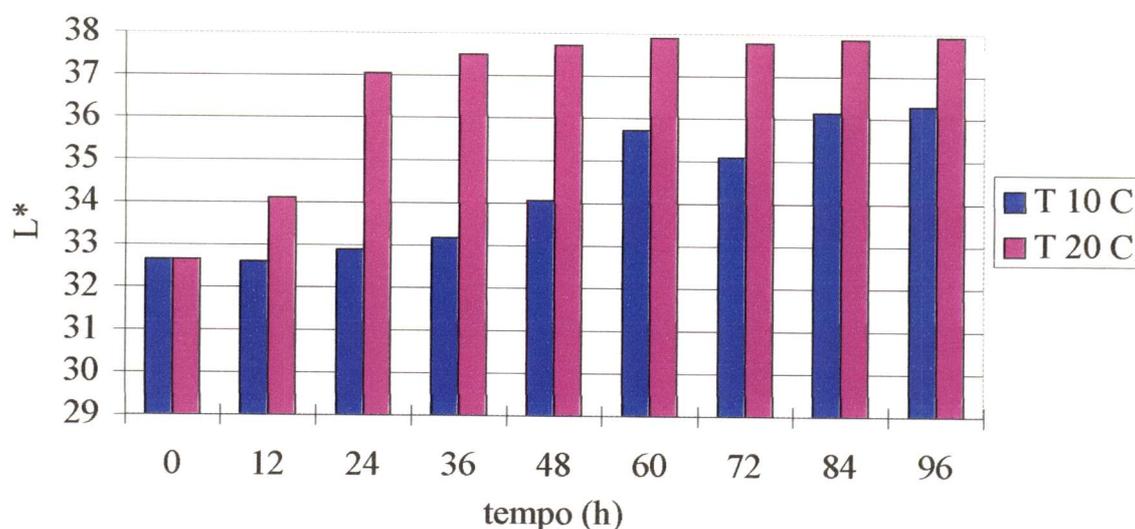


Figura 4.6.7 Valores de L^* a 10 e 20 °C na Salga Seca

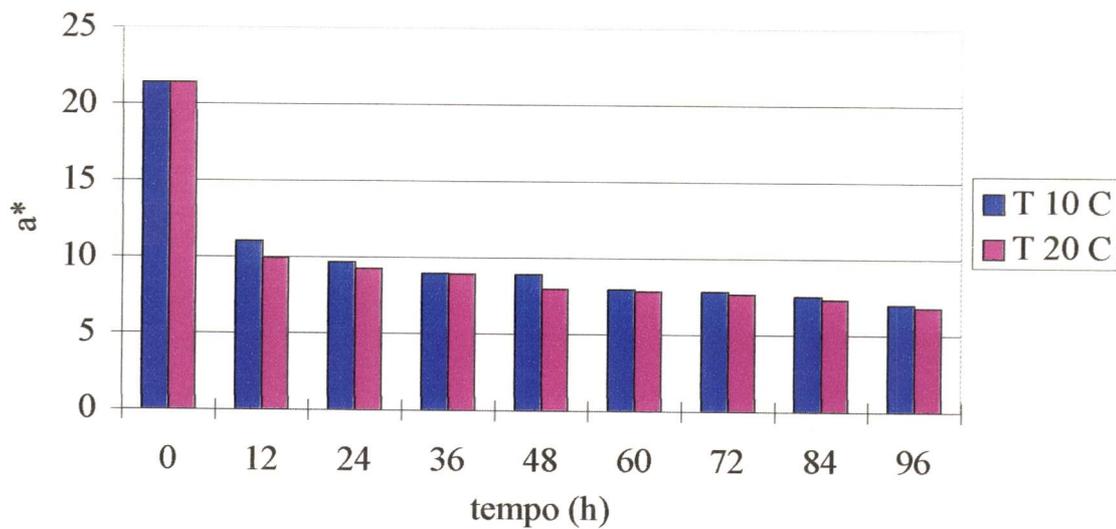


Figura 4.6.8 Valores de a^* a 10 e 20 °C na Salga Seca

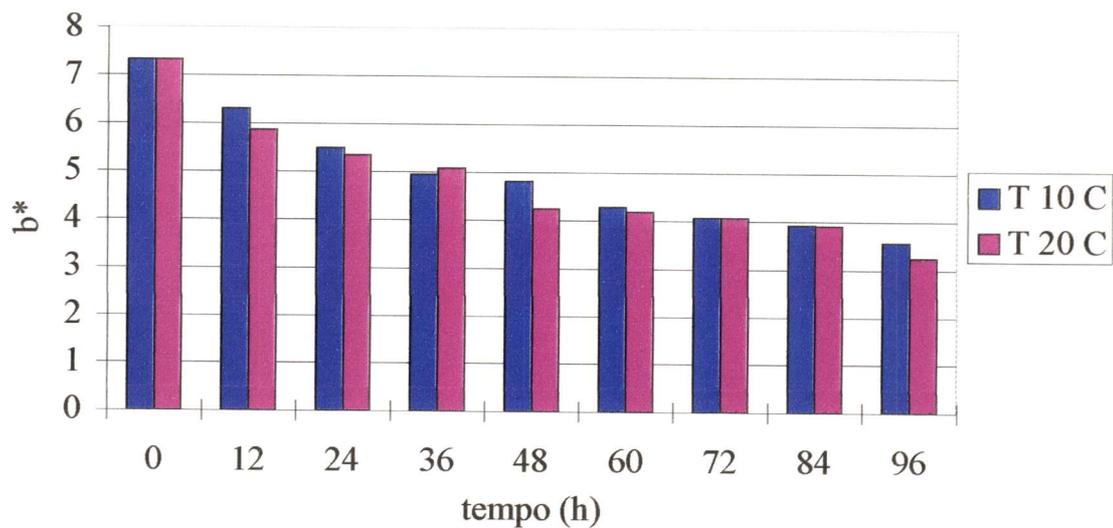


Figura 4.6.9 Valores de b^* a 10 e 20 °C na Salga Seca

Novamente, a variação de cor sofrida no processo é estimada em função do cálculo de ΔE^* . Acompanhando a mesma tendência dos parâmetros L^* a^* b^* , a diferença dos valores de ΔE^* da salga seca, foi pequena, como pode ser observado na figura 4.6.10. Portanto a influência da temperatura nessa etapa não levou a diferenças marcantes nas medidas da diferença total de cor.

A ação do cloreto de sódio, o tempo de processo, e a forma de contato do sal com a carne, dentre outros fatores, implicaram na variação de cor de 15,24 unidades a 10 °C e de 16,01 a 20 °C. Analisando comparativamente com a salga úmida, as alterações sofridas nesta etapa foram mais amenas no que se diz respeito ao ΔE^* , pois aproximadamente 75% desse valor foi alcançado no tempo de experimento de 120 minutos da úmida. Esta deve ser uma das razões para que o processo industrial seja estabelecido com uma pequena etapa de salga úmida, seguida de vários dias de salga seca.

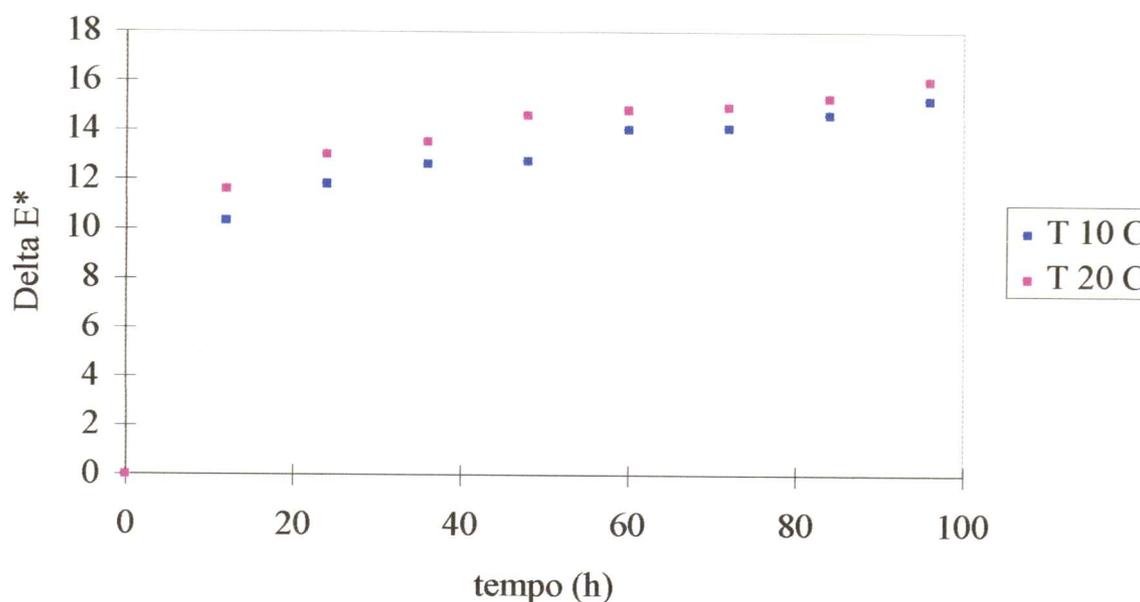


Figura 4.6.10 Valores ΔE^* a 10 e 20 °C na Salga Seca

Analisando somente o ΔE^* não se tem uma idéia precisa do que realmente aconteceu no processamento, pois a forma (úmida ou seca) em que se deu a desidratação influenciou diferentemente os parâmetros básicos da cor, avaliados anteriormente. A maior diferença ocorreu com luminosidade L^* , portanto se retirá-la da expressão de

análise as alterações ficariam nítidas. Procedendo dessa maneira estuda-se o “Croma” que é definido como a parte da cor onde não há a participação da luminosidade.

Os valores obtidos na salga seca a 10 e 20 °C encontram-se na figura 4.6.11. Observa-se a queda das medidas com relação à matéria prima ‘in natura’, sendo reduzido a 7,89 unidades a 10 °C e 7,54 a 20 °C. Constata-se também que ao longo do tempo estas mantiveram-se em um patamar com pouca diferença para ambas as temperaturas, sendo a redução a 20 °C ligeiramente inferior que a 10 °C.

Com relação ao ângulo de tom (h), descrita como complementar da cor, esta pode ser visualizada na figura 4.6.12. Os valores aumentaram inicialmente com relação à carne “in natura”, porém com o tempo de exposição à frente salina, esses números decaíram, mantendo-se próximos até o término do experimento, para as duas temperaturas.

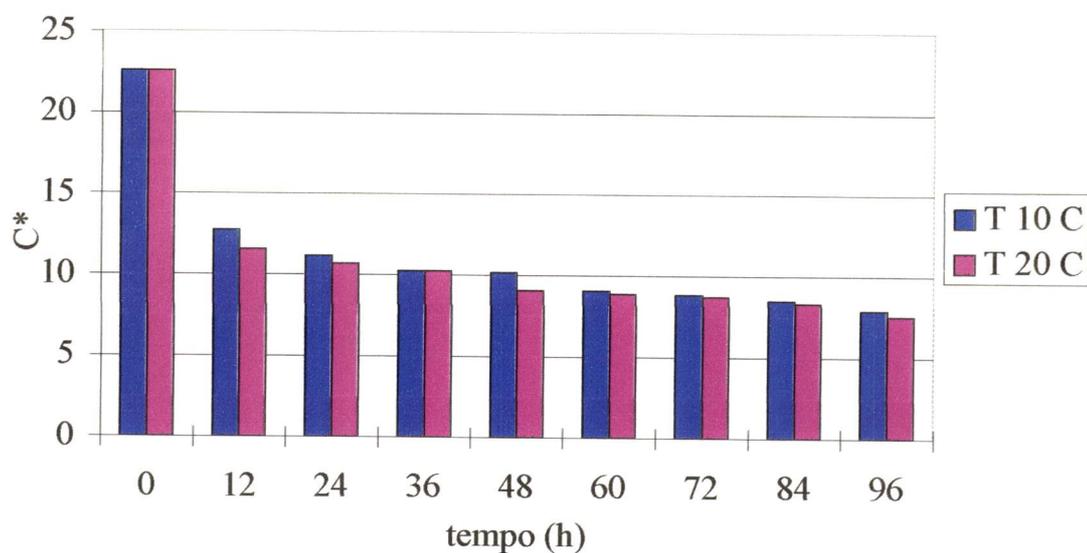


Figura 4.6.11 Valores de C * a 10 e 20 °C na Salga Seca

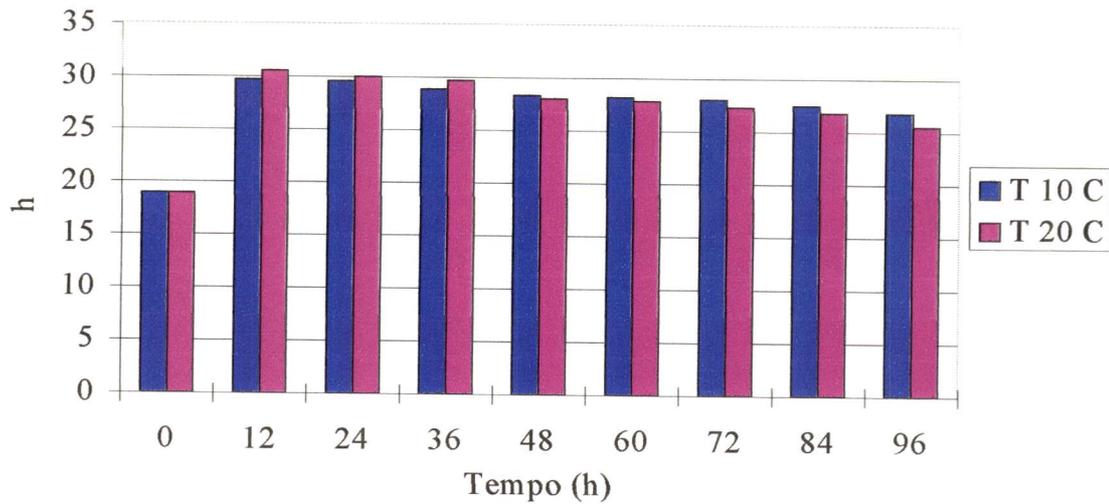


Figura 4.6.12 Valores de h a 10 e 20 °C na Salga Seca

Na literatura trabalhos relatam correlações de cor com processos, como por exemplo a determinação da temperatura final de cozimento, da destruição de microrganismo dentre outros avaliando a cor do produto final. Seguindo a mesma linha de raciocínio, nesse estudo de maneira similar, a determinação do teor de cloreto de sódio pode ser correlacionado à análise de cor. Pois a determinação dessa correlação poderá ser de grande valia, pela rapidez e facilidade de uso, no controle de processo nas indústrias de carne salgadas desidratadas osmoticamente.

5. CONCLUSÕES

1. Nas condições deste trabalho, pedaços de carne são desidratados em soluções concentradas de NaCl (salga úmida) e por contato somente com o sal (salga seca). em até 10% na salga úmida e 54% na seca.
2. O aumento da temperatura influi na taxa de remoção de água e penetração de sal durante a desidratação osmótica.
3. Nos tempos do experimento (120 min salga úmida e 96h na seca), as taxas de remoção de água e de sal, quando comparados os processos, pode-se verificar que a salga úmida apresenta uma maior dx / dt que a seca nas temperaturas estudadas.
4. Quando realizados ensaios a tempos prolongados, essa tendência foi invertida, pois os valores determinados indicam que na salga seca a perda foi de 68% frente aos 22% da salga úmida.
5. A determinação da difusividade efetiva, através da solução analítica para geometria de placa plana da Lei de Fick, forneceu bons resultados, com valores semelhantes aos de alimentos desidratados osmoticamente relatados pela literatura. O aumento da temperatura favoreceu a difusão da água implicando na saída desta do produto.
6. Verificou-se que com o aumento da temperatura em dez graus, os coeficientes de difusão para água dobram em valor para ambos os tratamentos
7. Comparando os valores dos coeficientes de difusão do NaCl, entre os obtidos com o mesmo tipo de tratamento, constatou-se que não variam tanto entre si. Ou seja, na salga

úmida e na salga seca a diferença entre os dados não dobrou como o ocorrido com a difusividade da água na mesma análise experimental, indicando que a obtenção da carne salgada desidratada está controlada pela penetração do sal.

8. Valores de atividade de água foram determinados nas etapas estudadas, e comparadas a valores preditos por Ross. Constatou-se, que não houve diferença significativa ($p > 0,025$) entre os valores experimentais e os preditos.

9. Pode-se sugerir que no processamento industrial a atividade de água venha a ser utilizada como parâmetro de definição dos produtos “jerked-beef” e charque.

10. Na análise de cor foram obtidos valores de L^* , a^* e b^* , que permitiram avaliar alterações ocorridas nas etapas estudadas. Constatou-se que o aumento da temperatura influencia diretamente esses parâmetros. Na salga úmida, os valores de L^* , a^* e b^* , diminuíram em relação à carne “in natura”, já na seca somente a^* e b^* .

11. A ação do cloreto de sódio, o tempo de processo e a forma de contato do sal com a carne, dentre outros fatores na salga seca, implicaram na variação de cor mais amena que na salga úmida. Esta deve ser uma das razões para que o processo industrial ser estabelecido com uma pequena etapa de salga úmida, seguida de vários dias de salga seca.

12. A determinação da correlação entre a análise de cor e o teor de NaCl no produto, poderá ser de grande valia, pela rapidez e facilidade de uso, no controle de processo nas indústrias de carne salgadas desidratadas por impregnação imersão.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AOAC Official Methods of Analysis Association of Official Analytical Chemists, 1975.
2. AZUARA, E.; CORTÉS, R.; GARCIA, H.S.; BERISTAIN, C.I. Kinetic Model for Osmotic Dehydration and its relationship with Fick's second Law International Journal of Food Science and Technology, v.27, p.409-418, 1992.
3. BELTON, P.S.; WILSON, R.H.; An experimentally Method for Measuring Diffusion in Food Gels Journal of Food Technology, v.17, n.5, p.531-539, 1982.
4. BISCONTIN, T.M.B.; LOPES, A.F.; SKIMOKOMAKI, M. Jerked Beef uma Evolução Tecnológica do Charque Higiene Alimentar, v.6, n.23, 1992.
5. BISWALL, R.N.; BOZORGMEHR, K. Equilibrium data for Osmotic Concentration of Potato in NaCl-Water Solutions Journal of Food Process Engineering, v.14, n.4, p.237-247, 1991.
6. BLIGH, E.G.; DYER, W.J. A rapid Method of Total Lipid Extraction and Purification Canadian Journal Biochem. Physiol., v.37, p.911-917, 1959.
7. BOAKYE, K.; MITTAL, G.S. Changes in Colour of Beef *M. Longissimus dorsi* during Ageing Meat Science, v.42, n.3, p.347-354, 1996.
8. BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. Química do Processamento de Alimentos cap. 5, p.121-159, 1984.
9. BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A.; Introdução à Química de Alimentos cap.VI, p.191-221, 1989.

10. CAIRAULT, A.; BIZOT, H.; DURING, C.J.; ROQUES, M.A. Approaching visco-elastic diffusion in polycrylamide gels In: Drying'89, Eds. Mujumdar, A.S. e Roques, M.A., Hemisphere Pub. Corporations-Washington-USA, p. 339-345, 1989.
11. CHASCO, J.; LIZASCO, G.; BERIAIN, M.J. Cured colour development during Sausage processing Meat Science, v.44, n.3, p.203-211, 1996.
12. CHIRIFE, J.; RESNIK, S.L. Unsaturated Solutions of Sodium Chloride as Reference Source of water Activity at Various Temperatures Journal of Food Science,v.49, p.1486-1488,1984.
13. CHIRIFE, J. Prediccion de la Actividad de água em alimentos in: I Seminário sobre Atividade de água em Alimentos, ITAL (Instituto de Tecnologia de Alimentos), 1987.
14. COLLINAN, A.; RAOULT-WACK, A.L. Dewatering Through Immersion in Sugar/Salt Concentrated Solutions at Low Temperature. An Interesting Alternative for Animal Foodstuffs Stabilisation in Drying'92 ed. by A.S. Mujumdar Hemisphere Publishing Company, p.1887-1895,1992.
15. COLLIGNAN, A.; RAOULT-WACK, A.L. Dewatering and Salting of Cod by Immersion in Concentrated Sugar/Salt Solution Lebensmittel Wissenschaft und Technologie,v.27,n.3,p,259-264,1994.
16. CRANK, J. The Mathematics of Diffusion Clarendon Press, Oxford, .1975.
17. DEMOS, B.P.; MANDIGO, R.W. Color of Fresh, Frozen and Cooked Ground Beef Patties Manufactured with Mecanically Recovered Neck Bone Meat Science, v.42, p.411-429, 1996.

18. DIAZ, G.; KOSTAROPOULOS, A.E.; SPIESS, W.E.L. Diffusion of Low-Molecular Compounds in Food Model Systems Journal of Food Processing and Preservation,v.17,p.437-454,1993.
19. DJELVEH, G.; GROS, J.B. Measurement of Effective Diffusivities of Ionic and Non-ionic Solutes through beef and Pork Muscle using a Diffusion Cell Meat Science, v.23, p.11-20, 1988.
20. FAVETTO, G.; CHIRIFE, J.;BARTHOLOMAI, G.B. A study of Water Activity Lowering in Meat During Immersion-Cooking in Sodium Chloride-Glycerol Solution. Journal Food Technology,v.16,p.609-619,1981.
21. FAYRDIN, A. Modernidade e Tecnologia chegam à Indústria do Charque Revista Nacional da Carne,v.15,n.3,1991.
22. FERREIRA, V.L.P. Colorimetria em Alimentos ITAL (Instituto de Tecnologia de Alimentos), 1991.
23. FOX, J.B.Jr. Diffusion of chloride, Nitrite and Nitrate in Beef and Pork Journal of Food Science, v.45, p.1740-1744, 1980.
24. FUSCO, A.J.; AVANZA, J.R.; AGUERRE, R.J.; GABITO, J.F. A diffusional model for drying with volume change Drying Technology, n. 9, v. 2, p. 397-417, 1991.
25. GEKAS, V.; LAMBERG, I. Determination of Diffusion Coefficients in Volume-Changing Systems-Application in case of Potato Drying Journal of Food Engineering, v.14, p.317-326, 1991.
26. GIRARD, J.P. Tecnologia de la Carne y de los Productos Carnicos cap.1,1991

27. GROS, J.B.; DUSSAP, C.G.; GONZALEZ-MENDEZ, N. Solute Diffusivities meat - A Review In: Engineering and Food , Engineering Sciences in the Sciences in Food Industry, Ed. Makenna, B.M.- Elsevier Applied Science, v.1,1984.
28. GROS, J.B.; RUEGG, M. Determination of the Apparent Diffusion Coefficient of Sodium Chloride in Model Foods and Cheese Physical Properties of Food-2, Elsevier Applied Science, p.71-108, 1987.
29. HAGUE, M.A.; WARREN, K.E.; HUNT, M.C.; KROPF, D.H.; KASTENER, C.L.; STRODA, S.L.; JOHNSON, D.E. Endpoint temperature, Internal Cooked Color, and Expressible Juice Color Relationship in Ground Beef Patties Journal of Food Science, v.59, n.3, p.465-470, 1994.
30. HAWKES, J.; FLINK, J.M. Osmotic Concentration of Fruit Slice Prior to Freeze Dehydration Journal of Food Process Engineering, v.2, n.4, p.265-284, 1978.
31. HEDRICK, H.B.; ABERLE, E.D.; FORREST, J.C.; JUDGE, M.D.; MERKEL, R.A. Principles of Meat Science Kendall/Hunt Publishing Company third edition, 1989.
32. HUNT, M.C.; KROPF, D.H. Color and Appearance Advances in Meat Research, v.3,p.125-159, 1987.
33. KEACHOU, N.; ROQUES, M.A.; A variable diffusivity model for drying of highly deformable materials In Drying'89 Eds. Mujumdar, A.S. e Roques, M.A., Hemisphere Pub. Corporations-Washington-USA, p. 332-338, 1989.
34. LABUZA, T.P. The Effect of Water activity on kinetics of Food Deterioration Food Technology, v.39, n.4, p.36-41, 1980.
35. LANARA - Laboratório Nacional de Referência Animal Métodos Analíticos Oficiais para Controle de Produtos de Origem Animal e seus ingredientes - Ministério da

Agricultura Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, - Métodos Físico-Químicos, 1981.

36. LAZARIDES, H.N.; Sorption Isotherm Characteristics of an Intermediate Moisture Meat Product Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, v.23, p.418-421,1990.

37. LAZARIDES, H.N.; KATSANIDIS, E.; NICKOLAIDIS, A. Mass Transfer kinetics During Osmotic Preconcentration Aiminig at Minimal solid Uptake Journal of Food Engineering, v.25, n.2, p.151-166, 1995.

38. LENART, A.; FLINK, J.M. Osmotic Concentration of Potato. I. Criteria for the Endpoint of Osmosis Process Journal of Food Techonlogy, v.19, p.45-63, 1984.

39. LERECI, C.R.; PINNAVAIA, G.; DALLA ROSA, M.; BARTOLUCCIL. Osmótic Dehydration of Fruit: Influence of Osmotic Agents on Drying Behavior and Product Quality Journal of Food Science, v.50, n.5, p.1217-1226, 1985.

40. LUSTIG, S.R.; PEPPAS, N.A. Solute and penetrant diffusion in swellable polymers.VII. A free-volume based model with mechanical relaxations Journal of Applied Polymer Science, v. 33, p. 533-549, 1987.

41. MacDOUGALL, D.B. Changes in the Colour and Opacity of Meat Food Chemistry ,v.9, p.75-88, 1982.

42. MAURO, M.A.; MENEGALLI, F.C. Evaluation of Diffusion Coefficients in Osmotic Concentrations of Bananas Internation Journal of Food Science and Technology, v.30,p.199-213, 1995.

43. MAZZA, G.; LEMAGUER, M. Dehydration of Onion: theoretical and Pratical Considerations Journal Food Technology, v.15, p.181-194, 1980.

44. McNEILL, J.; KAKUDA, Y.; FINDLAY, C. Effect of Modified Atmosphere Blending on Oxidative Stability and Color of Frozen Mechanically Separated Poultry Meat Journal of Food Science, v.52, n.3, p.568-570, 1987.
45. MIGUEL, H.M.; KIECBUSCH, T.G.; Desidratação Osmótica de Frutas: Influência da Combinação de Solutos In I Congresso Ibero Americano de Engenharia de Alimentos Anais Campinas, Unicamp, tomo II, p.255-266, 1995.
45. MOORE, W.J. Fisico-Química Editora Edgar Blucher, cap.7, p.209-253, 1976.
47. MOTARJEMI, Y. A Study of some physical properties of water in foodstuffs. Water activity, Water Binding and Water diffusivity in Minced Meat Products, 1988 204p Tese de Doutorado, Department of Food Engineering, Lund University.
48. PALMIA, F. La Diffusione Del Sale nella Carne: Aspetti Generali e Calcolo del Coefficiente di Difusione Industria Conserve,v.64,n.4,p.309-312.1989.
49. PALMIA, F.; BOLLA, E. La Salagione del Prosciutto Crudo: Aspetti Legati alla Teoria della Diffusione Industrie Conserve, v.67,p.10-14, 1992.
50. PARDI, M.C.; SANTOS, I.F.; SOUZA, E.R.; PARADI, H.S. Ciência, Higiene e Tecnologia da Carne Editora U.F.G., v.1 e v.2, 1994.
51. PEARSON, D. Técnicas de Laboratório para el Analisis de alimento Zaragoza, ED. Acribia, p.68-69, 1976.
52. PICCHI, V.; CIA, G. Fabricação do Charque Boletim do Centro de Tecnologia de Alimentos,ITAL,v.5,p.11-30,1980.
53. PICCHI, V.; AJZENTAL, A. Tecnologia do Jerked-Beef Revista Nacional da Carne, jun,p.28-33,1994.

54. PONTING, J.D.; WATTERS, R.R.; FORREY, R.; JACKSON, R.; STANLEY, W.L. Osmotic Dehydration of Fruits Food Technology, v.20, n.10, p.1365-1368, 1966.
55. PONTING, J.D. Osmotic Dehydration of Fruits-Recent Modification and Applications Process Biochemistry, v.8, n.12, p.18-20, 1973.
56. RAOULT-WALK, A.L.; LENART, A.; GUILBERT, S. Recent Advances in Dewatering through Immersion in Concentrated Solutions In: Drying Solids, ed. Mujumdar, A.S., New York International Science Publisher, p. 24-51, 1992.
57. RÖDEL, W.; SCHEJER, R.; WAGNER, H. Nuevo Metodo para la Determinación de la Actividad Agua en Productos Cárnicos Fleischwirtschaft, v.2, p.36-41, 1990.
58. RODGER, G.; HASTINGS, R.; CRYNE, C.; BAILEY, J. Diffusion Properties of Salt and Acetic Acid into Herring and their subsequent Effect on the muscle Tissue Journal of Food Science, v.49, p.714-720, 1984.
59. ROSS, K.D. Estimation of Water Activity in Intermediate Moisture Foods Food Technology, p. 26-34, 1975.
60. SCHWARTZBERG, H.G.; CHAO, R.Y. Solute diffusivities in Leaching Process Food Technology, p.73-86, fev, 1982
61. SEIDEMAN, S.C.; CROSS, H.R.; SMITH, G.C.; DURLAND, P.R. Factors Associated with Fresh Meat Color: A Review Journal Food Quality, v. 6, n.3, p. 211-237, 1984.

62. SHIMOKOMAKI, M.; FRANCO, B.D.G.M.; CARVALHO Jr, B.C. Charque e Produtos Afins: Tecnologia e Conservação - uma Revisão Boletim da Sociedade Brasileira de Tecnologia de Alimentos, v.21, n.1, p.25-35, 1987.
63. SOBRAL, P.J.do A.; ROQUES, M.A. Elementos de Teorias de Difusão de Solventes em Polímeros Revista do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, ano 1, n. 2, julho/dezembro 1992.
64. SOFOS, J.N. Effects of Reduced Salt (NaCl) Levels on Sensory and Instrumental Evaluation of Frankfurters Journal of Food Science, v.48, p.1692-1699, 1983.
65. STHAL, R.; LONCIN, M. Prediction of Diffusion in Solid Foodstuffs Journal of Food Processing and Preservation,v.3,p.213-223,1979.
66. TORREGGIANI, D. Osmotic Dehydration in Fruit and Vegetable processing Food Research International, v.26, n.1, p.59-68, 1993.
67. TORRES, E.A.F.S.; SHIMOKOMAKI, M.; FRANCO, B.D.G.M.; LANDGRAF, M.; CARVALHO Jr, B.C.; SANTOS, J.C. Parameters Determination the Quality of Charqui, an Intermediate Moisture Meat Product Meat Science, v.38,p.229-239,1994.
68. TURHAN, M.; KALETUNÇ, G. Modeling of Salt Diffusion in White Cheese During Long Term Brining Journal of Food Science,v.57,p.1082-1085,1992.
69. VIOLLAZ, P.; SUAREZ, C.J. Drying of shrinking bodies Aiche Journal, n.9, v.31, p. 1566-1568, 1985.
70. VIOLLAZ, P.; SUAREZ, C.J. Diffusion with shrinking in slabs: an approximative analytical solutions The Chemical Engineering Journal, v.37, p. 85-91, 1988.

71. WARREN, K.E.; HUNT, M.C.; KROPF, D.H.; HAGUE, M.A.; WALDNER, C.L.; STRODA, S.L.; KASTNER, C.L. Chemical Properties of Ground Beef Patties Exhibiting Normal and Premature Brown Internal Cooked Color Journal of Muscle Foods, v.7, p.303-314, 1996.

72. ZORRILLA, S.E.; RUBIOLLO, A.C. Average NaCl Concentration in Cheese for Different Volume Ratios of Brine and Solid During Salting Journal of Food Science, v.56,n.6,p.1548-1551,1991.

73. ZOZULEVICH, B.V.; CHUMAK, Z.Y. Osmotic Dehydration of Vegetable Tissue in Salt Solution Konservnaya I Ovoshchesushil'naya-Promyshlennost, v.4, p.42-43, 1974 (Resumo).

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AOAC Official Methods of Analysis Association of Official Analytical Chemists, 1975.
2. AZUARA, E.; CORTÉS, R.; GARCIA, H.S.; BERISTAIN, C.I. Kinetic Model for Osmotic Dehydration and its relationship with Fick's second Law International Journal of Food Science and Technology, v.27, p.409-418, 1992.
3. BELTON, P.S.; WILSON, R.H.; An experimentally Method for Measuring Diffusion in Food Gels Journal of Food Technology, v.17, n.5, p.531-539, 1982.
4. BISCONTIN, T.M.B.; LOPES, A.F.; SKIMOKOMAKI, M. Jerked Beef uma Evolução Tecnológica do Charque Higiene Alimentar, v.6, n.23, 1992.
5. BISWALL, R.N.; BOZORGMEHR, K. Equilibrium data for Osmotic Concentration of Potato in NaCl-Water Solutions Journal of Food Process Engineering, v.14, n.4, p.237-247, 1991.
6. BLIGH, E.G.; DYER, W.J. A rapid Method of Total Lipid Extraction and Purification Canadian Journal Biochem. Physiol., v.37, p.911-917, 1959.
7. BOAKYE, K.; MITTAL, G.S. Changes in Colour of Beef *M. Longissimus dorsi* during Ageing Meat Science, v.42, n.3, p.347-354, 1996.
8. BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. Química do Processamento de Alimentos cap. 5, p.121-159, 1984.
9. BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A.; Introdução à Química de Alimentos cap. VI, p.191-221, 1989.

10. CAIRAULT, A.; BIZOT, H.; DURING, C.J.; ROQUES, M.A. Approaching visco-elastic diffusion in polycrylamide gels In: Drying'89, Eds. Mujumdar, A.S. e Roques, M.A., Hemisphere Pub. Corporations-Washington-USA, p. 339-345, 1989.
11. CHASCO, J.; LIZASCO, G.; BERIAIN, M.J. Cured colour development during Sausage processing Meat Science, v.44, n.3, p.203-211, 1996.
12. CHIRIFE, J.; RESNIK, S.L. Unsaturated Solutions of Sodium Chloride as Reference Source of water Activity at Various Temperatures Journal of Food Science,v.49, p.1486-1488,1984.
13. CHIRIFE, J. Prediccion de la Actividad de água em alimentos in: I Seminário sobre Atividade de água em Alimentos, ITAL (Instituto de Tecnologia de Alimentos), 1987.
14. COLLINAN, A.; RAOULT-WACK, A.L. Dewatering Through Immersion in Sugar/Salt Concentrated Solutions at Low Temperature. An Interesting Alternative for Animal Foodstuffs Stabilisation in Drying'92 ed. by A.S. Mujumdar Hemisphere Publishing Company, p.1887-1895,1992.
15. COLLIGNAN, A.; RAOULT-WACK, A.L. Dewatering and Salting of Cod by Immersion in Concentrated Sugar/Salt Solution Lebensmittel Wissenschaft und Technologie,v.27,n.3,p,259-264,1994.
16. CRANK, J. The Mathematics of Diffusion Clarendon Press, Oxford, .1975.
17. DEMOS, B.P.; MANDIGO, R.W. Color of Fresh, Frozen and Cooked Ground Beef Patties Manufactured with Mecanically Recovered Neck Bone Meat Science, v.42, p.411-429, 1996.

18. DIAZ, G.; KOSTAROPOULOS, A.E.; SPIESS, W.E.L. Diffusion of Low-Molecular Compounds in Food Model Systems Journal of Food Processing and Preservation,v.17,p.437-454,1993.
19. DJELVEH, G.; GROS, J.B. Measurement of Effective Diffusivities of Ionic and Non-ionic Solutes through beef and Pork Muscle using a Diffusion Cell Meat Science, v.23, p.11-20, 1988.
20. FAVETTO, G.; CHIRIFE, J.;BARTHOLOMAI, G.B. A study of Water Activity Lowering in Meat During Immersion-Cooking in Sodium Chloride-Glycerol Solution. Journal Food Technology,v.16,p.609-619,1981.
21. FAYRDIN, A. Modernidade e Tecnologia chegam à Industria do Charque Revista Nacional da Carne,v.15,n.3,1991.
22. FERREIRA, V.L.P. Colorimetria em Alimentos ITAL (Instituto de Tecnologia de Alimentos), 1991.
23. FOX, J.B.Jr. Diffusion of chloride, Nitrite and Nitrate in Beef and Pork Journal of Food Science, v.45, p.1740-1744, 1980.
24. FUSCO, A.J.; AVANZA, J.R.; AGUERRE, R.J.; GABITO, J.F. A diffusional model for drying with volume change Drying Technology, n. 9, v. 2, p. 397-417, 1991.
25. GEKAS, V.; LAMBERG, I. Determination of Diffusion Coefficients in Volume-Changing Systems-Application in case of Potato Drying Journal of Food Engineering, v.14, p.317-326, 1991.
26. GIRARD, J.P. Tecnologia de la Carne y de los Productos Carnicos cap.1,1991

27. GROS, J.B.; DUSSAP, C.G.; GONZALEZ-MENDEZ, N. Solute Diffusivities meat - A Review In: Engineering and Food , Engineering Sciences in the Sciences in Food Industry, Ed. Makenna, B.M.- Elsevier Applied Science, v.1,1984.
28. GROS, J.B.; RUEGG, M. Determination of the Apparent Diffusion Coefficient of Sodium Chloride in Model Foods and Cheese Physical Properties of Food-2, Elsevier Applied Science, p.71-108, 1987.
29. HAGUE, M.A.; WARREN, K.E.; HUNT, M.C.; KROPF, D.H.; KASTENER, C.L.; STRODA, S.L.; JOHNSON, D.E. Endpoint temperature, Internal Cooked Color, and Expressible Juice Color Relationship in Ground Beef Patties Journal of Food Science, v.59, n.3, p.465-470, 1994.
30. HAWKES, J.; FLINK, J.M. Osmotic Concentration of Fruit Slice Prior to Freeze Dehydration Journal of Food Process Engineering, v.2, n.4, p.265-284, 1978.
31. HEDRICK, H.B.; ABERLE, E.D.; FORREST, J.C.; JUDGE, M.D.; MERKEL, R.A. Principles of Meat Science Kendall/Hunt Publishing Company third edition, 1989.
32. HUNT, M.C.; KROPF, D.H. Color and Apparence Advances in Meat Research, v.3,p.125-159, 1987.
33. KEACHOU, N.; ROQUES, M.A.; A variable diffusivity model for drying of highly deformable materials In Drying'89 Eds. Mujumdar, A.S. e Roques, M.A., Hemisphere Pub. Corporations-Washington-USA, p. 332-338, 1989.
34. LABUZA, T.P. The Effect of Water activity on kinetics of Food Deterioration Food Technology, v.39, n.4, p.36-41, 1980.
35. LANARA - Laboratório Nacional de Referência Animal Métodos Analíticos Oficiais para Controle de Produtos de Origem Animal e seus ingredientes - Ministério da

Agricultura Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, - Métodos Físico-Químicos, 1981.

36. LAZARIDES, H.N.; Sorption Isotherm Characteristics of an Intermediate Moisture Meat Product Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, v.23, p.418-421,1990.

37. LAZARIDES, H.N.; KATSANIDIS, E.; NICKOLAIDIS, A. Mass Transfer kinetics During Osmotic Preconcentration Aiminig at Minimal solid Uptake Journal of Food Engineering, v.25, n.2, p.151-166, 1995.

38. LENART, A.; FLINK, J.M. Osmotic Concentration of Potato. I. Criteria for the Endpoint of Osmosis Process Journal of Food Techonlogy, v.19, p.45-63, 1984.

39. LERECI, C.R.; PINNAVAIA, G.; DALLA ROSA, M.; BARTOLUCCL. Osmótic Dehydration of Fruit: Influence of Osmotic Agents on Drying Behavior and Product Quality Journal of Food Science, v.50, n.5, p.1217-1226, 1985.

40. LUSTIG, S.R.; PEPPAS, N.A. Solute and penetrant diffusion in swellable polymers.VII. A free-volume based model with mechanical relaxations Journal of Applied Polymer Science, v. 33, p. 533-549, 1987.

41. MacDOUGALL, D.B. Changes in the Colour and Opacity of Meat Food Chemistry ,v.9, p.75-88, 1982.

42. MAURO, M.A.; MENEGALLI, F.C. Evaluation of Diffusion Coefficients in Osmotic Concentrations of Bananas Internation Journal of Food Science and Technology, v.30,p.199-213, 1995.

43. MAZZA, G.; LEMAGUER, M. Dehydration of Onion: theoretical and Pratical Considerations Journal Food Technology, v.15, p.181-194, 1980.

44. McNEILL, J.; KAKUDA, Y.; FINDLAY, C. Effect of Modified Atmosphere Blending on Oxidative Stability and Color of Frozen Mechanically Separated Poultry Meat Journal of Food Science, v.52, n.3, p.568-570, 1987.
45. MIGUEL, H.M.; KIECBUSCH, T.G.; Desidratação Osmótica de Frutas: Influência da Combinação de Solutos In I Congresso Ibero Americano de Engenharia de Alimentos Anais Campinas, Unicamp, tomo II, p.255-266, 1995.
45. MOORE, W.J. Fisico-Química Editora Edgar Blucher, cap.7, p.209-253, 1976.
47. MOTARJEMI, Y. A Study of some physical properties of water in foodstuffs. Water activity, Water Binding and Water diffusivity in Minced Meat Products, 1988 204p Tese de Doutorado, Department of Food Engineering, Lund University.
48. PALMIA, F. La Diffusione Del Sale nella Carne: Aspetti Generali e Calcolo del Coefficiente di Difusione Industria Conserve,v.64,n.4,p.309-312.1989.
49. PALMIA, F.; BOLLA, E. La Salagione del Prosciutto Crudo: Aspetti Legati alla Teoria della Diffusione Industrie Conserve, v.67,p.10-14, 1992.
50. PARDI, M.C.; SANTOS, I.F.; SOUZA, E.R.; PARADI, H.S. Ciência, Higiene e Tecnologia da Carne Editora U.F.G., v.1 e v.2, 1994.
51. PEARSON, D. Técnicas de Laboratório para el Analisis de alimento Zaragoza, ED. Acribia, p.68-69, 1976.
52. PICCHI, V.; CIA, G. Fabricação do Charque Boletim do Centro de Tecnologia de Alimentos,ITAL,v.5,p.11-30,1980.
53. PICCHI, V.; AJZENTAL, A. Tecnologia do Jerked-Beef Revista Nacional da Carne, jun,p.28-33,1994.

54. PONTING, J.D.; WATTERS, R.R.; FORREY, R.; JACKSON, R.; STANLEY, W.L. Osmotic Dehydration of Fruits Food Technology, v.20, n.10, p.1365-1368, 1966.

55. PONTING, J.D. Osmotic Dehydration of Fruits-Recent Modification and Applications Process Biochemistry, v.8, n.12, p.18-20, 1973.

56. RAOULT-WALK, A.L.; LENART, A.; GUILBERT, S. Recent Advances in Dewatering through Immersion in Concentrated Solutions In: Drying Solids, ed. Mujumdar, A.S., New York International Science Publisher, p. 24-51, 1992.

57. RÖDEL, W.; SCHEJER, R.; WAGNER, H. Nuevo Metodo para la Determinación de la Actividad Agua en Productos Cárnicos Fleischwirtschaft, v.2, p.36-41, 1990.

58. RODGER, G.; HASTINGS, R.; CRYNE, C.; BAILEY, J. Diffusion Properties of Salt and Acetic Acid into Herring and their subsequent Effect on the muscle Tissue Journal of Food Science, v.49, p.714-720, 1984.

59. ROSS, K.D. Estimation of Water Activity in Intermediate Moisture Foods Food Technology, p. 26-34, 1975.

60. SCHWARTZBERG, H.G.; CHAO, R.Y. Solute diffusivities in Leaching Process Food Technology, p.73-86, fev, 1982

61. SEIDEMAN, S.C.; CROSS, H.R.; SMITH, G.C.; DURLAND, P.R. Factors Associated with Fresh Meat Color: A Review Journal Food Quality, v. 6, n.3, p. 211-237, 1984.

62. SHIMOKOMAKI, M.; FRANCO, B.D.G.M.; CARVALHO Jr, B.C. Charque e Produtos Afins: Tecnologia e Conservação - uma Revisão Boletim da Sociedade Brasileira de Tecnologia de Alimentos, v.21, n.1, p.25-35, 1987.
63. SOBRAL, P.J.do A.; ROQUES, M.A. Elementos de Teorias de Difusão de Solventes em Polímeros Revista do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, ano 1, n. 2, julho/dezembro 1992.
64. SOFOS, J.N. Effects of Reduced Salt (NaCl) Levels on Sensory and Instrumental Evaluation of Frankfurters Journal of Food Science, v.48, p.1692-1699, 1983.
65. STHAL, R.; LONCIN, M. Prediction of Diffusion in Solid Foodstuffs Journal of Food Processing and Preservation,v.3,p.213-223,1979.
66. TORREGGIANI, D. Osmotic Dehydration in Fruit and Vegetable processing Food Research International, v.26, n.1, p.59-68, 1993.
67. TORRES, E.A.F.S.; SHIMOKOMAKI, M.; FRANCO, B.D.G.M.; LANDGRAF, M.; CARVALHO Jr, B.C.; SANTOS, J.C. Parameters Determination the Quality of Charqui, an Intermediate Moisture Meat Product Meat Science, v.38,p.229-239,1994.
68. TURHAN, M.; KALETUNÇ, G. Modeling of Salt Diffusion in White Cheese During Long Term Brining Journal of Food Science,v.57,p.1082-1085,1992.
69. VIOLLAZ, P.; SUAREZ, C.J. Drying of shrinking bodies Aiche Journal, n.9, v.31, p. 1566-1568, 1985.
70. VIOLLAZ, P.; SUAREZ, C.J. Diffusion with shrinking in slabs: an approximative analytical solutions The Chemical Engineering Journal, v.37, p. 85-91, 1988.

71. WARREN, K.E.; HUNT, M.C.; KROPF, D.H.; HAGUE, M.A.; WALDNER, C.L.; STRODA, S.L.; KASTNER, C.L. Chemical Properties of Ground Beef Patties Exhibiting Normal and Premature Brown Internal Cooked Color Journal of Muscle Foods, v.7, p.303-314, 1996.

72. ZORRILLA, S.E.; RUBIOLLO, A.C. Average NaCl Concentration in Cheese for Different Volume Ratios of Brine and Solid During Salting Journal of Food Science, v.56,n.6,p.1548-1551,1991.

73. ZOZULEVICH, B.V.; CHUMAK, Z.Y. Osmotic Dehydration of Vegetable Tissue in Salt Solution Konservnaya I Ovoshchesushil'naya-Promyshlennost, v.4, p.42-43, 1974 (Resumo).

APÊNDICE I

TEORIA DA COR

A grandeza que caracteriza a qualidade da cor é a tonalidade, que permite-nos diferenciá-la, estando associada a um certo comprimento de onda do espectro visível. Somente as cores que são obtidas por misturas de outras não possuem tonalidades básicas.

Existem no olho humano células fotorreceptoras da luz que permitem identificar as cores (cones). Existem três tipos de cones, sendo com sensibilidade mais acentuada nas regiões do vermelho (vermelho alaranjado e amarelo), do verde (laranja, amarelo e verde) e do azul (azul, violeta e anil). Na realidade cada cone é sensível a todos os comprimentos de onda; mas ocorre uma predominância de influência a um dado comprimento de onda.

Os comprimentos de onda básicos são:

- cones sensíveis ao azul (4450Å)
- cones sensíveis ao verde (5400Å)
- cones sensíveis ao vermelho (5800Å)

Quando uma luz “colorida” atinge o olho ela sensibiliza x cones sensíveis ao vermelho (R); y cones ao verde (G) e z cones sensíveis ao azul (B), sendo encaminhada para o cérebro uma mensagem (x,y,z).

Considerando o valor triestímulo (valores cromáticos padrão), se uma luz com energia S (X) incide sobre um objeto de reflexão R (λ), o objeto refletirá a cada frequência a fração R da energia incidente S. A energia de luz refletida do objeto que penetra no olho é $R(\lambda)$, $S(\lambda)$.

Com isso é possível calcular a grandeza acumulando os produtos, correspondentes às diversas frequências, obtendo-se dessa maneira os valores cromáticos padrão; chamados de tri-cromáticos: X, Y, Z (também denominados valores triestímulos).

Os valores de triestímulos são determinados, conseqüentemente, pelo tipo de iluminação, pelo objeto e pelo observador, enquanto a curva de remissão representa uma grandeza físicas interpretável por técnica de medição.

Para a apresentação gráfica das cores, os valores poderiam ser projetados tridimensionalmente num corpo de cores no entanto, ficará mais clara se procurarmos encaixar a cromaticidade (tonalidade e saturação) num plano só, e a claridade (luminosidade) na terceira dimensão. Na caracterização da cor, apenas necessitamos saber a respectiva relação entre X, Y, Z afim de nivelar a cromaticidade com a luminosidade num só plano, utiliza-se as seguintes equações:

$$X = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$Y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$Z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

X.Y.Z. = Partes de valor cromático padrão ou coeficiente de cromaticidade

A soma dessas 3 partes de valor cromático padrão é sempre igual a 1, de modo que a cromaticidade é definida por 2 partes, assim sendo conhecendo os coeficientes de cromaticidade X e Y, o coeficiente Z será automaticamente a complementação de 1.

Na prática utiliza-se o sistema L*, a*, b* desenvolvido por Judd e Hunter em 1976. Este sistema é igualmente relacionado à capacidade de percepção. Neste sistema, o valor de L* determina a posição do ponto sobre o eixo de luminosidade, valor a*, é o ponto sobre o

eixo que vai (-)verde ao (+)vermelho e o valor b^* , o valor correspondente sobre o eixo (-)azul ao (+)amarelo ou seja a^* e b^* são coordenadas cromáticas.

As coordenadas L^* , a^* , b^* tem uma relação direta com o valor das cores X, Y e Z.

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right]$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right]$$

X,Y,Z são valores tristímulos para objetos coloridos

X_n, Y_n, Z_n são usualmente os valores tristímulos do iluminante padrão

Aplicamos as equações acima para L^* , a^* , b^* se as relações X/X_n , Y/Y_n e Z/Z_n forem maiores que 0,008856. Se iguais ou menores as equações são alteradas da seguinte maneira:

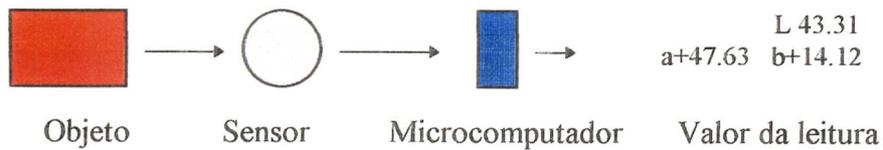
$$\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} \text{ é substituído por } 7,787 \left(\frac{X}{X_n} \right) + \frac{16}{116}$$

$$\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \text{ é substituído por } 7,787 \left(\frac{Y}{Y_n} \right) + \frac{16}{116}$$

$$\left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \text{ é substituído por } 7,787 \left(\frac{Z}{Z_n} \right) + \frac{16}{116}$$

Aparelhos como espectrofotômetros e colorímetros convertem automaticamente os valores do tri-estímulos X,Y e Z para o sistema $L^*a^*b^*$ este mais difundido na análise de cor em objetos.

Esquema de leitura de um colorímetro



Na figura 1, pode-se observar a^* e b^* no diagrama de cromaticidade. O ponto A da figura ilustra a cromaticidade do objeto visualizado no esquema do colorímetro, para os valores de a^* e b^* .

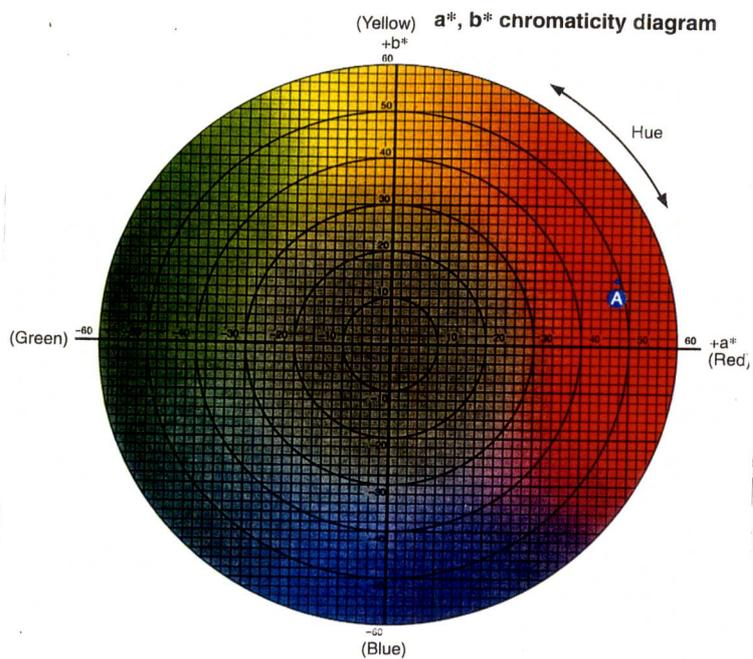


Figura 1 Diagrama de cromaticidade de a^* e b^* .

Se realizar um corte no sólido de cor da figura 2, verticalmente através do ponto A e o centro, pode-se observar a cromaticidade versus a luminosidade, ilustradas na figura 3.

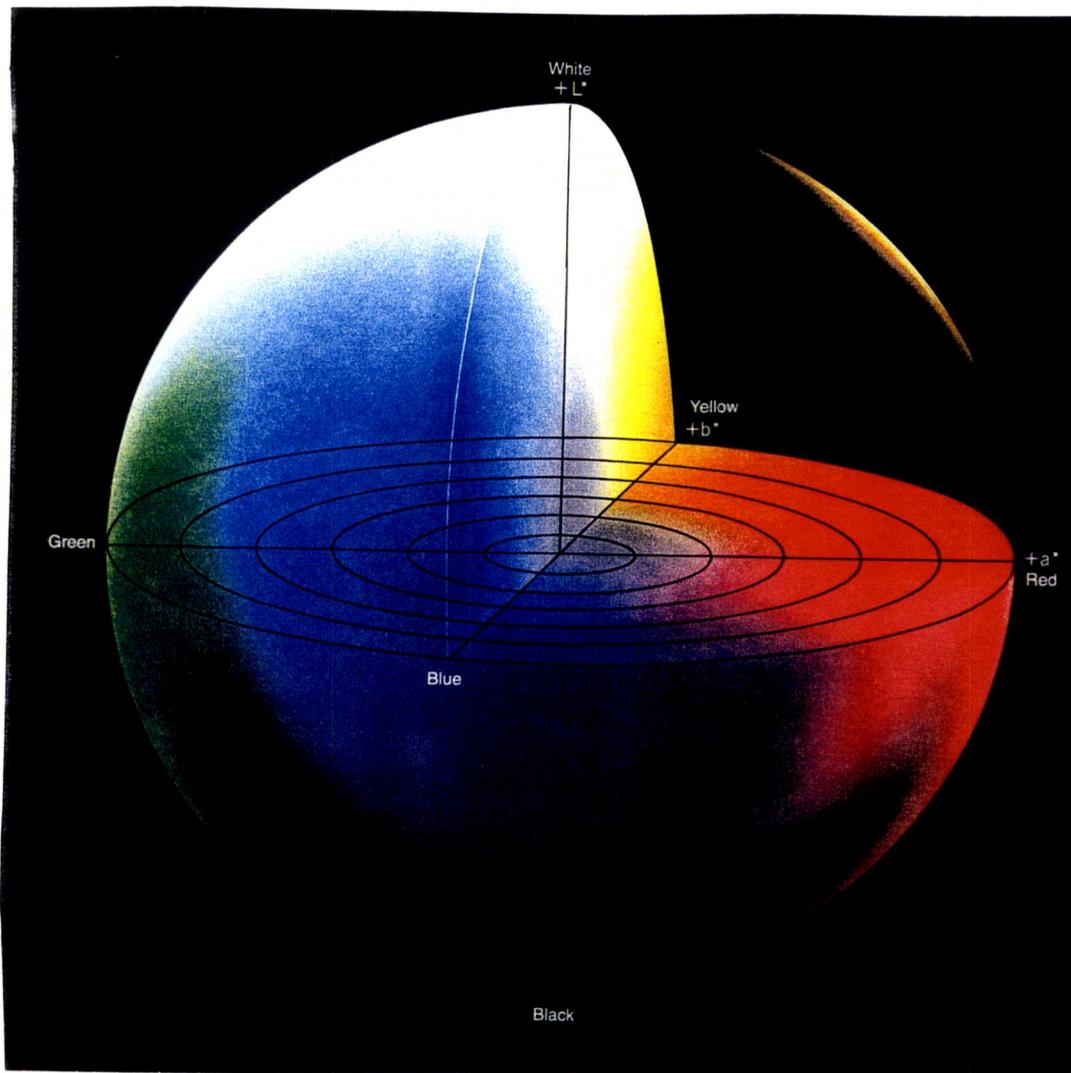


Figura 2 Representação do sólido de cor para $L^*a^*b^*$.

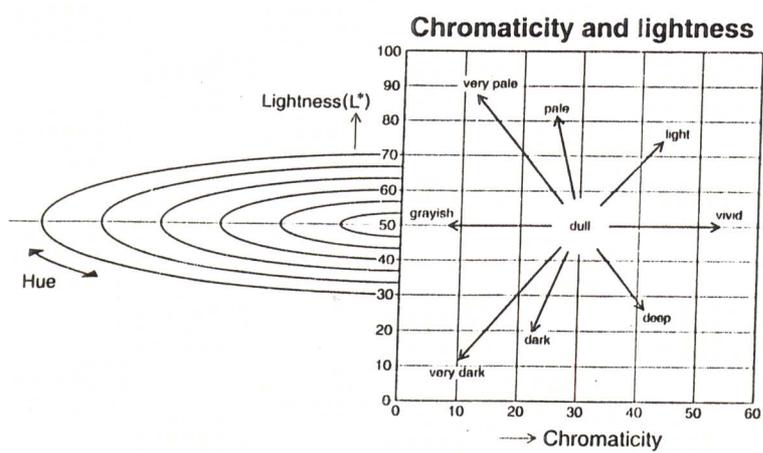


Figura 3 Cromaticidade e Luminosidade.

Os valores obtidos na leitura, estão relacionados aos atributos das cores, descritos em termos de tom (tonalidade), valor/croma (Hue, Value/Chroma). Tom é o nome da cor, é a qualidade pela qual se distingue uma família de outras cores cromáticas, como o vermelho do amarelo, ou verde do azul ou do roxo, ou seja, é qualidade pela qual se distinguem cores de igual luminosidade (valor) e croma. Valor é a luminosidade da cor, é a qualidade pela qual se distingue uma cor clara de outra escura. Croma é a “força” da cor, que pode ser utilizada na distinção uma cor fraca de uma forte, ou seja, a intensidade de um tom distinto ou a intensidade da cor (FERREIRA, 1991).

A interpretação dos valores obtidos na leitura do colorímetro são avaliados em termos de ângulo de tom, croma de cor e diferença total de cor.

ÂNGULO DE COR

Representa a parte da cor no espaço bidimensional.

É dado por : $h = \text{tg}^{-1} b_1/a_1$ (I.1)

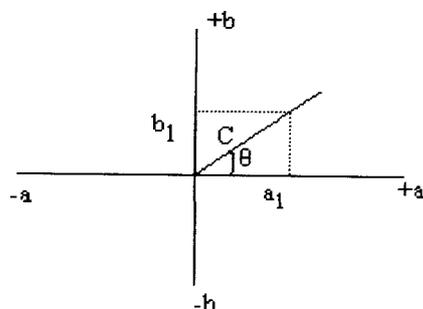


Figura I.1: Representação do ângulo de tom e do croma

CROMA E DIFERENÇA DE CROMA

É definido como parte da cor onde não há a participação da luminosidade, ou seja, é representada no espaço bidimensional.

$$C = \sqrt{a_1^2 + b_1^2} \quad (I.2)$$

A diferença de croma é a intensidade da diferença da parte cromática de cor entre dois objetos, sob condições especificadas de iluminação.

$$\Delta C = \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (I.3)$$

sendo: $\Delta a = a_1 - a_2$

$$\Delta b = b_1 - b_2$$

o subíndice 1 refere-se à amostra em natura e o 2 a que sofreu o tratamento.

A diferença de croma é observada na figura I.1, que representa a cor no espaço bidimensional (excluída a luminosidade).

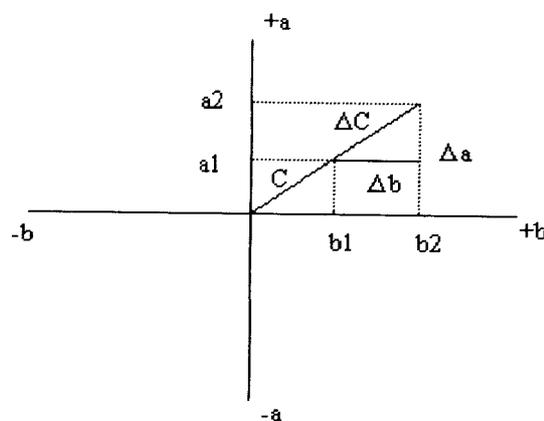


Figura I.2 Representação da diferença de cromaticidade no espaço bidimensional.

DIFERENÇA TOTAL DE COR

As diferenças totais de cor, assim com a cromaticidade são importantes na indústria para estipular variações aceitáveis da cor, ou seja, as tolerâncias.

Para se obter a variação de cor ΔE no sistema L a b, utiliza-se a seguinte equação:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (I.5)$$

onde $\Delta L = L_1 - L_2$

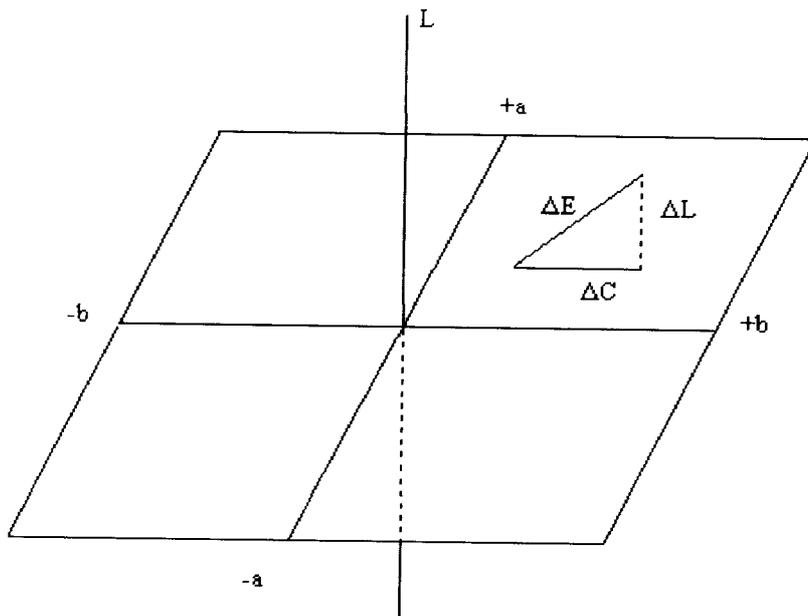


Figura I.2: Representação da diferença total de cor no espaço tridimensional

APÊNDICE II

MÉTODOS ANALÍTICOS

Determinação de Cloreto de Sódio

I- Princípio

Os cloretos são determinados após sua dissolução em água, sendo posteriormente precipitados através da titulação com uma solução de AgNO_3 utilizando K_2CrO_4 como indicador. Enquanto houver cloretos em solução ocorre a formação de cloreto de prata que se precipita na forma de um sal branco, quando todo cloreto for esgotado começará a ocorrer a formação de cromato de prata que se precipita como um sal de cor vermelho-tijolo. O ponto de viragem ocorre, então quando a solução se torna levemente avermelhada.

II- Reagentes

Solução A : 23,8g de acetato de zinco e 3 ml de ácido acético glacial diluídos em água destilada até 100 ml.

Solução B : 10,6g de ferrocianeto de potássio dissolvidos em 100ml de água destilada.

obs: acetato de zinco e ferrocianeto de potássio só são solúveis em água quente e não devem ser pesados em papel alumínio.

III- Procedimento

Pesa-se 2,5g de amostra (devidamente seca e triturada) e coloca-se em balão volumétrico de 100ml com aproximadamente 80ml de água destilada, adiciona-se 2ml da solução A e agita-se por 5 minutos em banho fervente, a seguir adiciona-se 2ml da solução B e agita-se por 15 minutos em banho. O volume deve ser aferido (100ml) com a solução

fria. Agita-se o balão e deve ser filtrada uma quantidade de solução até que esteja límpida, desta é retirada uma alíquota de 10ml com pipeta volumétrica que deve ser titulada com AgNO_3 0,1N usando 1 ml de K_2CrO_4 como indicador.

IV- Cálculos

Teor de cloreto de sódio (g de NaCl/100g de amostra):

$$\text{teor de NaCl} = \frac{\text{ml}(\text{AgNO}_3) \times N(\text{AgNO}_3) \times \text{mEq}(\text{NaCl}) \times 100 \times 100}{\text{peso da amostra} \times 10}$$

Determinação de Proteínas

I- Fundamento

As proteínas se determinam avaliando o nitrogênio total da amostra pelo método de Kjeldahl verificado ao nível semimicro. A porcentagem de nitrogênio é multiplicada pelo fator 6,25 para expressá-la com proteínas.

II- Reagentes

Ácido Sulfúrico concentrado (98%)

Solução de ácido bórico 4% em água destilada

Solução de vermelho de metila 0,1% em metanol

Solução de verde de bromocresol 0,1% em etanol

Solução mista para receber a amônia destilada: pipetar 3ml de vermelho de metila e 21ml de verde de bromocresol em balão volumétrico de 1000ml e completar o volume com ácido bórico 4%

Ácido Clorídrico aproximadamente 0,02N: medir 1,7ml de Hcl concentrado (36%) em balão volumétrico de 1000ml e completar o volume com água destilada; padronizar com NaOH 0,02N e calcular a normalidade até a quarta cifra decimal

Hidróxido de sódio 50% em água destilada

Catalisador para digestão: moer uma mistura feita com 95g de sulfato de potássio e 5g de sulfato de cobre pentahidratado e guardar em frasco fechado.

III-Procedimento

Pesar entre 0,4 e 0,5g quando o teor de proteínas da amostra é inferior a 20% e entre 0,2 e 0,3g quando as amostras têm mais que 20% de proteínas. Transferir quantitativamente para os tubos de digestão. Adicionar 1,5g de catalisador e 5ml de H₂SO₄ 98%. Colocar os tubos no bloco digestor e aumentar a temperatura lentamente até atingir 350^oC. Digerir até o conteúdo dos tubos esteja transparente, de cor verde-azulada. A partir deste instante aquecer por mais 30 minutos. Resfriar e conectar o tubo de digestão ao aparelho destilador. Na saída do condensador colocar um erlenmeyer de 250ml, contendo 15ml de solução de ácido bórico com o indicador misto. Adicionar lentamente cerca de 10ml de hidróxido de sódio 50% ao conteúdo até neutralizar o ácido sulfúrico. Destilar até recolher no mínimo 100ml. Titular com HCl de normalidade ao redor de 0,02N até que o indicador vire da cor azul para lilás, o que representa um pH ao redor de 4,5.

IV- Cálculos

$$\% \text{proteínas} = \frac{m_{HCl} \times 0,014 \times 6,25 \times 100}{\text{peso da amostra}(g)}$$

Deteminação de Cinzas

I- Fundamento

Cinzas é um termo analítico equivalente ao resíduo inorgânico que fica depois de calcinar a matéria orgânica de uma amostra. As cinzas geralmente não são as mesmas substâncias inorgânicas presentes na amostra original, devido às perdas por volatilização ou interações químicas entre seus constituintes. A determinação de cinzas fornece uma indicação da riqueza da amostra em elementos minerais.

II- Reagentes

Nitrato de amônio (somente se necessário)

III- Procedimento

Pesar com exatidão de 0,1mg, cerca de 3 a 5g de amostra direto no cadinho de porcelana; carbonizar a amostra na chama do bico de Bunsen, de forma suave até cessar o desprendimento de fumaça; colocar os cadinhos contendo as amostras carbonizadas no forno de mufla, elevando a temperatura lentamente até 550 a 600⁰C e calcinando-se até a obtenção de cinzas claras. Esfriar os cadinhos contendo as cinzas em dessecado e pesar.

IV- Cálculo

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{(\text{peso do cadinho} + \text{cinzas}) - \text{peso do cadinho}}{\text{peso da amostra (g)}} \times 100$$

Determinação de Lipídeos Totais

I- Fundamentos

Por meio deste método, os lipídios são extraídos sem aquecimento, de modo que os extratos podem ser utilizados para avaliar o grau de deterioração dos lipídios e usados em produtos secos e com altos teores de água.

II- Reagentes

Metanol p.a.

Clorofórmio p.a.

Sulfato de sódio anidro p.a.

Solução de sulfato de sódio 1,5% em água.

III- Procedimento

Quando se trata de produtos com teores de gordura acima de 20% pesar entre 2 e 2,5g e para produtos com porcentagem menor que 20% pesar entre 3 e 3,5g. é essencial

que as amostras estejam completamente moídas. Transferir as quantidades pesadas para tubos de 70ml e adicionar exatamente 10ml de clorofórmio, 20ml de metanol e 8ml de água destilada, tampar herméticamente. Os volumes de solvente que foram adicionados (10, 20 e 8ml) correspondem a uma relação de volume de 1 : 2 : 0,8, clorofórmio : metanol : água. Nessa proporção os três solventes coexistem em uma solução homogênea. Colocar os tubos num agitador rotativo por 30 minutos. Em seguida adicionar exatamente 10ml de clorofórmio e 10ml de solução de sulfato de sódio 1,5%, tampar e agitar vigorosamente por 2 minutos. A adição de mais clorofórmio e mais água muda a proporção para 2 : 2 : 1,8, causando a separação total do clorofórmio que carrega os lipídios (camada inferior); portanto, todo lipídio da amostra ficam dissolvidos em 20ml de clorofórmio. Deixar separar as camadas de forma natural ou centrifugar a 1000rpm por 2 minutos para acelerar a separação. Descartar a camada superior e filtrar rapidamente a inferior (para evitar evaporação do clorofórmio) num tubo de 30ml. Se o filtrado estiver opaco ou com gotículas de água adicionar aproximadamente 1g de sulfato de sódio anidro, tampar e agitar para remover traços de água. Filtrar novamente, medir exatamente 5ml do filtrado e transferir para um béquer de 50ml previamente pesado. Colocar o béquer em estufa a 100°C até evaporar o solvente (15 a 20 minutos). Resfriar e pesar .

IV- Cálculos

$$\% \text{ lipídios totais} = \frac{P \times 4 \times 100}{g}$$

onde :

g = peso da amostra em gramas

P = peso dos lipídios (em gramas) contidos em 5 ml

obs: Quando as amostras contêm água acima de 10%, a relação de solventes 1 : 2 : 0,8 deve ser feita considerando a água fornecidas pela amostra. Para tanto é necessário conhecer a umidade da amostra.

APÊNDICE III

Na avaliação dos dados experimentais tornou-se necessário o desenvolvimento de bases apropriadas de trabalho. As bases utilizadas foram:

Avaliação da Umidade

- base úmida (X_{bu})
- base seca sem sal (X_{bssal})
- base seca com sal (X_{bscal})

Avaliação da Concentração de NaCl

- base úmida (C_{bu})
- base seca sem sal (C_{bssal})
- base seca com sal (C_{bscal})
- base solução ($C_{sbasesol}$)

Definições das bases

Umidade	Concentração de NaCl
* base úmida $X_{bu} = \frac{m_a}{m_c + m_s + m_a}$	* base úmida $C_{bu} = \frac{m_s}{m_c + m_a + m_s}$
* base seca sem sal $X_{bssal} = \frac{m_a}{m_c}$	* base seca sem sal $C_{bssal} = \frac{m_s}{m_c}$
* base seca com sal $X_{bscal} = \frac{m_a}{m_c + m_s}$	* base seca com sal $C_{bscal} = \frac{m_s}{m_c + m_s}$
	* base solução $C_{sbasesol} = \frac{m_s}{m_a + m_s}$

onde $\Rightarrow m_a$ = massa de água, m_c = massa de carne seca, m_s = massa de sal

Os valores experimentais para a Umidade foram obtidos na base úmida (X_{bu}) e os teores de sal na base seca (C_{bscsal}), quando correlacionados permitem obter as demais bases.

O desenvolvimento das relações é apresentado a seguir.

Cálculo da Umidade base seca com sal (X_{bscsal})

Dividindo:

$$\frac{X_{bscsal}}{X_{bu}}$$

$$\boxed{X_{bscsal} = \left(\frac{X_{bu}}{1 - X_{bu}} \right)} \quad (1)$$

Cálculo da Umidade base seca sem sal (X_{bssal})

Dividindo:

$$\frac{X_{bssal}}{X_{bu}}$$

$$X_{bssal} = (1 + C_{bssal}) \left(\frac{X_{bu}}{1 - X_{bu}} \right) \quad (2)$$

é necessário obter a C_{bssal} , então:

Dividindo

$$\frac{C_{bssal}}{C_{bu}}$$

$$C_{bssal} = (1 + X_{bssal}) \left(\frac{C_{bu}}{1 - C_{bu}} \right) \quad (3)$$

substituindo C_{bssal} , na equação 2

$$X_{bssal} = \frac{X_{bu}}{(1 - C_{bu})(1 - X_{bu}) - X_{bu} C_{bu}}$$

falta obter C_{bu} , então:

Dividindo

$$\frac{C_{bscsal}}{C_{bu}}$$

obtem-se a Concentração de sal na base úmida

$$\boxed{C_{bu} = C_{bscsal} (1 - X_{bu})} \quad (4)$$

portanto

$$\boxed{X_{bssal} = \frac{X_{bu}}{(1 - (C_{bscsal} (1 - X_{bu}))) (1 - X_{bu}) - X_{bu} (C_{bscsal} (1 - X_{bu}))}} \quad (5)$$

Cálculo da Concentração base seca sem de sal (C_{bssal})

A concentração na base seca sem sal (C_{bssal}) é obtida substituindo X_{bssal} e C_{bu} na equação 3.

Cálculo da Concentração de sal base solução ($C_{sbasesol}$)

Dividindo

$$\frac{C_{sbasesol}}{C_{bssal}}$$

$$C_{sbasesol} = \frac{C_{bssal}}{X_{bssal} + C_{bssal}}$$

(6)