



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**Desidratação Osmótica em Soluções Ternárias, Secagem e
Transições Térmicas de Filé de Tilápia (*Oreochromis
niloticus*)**

Mari Luz Medina Vivanco

M.Sc. Engenharia de Alimentos

Prof. Dra. Míriam Dupas Hubinger

Orientadora

Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral

Co-orientador

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

Campinas, Julho de 2003

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

M468d Medina-Vivanco, Mari Luz
Desidratação osmótica em soluções ternárias, secagem e
transições térmicas de filé de tilápia (*Oreochromis niloticus*)
/ Mari Luz Medina-Vivanco. – Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Míriam Dupas Hubinger
Co-orientador: Paulo José do Amaral Sobral
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Transfêrencia de massa. 2.Difusão. 3.Calorimetria.
4.Temperatura de transição vítrea. I.Hubinger, Míriam Dupas.
II.Sobral, Paulo José do Amaral. III.Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV.Título.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Míriam Dupas Hubinger
(ORIENTADORA) – DEA/FEA/UNICAMP

Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral
(CO-ORIENTADOR) – ZAZ/FZEA/USP

Profa. Dra. Maria Aparecida Silva
(MEMBRO) – FEQ/UNICAMP

Profa. Dra. Marlene Rita de Queiroz
(MEMBRO) – FEAGRI/UNICAMP

Profa. Dra. Vania Regina Nicoletti Telis
(MEMBRO) – UNESP – São José do Rio Preto

Prof. Dr. Satoshi Tobinaga
(MEMBRO) – DEA/FEA/UNICAMP

Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli
(MEMBRO) – DEA/FEA/UNICAMP

Prof. Dr. João Borges Laurindo
(MEMBRO) – UFSC

*A mis hijos: Mari Victoria, Paola
Margarita e Martín Fernando, lindas
personitas, por su cariño,
comprensión, incentivo e paciencia.
Los quiero mucho!!*

AGRADECIMENTOS

À prof. Dra. Míriam Dupas Hubinger e ao prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral pela orientação, confiança e amizade brindadas durante o desenvolvimento do trabalho.

À UNICAMP, à Faculdade de Engenharia de Alimentos em especial ao Departamento de Engenharia de Alimentos pela oportunidade do aprendizado e por tornar possível este trabalho.

Aos membros da banca examinadora, profa. Dra. Maria Aparecida Silva, profa. Dra. Marlene Rita de Queiroz, profa. Dra. Vania Regina Nicoletti Telis , prof. Dr. Satoshi Tobinaga, profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli e prof. Dr. João Borges Laurindo, pelas correções e sugestões que contribuíram com a melhora do trabalho.

Aos professores do DEA, em especial aos professores: Florencia, Rosiane e Satoshi pela amizade e presteza na hora das dúvidas.

A Oscar, pelo apoio e força constantes e por ter cuidado muito bem das crianças, pois sem essa ajuda, não teria conseguido terminar este trabalho. Muito obrigada!

Aos professores da UNSM-Tarapoto, Gonzales, Dalín Encomenderos, Oscar Mendieta, Abner Obregon, e Thony Arce, pelo apoio na “aventura” de fazer o doutorado, atitude que aos três últimos provocou sanções incompreensíveis, desculpas mil, pelo transtorno....

À Joyce, técnica do LEP e Ana Maria pela ajuda durante a realização do trabalho, boa vontade e carinho.

A Pedro Arce, pela ajuda na elaboração do programa “difusec” feito em FORTRAN.

Ao meus pais e irmãos pela ajuda, principalmente nos últimos meses e pela compreensão de sempre.

Às velhas amigas do LEP, Eliana, Lyssa e Silvia e às novas, Delia e Seve, por estarem sempre dispostas a me ajudar e a compartilhar momentos alegres e não tão alegres... Ao Harold, pela sua sempre boa disposição a brindar ajuda.

À Ana Luíza, pela boa vontade no ensino a domar o pretinho (calorímetro), pelo socorro nas muitas dúvidas iniciais.

À Alessandra Baroni, pela ajuda e os conselhos na determinação da temperatura de transição vítrea.

Aos amigos peruanos, Blanca, os irmãos Arcos, Marco e Carlos, Justo, Agustin, Rosalinda, Elvira, Abdón, José Maria, Gaspar e Patricia (Boliviana) pelos muitos momentos de sana diversão e por me fazer sentir que não estava sozinha e saber que podia contar sempre com eles. Ao Paulo (Brasileiro), pelo carinho e preocupação.

Aos amigos latinoamericanos, Mario (Cuba), Martha (Colombia), Jairo (Colombia), Ana Maria (Brasil), Andrés (Argentina), Amelia (Brasil), Carlos e Leticia (Mexico), Patricia Novoa (Perú), Victor (Brasil), Eliza Mami (Brasil), Bernardo (Perú), Sofia e Javier (Colombia) e Rosendo (Cuba); pelos momentos alegres e por me fazer lembrar que existem coisas, além da Engenharia de Alimentos.

À Dora e Humberto, pela linda amizade e carinho, produto da convivência durante váaaarios meses.

Aos amigos do DEA, alguns já trabalhando, Flavio, Lia, Eliana Kamimura, Alessandra Lopez, Suzy, Suelí, Olga e Zé Guillerme pelo carinho e pelos momentos alegres compartilhados. À Edneli, pela recepção com muito carinho na sua casa.

Aos amigos do LEP, Honorato, Katiusha, David, Edmeia, Izabel, Alline e Leila pela amizade e pela ajuda nas horas necessárias.

Ao prof. Alberto Sereno, da Universidade de Porto, Portugal, pela amizade, e sugestões no desenvolvimento do trabalho.

Muito especialmente à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pela concessão da bolsa de doutorado.

Ao Brasil, país maravilhoso de gente maravilhosa pelo o seu grande aconchego.

SUMÁRIO

RESUMO GERAL	xvii
GENERAL ABSTRACT	xix
CAPITULO I. Introdução Geral	1
CAPITULO II. Desidratação Osmótica de Filé de Tilápia Utilizando Soluções Ternárias (NaCl-Água-Sacarose)	5
Resumo	7
2.1 Introdução	7
2.2 Revisão de literatura	11
2.2.1 Sobre a Matéria Prima	11
2.2.2 A Desidratação e Impregnação por Imersão (DII) ou Desidratação Osmótica	13
2.2.2.1 Condições intrínsecas. Tecidos biológicos	14
2.2.2.2 Condições de operação	14
A Temperatura	14
Concentração e composição da solução	15
Contato entre a fase líquida e sólida	16
2.2.3 Difusão de Solutos em Alimentos e Modelagem Matemática	16
2.2.3.1 Mecanismos de transporte de massa	16
2.2.3.2 Modelos de transporte de massa em Desidratação Osmótica	17
2.3. Material e Métodos	24
2.3.1 Material	24
2.3.2 Procedimento experimental	24
2.3.3 Planejamento experimental	26
2.4 Resultados e Discussão	28
2.4.1 Cinéticas da redução da umidade	28
2.4.2 Cinéticas do ganho de NaCl	33
2.4.3 Cinéticas do ganho de sacarose	31
2.4.4 Cinética de redução da atividade de água	41
Coeficientes de difusão, binários e cruzados	47
2.5 Conclusões	53
2.6 Referências Bibliográficas	55

CAPÍTULO III. Secagem de Filés de Tilápia (<i>Oreochromis niloticus</i>) Desidratados Osmoticamente em Soluções Ternárias (Sal-Água-Sacarose)	61
Resumo	63
3.1. Introdução	63
3.2. Elementos de Teoria	67
3.2.1. Secagem	67
3.2.1.1 Curvas de secagem	68
3.2.1.2 Natureza e higroscopicidade dos produtos	68
3.2.2 Densidade e encolhimento	69
3.2.3 Coordenadas lagrangianas	71
3.2.4 Difusão mássica.	72
3.2.5 Modelo matemático da transferência de massa em um meio deformável	73
3.2.6 Coeficientes de difusão: definição e medida.	76
3.3. Material e Métodos	78
3.3.1 Matéria prima	78
3.3.2 Equipamento	78
3.3.3 Procedimento experimental	79
3.3.4 Tratamento matemático	79
3.3.4.1. Período de taxa decrescente com a difusividade constante	80
3.3.4.2. Período de taxa decrescente com difusividade dependente da umidade	81
3.3.5. Planejamento experimental	84
3.3.6. Caracterização do material	85
3.4. Resultados e Discussão	86
3.4.1. Caracterização dos filés de tilápia desidratados osmoticamente	86
3.4.2. Cinética de secagem.	87
3.4.3. Taxa de secagem	100
3.4.4. Coeficientes de difusão da umidade	107
3.4.4.1 Coeficiente de difusão constante considerando encolhimento no filé	107
3.4.4.2 Coeficiente de difusão considerando encolhimento no filé, com difusividade dependente da umidade	131
3.5. Conclusões	134
3.6. Referências Bibliográficas	135

Capítulo IV: Calorimetria Diferencial De Varredura mm Filé de Tilápia Desidratado Osmoticamente em Soluções Ternárias: Desnaturação E Temperatura De Transição Vítea.	139
Resumo	141
4.1 Introdução	141
4.2 Revisão Bibliográfica	144
4.2.1 A Calorimetria	144
4.2.2 Transições de Fase	150
4.2.2.1 Proteínas e Temperatura de Desnaturação (T_d)	152
4.2.2.2 Temperatura de Transição Vítea	154
4.3 Material e Métodos	157
4.3.1 Material	157
4.3.2 Métodos	157
4.3.2.1 Procedimento experimental na determinação da temperatura de desnaturação (T_d)	157
4.3.2.2 Temperatura de Transição Vítea (T_g)	158
4.4 Resultados e Discussão	160
4.4.1 Temperatura de Desnaturação	160
4.4.2 Temperatura de Transição Vítea	166
4.5 Conclusões	182
4.6 Referências Bibliográficas	183
CAPITULO V. Conclusões Gerais	189
Anexo 1. Resolução Numérica	193
Anexo 2 Programa difusec	199

RESUMO GERAL

Neste trabalho foram estudados os processos de desidratação osmótica em soluções ternárias (NaCl-água-sacarose) e de secagem de filé de Tilápia (*Oreochromis niloticus*). Além disso, foi feito o estudo calorimétrico do filé impregnado com cloreto de sódio ou sacarose e também com ambos os solutos, determinando-se a temperatura de desnaturação e a temperatura de transição vítrea do filé.

O estudo de desidratação osmótica foi realizado a 20°C, utilizando-se soluções bem agitadas em concentrações que variaram na faixa de 0-35,14 g de NaCl e 0-100 g de sacarose, em 100 g de água, usando-se uma relação de volumes pequena (solução/filé, 4/1). Cinéticas de redução de atividade de água e umidade e cinéticas de ganho de solutos foram estudadas. Assim mesmo se determinaram os coeficientes de difusão aparente dos solutos no filé. Quando utilizadas soluções binárias, utilizou-se o modelo difusivo para volumes limitados, cuja resolução analítica foi relatada por Crank (1975); para as soluções ternárias, um modelo difusivo de multicomponentes, adequado para pequenos volumes foi utilizado.

A secagem dos filés de Tilápia desidratados osmoticamente em soluções aquosas binárias de cloreto de sódio e ternárias (NaCl-água-sacarose) em tempos de 5 e 10 horas, foi estudada. Este estudo foi realizado às temperaturas entre 50 e 60°C com ar escoando paralelamente à superfície dos filés. A cinética de secagem dos mesmos foi avaliada, analisando a influência da temperatura de processo e dos solutos ganhos no pré-tratamento. As amostras apresentaram uma acentuada variação de volume no decorrer da secagem e um modelo difusivo que levou em consideração este fenômeno foi usado, considerando-se o encolhimento dos músculos de peixe apenas na espessura dos mesmos. Além disso, no modelo considerou-se a difusividade aparente da água como sendo constante e como função da umidade do filé. A difusividade aparente da água, quando considerada constante, foi obtida através do ajuste do modelo difusivo (que permitiu solução analítica) aos dados experimentais. No outro caso, considerou-se a difusividade aparente da água como função linear e como função exponencial da umidade, implicando em uma solução numérica através do método explícito de diferenças finitas.

O efeito do ganho de cloreto de sódio e sacarose, durante a desidratação osmótica de filé de Tilápia, sobre as temperaturas de desnaturação (T_d) das proteínas miofibrilares e transição vítrea (T_g), foi estudado tendo como objetivo determinar as temperaturas máximas de secagem e as condições adequadas de armazenamento. Utilizaram-se as técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) convencional e calorimetria diferencial de varredura com temperatura modulada (TMDSC) para determinar as temperaturas de desnaturação e de transição vítrea, respectivamente. A entalpia e a temperatura de desnaturação das proteínas miofibrilares decresceram com o aumento do conteúdo de NaCl e cresceram com o aumento de conteúdo de sacarose no filé. Quando utilizadas soluções ternárias (NaCl-água-sacarose), a T_d diminuiu com o aumento do conteúdo de cloreto de sódio no filé, sendo a influência da sacarose muito pequena. A temperatura de transição vítrea foi afetada principalmente pela presença de NaCl no filé. Esta apresentou, em relação ao filé sem tratamento, um valor mais alto à baixa atividade de água e menores valores à alta atividade de água.

ABSTRACT

In this work the osmotic dehydration in ternary solutions (NaCl-water-sucrose) and drying processes of Tilapia fillet (*Oreochromis niloticus*) were studied. Moreover the calorimetric study of impregnated fillet with sodium chloride, sucrose or both solutes was developed and denaturation and glass transition temperatures were determined.

The osmotic dehydration was carried out at 20°C, using well agitated solutions at different concentrations (0-35.14 g of NaCl and 0-100 g of sucrose, in 100 g water) and small relation volumes (solution/fillet, 4/1). Kinetics of water activity, moisture content reduction and solute gain were studied, and the apparent diffusion coefficients of solutes were determined. For binary solutions, the diffusive model for limited volumes was used with the analytical solution; for ternary solutions, a multicomponent diffusive model for small volumes was used.

The drying of osmotically dehydrated Tilapia fillets in aqueous binary solutions of sodium chloride and ternary (NaCl-water-sucrose) ones, processed up to 5 and 10 hours, was studied. This step was carried out at temperatures of 50 and 60°C with flowing air parallel to surface. The influence of process temperature and solutes gain during pre-treatment in drying kinetics was evaluated. A diffusive model considering shrinkage was used and the model also considered constant and variable apparent water diffusivity. The effective water diffusivity, when constant, was obtained through fitting of diffusive model, which enabled an analytical solution, to the experimental data. In the other case, the model that considered apparent diffusivity as linear and as exponential function of moisture content was solved by finite difference explicit method.

The effect of sodium chloride and sucrose gains, during the osmotic dehydration of Tilapia fillets, on proteins denaturation temperatures (T_d) and glass transition temperatures (T_g) was studied, with the aim of determining the maximum drying temperatures and adequate storage conditions. The differential scanning calorimetry (DSC) and differential scanning calorimetry with modulated temperature (TMDSC) techniques were used to

determine the denaturation and glass transition temperatures, respectively. Enthalpy and denaturation temperature of miofibrilar proteins decreased with increasing in NaCl contents on fillet, but increased slightly with sucrose increase. A higher influence of NaCl on this property was observed when ternary solutions were used (NaCl-water-sucrose). The glass transition temperature was mainly influenced by sodium chloride fillet content. In comparison to fillet without treatment, the T_g presented a higher value at low water activity and smaller values at high water activity.

NOMENCLATURA

A	: área de transferência de massa
a_w	: atividade de água
b_{ik}	: matrizes modais das difusividades que participam na difusão de multicomponentes.
C_s	: capacidade calorífica
C	: concentração do soluto no filé, (g/cm^3)
\mathbf{C}	: concentração do soluto na solução, (g/cm^3)
c	: fração mássica (kg/kg)
D_{ap}	: difusividade aparente (m^2/s)
F	: volume do sólido, (m^3)
L	: volume da solução, (m^3)
l	: dimensão característica, (m)
M	: quantidade total de soluto, (kg)
m	: massa
m	: coeficiente de partição de equilíbrio
n	: número de termos da série
PP	: perda de peso
P	: constantes da Equação 2.19
Q	: calor (J)
q_n	: raízes positivas diferentes de zero da Eq. $\tan q_n = -\alpha q_n$
R_T	: resistência térmica (KJ^{-1})
S	: massa de sólido seco
T	: temperatura, ($^{\circ}\text{C}$)
t	: tempo (s)
U	: energia interna (kJ/kg)
V	: volume (m^3)

v	: velocidade (m/s)
X	: teor de água, bs
x	: espessura (m)
Y	: Variável dependente
z	: dimensão característica

Termos Gregos

α	: relação de volumes efetivo
β	: parâmetros da Equação 2.21
ρ	: densidade (g/cm^3)
ρ_i	: concentração volumétrica (g/cm^3)
ε	: coeficiente de encolhimento
ξ	: coordenadas lagrangianas
μ	: potencial químico
ω	: frequência
ω_i	: fração mássica
φ	: ângulo de fase
ψ	: variável que envolve concentrações de solutos e as matrizes modais das difusividades que participam na difusão de multicomponentes.
σ	: autovalores da matriz

Subíndices e superíndices

1,2	: solutos
ap	: aparente
f	: filé
i, j	: componentes

o : inicial
s : sal
t : tempo
w : água
* : adimensional
 ∞ : ao tempo infinito
s : anidra
sol : solução

CAPITULO I:
INTRODUÇÃO GERAL

O peixe salgado desidratado é um produto alimentício de grande procura em diversas partes do mundo, podendo constituir um produto nobre, de alto valor agregado (p. ex. bacalhau). De modo geral, esses produtos não necessitam de refrigeração para sua conservação, o que implica em redução de custos de transporte e de armazenamento.

Visando a obtenção de um produto com as características acima mencionadas, o presente trabalho foi desenvolvido em três partes: estudo da desidratação osmótica de filé de Tilápia (*Oreochromis niloticus*) utilizando diferentes concentrações de soluções ternárias (NaCl-água-sacarose), estudo da secagem destes filés e finalmente, o estudo calorimétrico com a finalidade de determinar a temperatura de desnaturação das proteínas e a temperatura de transição vítrea.

A salga de peixe, ou seja, a utilização de NaCl para aumentar a vida útil do pescado através da redução da atividade de água, é um método de preservação muito antigo. Embora a utilização de sacarose, muito eficiente na redução da umidade, junto com o NaCl na desidratação osmótica é ainda muito limitada, considerou-se interessante o estudo da transferência de massa destes solutos no filé de Tilápia nesse processo em soluções ternárias (NaCl-água-sacarose), por considerar uma boa alternativa na conservação do pescado, permitindo aproveitar as vantagens de ambos os solutos.

O estudo da transferência de massa no processo de desidratação osmótica, apresentado no capítulo II deste exemplar, foi realizado utilizando soluções ternárias com diferentes concentrações e volumes limitados (relação de volumes: solução/filé, 4/1). A Lei generalizada de Fick para difusão de multicomponentes foi utilizada para determinar os coeficientes de difusão cruzados, permitindo observar como o fluxo difusivo de cada componente é afetado pelo outro na mistura.

Por outro lado, devido às razões econômicas e ações microbianas, é de interesse a diminuição do tempo de secagem ao mínimo possível, porém as velocidades de secagem são limitadas, não só por razões bioquímicas ou microbiológicas mas também pela possibilidade da formação de uma película impermeável envolvendo o material, que impede a secagem da parte interna. Assim sendo, no capítulo III, estudou-se a secagem dos filés desidratados osmoticamente em soluções ternárias; avaliando-se a influência dos

solutos - cloreto de sódio e sacarose ganhos pelos filés e a temperatura de secagem sobre a cinética de variação da umidade. No modelo matemático usado, considerou-se o encolhimento do filé utilizando-se as coordenadas lagrangianas além de outras duas considerações: difusividade constante e difusividade como função da umidade.

No capítulo IV, visando determinar a temperatura máxima de secagem, realizou-se o estudo da influência dos solutos presentes no filé na desnaturação das proteínas miofibrilares. Além disso, foram determinadas as temperaturas de transição vítrea com a finalidade de se estabelecer as melhores condições de armazenamento. Neste caso, foram utilizados volumes elevados de solução, em relação ao volume do filé, já que o objetivo final era a obtenção de filés com conteúdos crescentes de solutos permitindo assim, observar as alterações das temperaturas de desnaturação e transição vítrea.

Foram, portanto, objetivos deste trabalho:

- Estudar a desidratação osmótica de filés de tilápia (*Oreochromis niloticus*), utilizando-se soluções ternárias (NaCl-água-sacarose) e relações de volume (solução/músculo de peixe – 4/1) baixas e verificar o efeito da concentração de sacarose e NaCl na salmoura sobre as cinéticas de ganho dos componentes envolvidos no processo.
- Avaliar a influência do pré-tratamento osmótico em soluções ternárias (NaCl-água-sacarose) e da temperatura na cinética e taxa de secagem de filés de Tilápia.
- Estudar a influência dos solutos, individualmente e em conjunto, utilizados na desidratação osmótica, sobre a temperatura e entalpia de desnaturação das principais proteínas que constituem o filé de tilápia. Além disso, determinar a temperatura de transição vítrea do filé sem tratamento, assim como do filé desidratado osmoticamente em solução binária (NaCl-água ou sacarose-água) e ternária (NaCl-água-sacarose).

CAPÍTULO II:
DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA DE FILÉ DE TILÁPIA UTILIZANDO
SOLUÇÕES TERNÁRIAS (NaCl-Água-Sacarose)

RESUMO

A salga de peixe é um processo muito antigo, ainda muito utilizado na atualidade. De um modo geral, o peixe salgado e seco não necessita de refrigeração para sua conservação, o que implica na redução de custos de transporte e de armazenamento. Neste capítulo estudou-se a salga de peixe, mas com a agregação de um outro soluto, neste caso sacarose. A desidratação osmótica usando soluções ternárias (NaCl-água-sacarose) permitiu aproveitar as vantagens de ambos os solutos; o cloreto de sódio apresentou uma grande influência sobre a atividade da água e pequena influência sobre a umidade no filé de tilápia. A presença da sacarose na solução favoreceu a redução da umidade e influenciou negativamente o ganho de cloreto de sódio pelo filé de tilápia.

O filé de tilápia foi um bom modelo de tecido animal para se observar o comportamento da cinética de redução de umidade e penetração de sal e açúcar. O modelo matemático, equação proposta por Onsager em 1945 (Cussler, 1976) para difusão de multicomponentes, adequada para volumes limitados da solução osmótica, descreveu muito bem a variação das concentrações médias dos dois solutos no filé com o tempo de imersão, com erros inferiores a 4%. Os coeficientes binários cruzados D_{12} (1=NaCl, 2=sacarose) calculados resultaram negativos e os valores flutuaram numa faixa de $-1,36 \times 10^{-10}$ a $-9,70 \times 10^{-10}$ m²/s e os D_{21} , flutuaram numa faixa de $0,1 \times 10^{-10}$ a $1,02 \times 10^{-10}$ m²/s.

2.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo estudou-se a salga de peixe, analisando a influência da presença de um outro soluto, no caso a sacarose, no processo. Basicamente, existem dois tipos de salga utilizados no processamento de peixe: a salga seca que consiste na aplicação de sal sobre o músculo e a salga úmida, com uso de salmoura. Esse processo é conhecido classicamente como desidratação osmótica, mas existem correntes utilizando o nome de desidratação e impregnação por imersão (Collignan e Raoult-Wack, 1994).

A salga úmida envolve transferência de massa de sal e de água, em sentidos contrários, causada pela diferença de concentração de soluto/solvente entre o peixe (inteiro ou em filé) e a

salmoura na qual está imerso. Muitos autores já discutiram a influência do tipo de soluto nos processos de desidratação osmótica. Em geral, quanto maior a massa molar do soluto, maior será a desidratação e menor será a impregnação.

A utilização de soluções binárias NaCl-água na salga ou desidratação osmótica de produtos animais, apesar do alto poder de redução da atividade de água do cloreto de sódio, devido à alta difusividade do sal nos tecidos animais (Del Valle e Nickerson, 1967a,b; Zugarramurdi e Lupin, 1976; Leitão *et al.*, 1983; Neves, 1998; Medina, 1998), apresenta limitações importantes. A solução salina tem capacidade limitada de influir na perda de peso e redução de umidade, contrariamente às soluções de sacarose, bastante efetivas em relação a essas duas variáveis (Collignan e Raoult-Wack, 1994; Bohoun *et al.*, 1998). A desidratação osmótica feita usando soluções ternárias (sacarose-água-NaCl) permite aproveitar as vantagens de ambos os solutos na obtenção de um produto com menor umidade, menos salgado e com atividade de água reduzida. Com exceção dos países nórdicos, onde filés de sardinha são tradicionalmente curados em salmoura contendo sal e açúcar para obter um produto salgado doce, poucos estudos têm sido realizados utilizando processos simultâneos de salga e desidratação de produtos em uma solução aquosa ternária, contendo sal e açúcar (Collignan *et al.*, 2001).

Além disso, a maior parte dos estudos científicos é realizada utilizando grandes volumes de solução em relação ao produto, com a finalidade de considerar a concentração da solução como constante, facilitando a solução matemática do modelo. O uso de relações de volume baixas (volume solução/volume produto) na desidratação e impregnação por imersão (DII) permite a diminuição dos custos de produção, devido aos menores volumes de solução para descartar ou tratar (Raoult-Wack, 1994). Como a concentração da salmoura não permanece constante durante o processo, seu controle pode ser feito através de medidas na solução desidratante, podendo dispensar-se as análises a realizar no produto (Crank, 1975). Neste estudo foram utilizados volumes pequenos de solução.

Embora a salga de peixe seja uma forma de processamento muito antiga, pode-se dizer que só nos últimos 30 anos, pequena atenção tem sido dada ao entendimento dos mecanismos básicos envolvidos neste processo. Na atualidade, é geralmente aceito que a migração do sal por difusão exerce um importante papel na salga (Wang *et al.*, 2000). No estudo da transferência de massa e na modelagem do processo de desidratação osmótica, a literatura faz referência a dois enfoques. Um enfoque microscópico, que reconhece as propriedades heterogêneas do tecido, onde a complexa estrutura celular é representada por um simplificado modelo conceitual (Yao e Le Maguer, 1996, 1997), de grande importância em um estudo científico, porém sua aplicação no projeto ou simulação do processo é difícil, por requerer conhecimento de propriedades difíceis de determinar. O outro enfoque, macroscópico, assume o tecido como sendo homogêneo e a difusividade aparente explica a variação das propriedades físicas do tecido, assim como a influência da solução utilizada e outras variáveis do processo. Uma equação de difusão de segunda ordem de estado transiente é aplicada geralmente para descrever este processo com enfoque macroscópico. Em muitos casos esta pode ser solucionada analiticamente, se dados experimentais e as condições de contorno são conhecidos. A solução desta equação permite determinar a difusividade aparente, propriedade muito importante na transferência de massa, permitindo simular a transferência de massa e a distribuição da concentração dos solutos no espaço e tempo no interior do alimento. A maioria dos processos de difusão se explica através da Lei de Fick. No entanto, quando se produz a difusão de multicomponentes, se observam desvios da Lei de Fick, tanto para sistemas eletrólitos como não eletrólitos. O fluxo difusivo de cada componente é afetado pelo outro componente da mistura. Este processo é corretamente discutido utilizando a generalização da Lei de Fick (Cussler, 1976).

O conhecimento da cinética da variação da atividade de água e da umidade, assim como do ganho de solutos é muito importante por que permite decidir, em função das taxas e da composição desejada, o tempo de processo. Neste trabalho são apresentadas as cinéticas de transferência de massa para todas as condições estudadas, para determinar as condições apropriadas do processo seguinte. Entende-se como processo seguinte: a refrigeração, secagem, congelamento, etc.

Tempos longos de processo foram usados com a finalidade de obter os conteúdos de

equilíbrio, necessários para a determinação dos coeficientes de partição (m).

OBJETIVOS

Pretendeu-se nesta etapa do trabalho estudar a desidratação osmótica de filés de Tilápia, utilizando soluções ternárias (NaCl-água-sacarose) e relações de volumes (solução/músculo de peixe) baixas (4/1). Desse modo, o objetivo geral foi verificar o efeito da concentração de açúcar e sal na salmoura sobre as cinéticas de transferência dos componentes envolvidos no processo. Mais especificamente, pretendeu-se atingir os seguintes objetivos:

1. estudar a cinética da perda de água e atividade de água e ganho de solutos num processo de desidratação e impregnação por imersão em soluções ternárias (NaCl-água-açúcar).
2. determinar os coeficientes de difusão binária e de multicomponentes mediante o ajuste do modelo matemático, para pequenos volumes, aos valores experimentais.
3. analisar a difusão dos solutos no filé de forma individual e conjunta e a interação de ambos os solutos na difusão de multicomponentes.

2.2. REVISÃO DE LITERATURA

2.2.1. Sobre a Matéria Prima.

A Tilápia é uma das mais importantes espécies de peixe cultivadas no mundo. É originária da África e da Ásia Menor, e ainda do Norte de Israel e da Jordânia. A Tilápia do nilo (*Oreochromis niloticus*), Figura 2.1, é de fácil cultivo em águas com temperaturas na faixa de 14 a 37 °C, com os custos de produção menores do que outras espécies. Tem sido cultivada em países tropicais e no Brasil, com um grau variável de sucesso (Sales, 1995). O músculo de Tilápia geralmente consiste de 78 % de umidade, 17% de proteína crua e 3% de gordura (Huang *et al.*, 1998) e apresenta peso comercial de 350 a 400 g.



Figura 2.1. Fotografia da Tilápia do nilo, *Oreochromis (O.) niloticus*

Sob o ponto de vista nutricional, o peixe e os produtos de pesca fornecem proteína de excelente qualidade nutritiva, quando avaliados com base em seu teor de aminoácidos essenciais (Bertullo, 1975).

Entre os alimentos de origem animal, o peixe destaca-se como um dos mais suscetíveis ao processo de deterioração. Inúmeros fatores contribuem para isso: a rápida ação destrutiva das enzimas, a oxidação dos lipídeos, o pH elevado, a elevada atividade de água e os teores acentuados de substâncias nitrogenadas não protéicas (Leitão *et al.*, 1983). Nestas condições, torna-se de grande importância a adoção de medidas que assegurem sua perfeita conservação, imediatamente após a captura.

A grande maioria das bactérias deteriorantes é inibida em valores de atividade de água próximos a 0,95. Em atividade de água igual a 0,92, praticamente todas as bactérias patogênicas são inibidas (Leitão, 1983). Exceção se faz para o *Staphylococcus aureus*, que pode se desenvolver em valores de atividade de água de 0,83, porém a sua enterotoxina em alimentos deixa de ser produzida numa atividade de água de 0,93 (Tatini, 1973).

2.2.2. A Desidratação e Impregnação por Imersão (DII) ou Desidratação Osmótica (D.O.).

O processo de desidratação e impregnação por imersão é uma técnica para a concentração de alimentos sólidos com alto teor de umidade. Baseia-se na imersão de alimentos inteiros ou em fatias, em soluções hipertônicas, dando origem a dois fluxos paralelos e em contracorrente: saída da água do produto para a solução e migração de solutos da solução para o sólido. Esta transferência é ilustrada na Figura 2.2. O aspecto interessante deste processo é que nele ocorre, simultaneamente, uma redução da quantidade de água presente inicialmente no produto e uma incorporação de outros sólidos aos já existentes, reduzindo a atividade de água e muitas vezes, permitindo uma formulação do produto final.

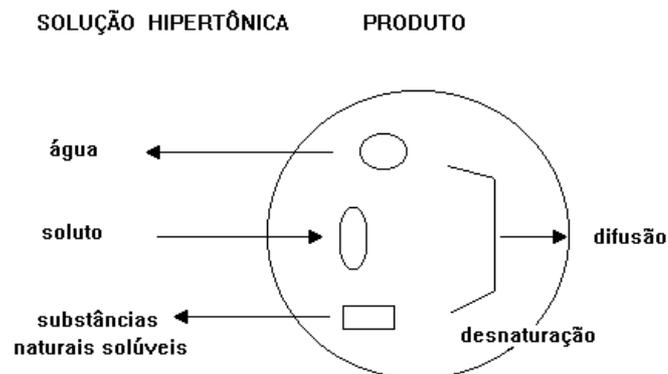


Figura 2.2. Esquema do transporte de massa durante o processo osmótico

Durante os últimos anos foram desenvolvidas e reportadas muitas pesquisas concernentes à desidratação osmótica, seja utilizando soluções aquosas de açúcares ou sal ou combinações delas (Farkas e Lazar, 1969; Dalla Rosa *et al.*, 1982; Islam e Flink, 1982;

Conway *et al.*, 1983; Lericci *et al.*, 1985; Biswal e Le Maguer, 1989; Beristain *et al.*, 1990; Biswal *et al.*, 1991; Marcotte e Le Maguer, 1991; Welti *et al.*, 1995). Na grande maioria destas pesquisas os resultados indicam que a perda de água, o ganho de sólidos e a perda líquida de peso dos produtos alimentícios submetidos à desidratação osmótica têm comportamento similar em relação ao tempo.

A transferência de água e dos solutos depende das propriedades intrínsecas dos tecidos biológicos e das condições de operação: temperatura, concentração e composição da solução e condições da interface sólido/líquido.

2.2.2.1 Condições intrínsecas. Tecidos biológicos

Nos tecidos animais, a transferência de massa é fortemente influenciada pelo conteúdo de lipídios (Bohuon, 1995; Collignan, *et al.*, 2001). Bohuon (1995) reportou que a perda de água e o ganho de solutos diminuíram com o aumento do conteúdo de gordura no filé de peixe. Segundo Wang *et al.* (2000), a presença de gordura faz com que o sal tome um caminho tortuoso, que reduz significativamente a sua difusividade. Outros estudos mostraram que a carne e o filé de peixe, com as mesmas dimensões e conteúdo de gordura, produtos que têm uma diferença marcante nas suas matrizes protéicas, tiveram um comportamento semelhante (quantitativa e qualitativamente) com respeito à transferência de massa (Collignan e Raoult-Wack, 1994).

2.2.2.2 Condições de operação

A Temperatura

A temperatura é uma variável importante no processo de transferência de massa na desidratação osmótica. Existem muitos estudos concernentes à influência desta variável no processo utilizando tecidos vegetais (Lericci *et al.*, 1977) e animais (Del Valle e Nickerson, 1967 a e b). O aumento da temperatura favorece a transferência de massa (Lenart e Flink, 1984; Lericci *et al.*, 1985); mas ao mesmo tempo ativa os mecanismos de autólices, que

deterioram o alimento de origem animal; por essa razão a temperatura não deve ser alta, considerando-se 20°C como uma temperatura limite.

Concentração e composição da solução

Todos os solutos altamente solúveis em água e os solventes miscíveis em água podem ser utilizados, desde que sejam desprovidos de substâncias tóxicas, individualmente ou combinados de forma a garantir a obtenção de um alimento estável a umidade intermediária. A escolha da composição 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 (Raoult-Wack, 1994).

A concentração e a composição da solução são variáveis que influenciam na perda de água e no ganho de solutos; Raoult-Wack *et al.* (1991) estudaram a influência da concentração e o peso molecular do soluto na perda de água e no ganho de soluto; observaram que a baixas concentrações, o ganho de solutos é maior que a perda da água (efeito de impregnação), mas alcança um máximo, depois do qual o ganho de solutos é muito menor que a perda da água (efeito desidratante) para as mais altas concentrações. Os mesmos autores verificaram que a perda da água se incrementava e o ganho de soluto diminuía com o aumento do peso molecular do soluto. As soluções aquosas binárias de sacarose (Ponting *et al.*, 1966; Conway *et al.*, 1983; Farkas e Lazar, 1969) e de NaCl (Del Valle e Nickerson, 1967 a e b; Zugarramurdi e Lupin, 1976; Medina-Vivanco *et al.*, 1998; entre outros) são as majoritariamente empregadas. A desidratação osmótica utilizando soluções ternárias (sal-água-açúcar) em vegetais (Islam e Flink, 1982; Lericci *et al.*, 1985), na salga de filés de bacalhau (Collignan e Raoult-Wack, 1994), em bacalhau negro e salmão e em géis, carragena e gelatina, (Bohuon, 1995) é relativamente recente e mostra como a presença de açúcar favorece a perda de água e diminui a entrada de sal. Emam-Djomech *et al.* (2001) estudaram a interação dos solutos na solução e o efeito da composição de soluções aquosas multicomponentes, contendo sal e açúcar, para diminuir o ganho de soluto durante a desidratação osmótica de um gel de ágar, encontrando que o coeficiente de difusão aparente, quando foi utilizada solução ternária, diminuía em relação às soluções binárias. Sachetti *et al.* (2001) relataram que simultâneos

incrementos de sacarose e NaCl resultaram num aumento da perda de água e em relação ao ganho de solutos, uma interação negativa, ou seja, efeitos antagônicos destes.

Contato entre a fase líquida e o sólido

Finalmente, na desidratação osmótica, o contato entre a fase líquida e o sólido tem que ser analisado, para determinar quanto está limitando a transferência de massa. A viscosidade elevada das soluções concentradas geralmente aumenta a resistência externa e exige de um sistema de agitação compatível com a fragilidade do produto (Bohuon, 1995). A zona de interface, alimento/solução, em movimento, aumenta a perda de peso e a velocidade de transferência de massa em géis ou tecidos vegetais tratados com soluções concentradas de sacarose (Hawkes e Flink, 1978; Raoult-Wack *et al.*, 1991). Bohuon *et al.* (1998), mediante um projeto que envolvia um disco de gel com movimento axial e rotativo em soluções concentradas, determinou o efeito das condições de convecção externa. Para soluções binárias de água-sal, a solução não necessita agitação, porque a convecção natural é suficiente para renovar a camada da interface produto/solução. Em contraste, para altas concentrações de soluções aquosas ternárias contendo sal e açúcar a baixas temperaturas, a convecção natural não é suficiente para renovar a camada da interface, constituindo uma limitação para a transferência de massa, sendo então requerida agitação para melhorar a cinética da mistura entre a fase diluída e a fase concentrada mais viscosa, favorecendo dessa forma o gradiente de transferência de massa.

2.2.3 Difusão de Solutos em Alimentos e Modelagem Matemática.

2.2.3.1 Mecanismos de transporte de massa.

A penetração dos solutos no alimento é usualmente modelada como um processo difusivo. Na desidratação osmótica a perda da água é muito superior ao ganho de solutos. De fato, a prevalência do transporte da água sobre o de soluto na desidratação osmótica de frutas e vegetais é frequentemente atribuída à ação específica da membrana celular semipermeável (Lenart e Flink, 1984; Saurel *et al.*, 1994).

A transferência de massa dentro do tecido animal tem sido estudada essencialmente

nos processos de salga, secagem e marinagem. Dussap e Gros (1980) reportaram a influência da orientação das fibras na difusão do soluto. No entanto, outros autores constataram que o transporte de NaCl não é afetado pela orientação das fibras musculares (Djelveh e Gros, 1988). Os géis das proteínas (carragenina, gelatina) apresentaram-se como bons substitutos das estruturas do tecido animal (Bohuon *et al.*, 1998). Isto mostrou que mesmo na ausência de membranas celulares são obtidas altas perdas de água, confirmando os resultados prévios obtidos em gel de ágar (Raoult-Wack *et al.*, 1991, Saurel *et al.*, 1994).

2.3.2 Modelos de transporte de massa na desidratação osmótica.

Em anos recentes, numerosos estudos têm sido realizados sobre modelos para descrever a transferência de água e solutos nos alimentos. Muitos autores têm correlacionado a perda de água e o ganho de solutos com as variáveis do processo (Farkas e Lazar, 1969; Berhimpon *et al.*, 1991; Collignan e Raoult-Wack, 1994; Saurel *et al.*, 1994). O inconveniente desses modelos é a necessidade de um grande número de parâmetros que não tem significado físico. A lei de difusão de Fick tem sido geralmente usada para estimar os fluxos de água e soluto através do alimento, considerando-se a difusividade constante (Conway *et al.*, 1983; Berinstain *et al.*, 1990; Azuara *et al.*, 1992; Hough *et al.*, 1994) ou não (Wang *et al.*, 2000). Já Toupin *et al.* (1989) e Toupin e Le Maguer (1989) desenvolveram um modelo incorporando as características das membranas celulares para a simulação do fluxo de água e soluto, em estruturas celulares complexas. Marcotte *et al.* (1991) melhorou esse modelo, adicionando uma descrição termodinâmica das forças na desidratação osmótica. Spiazzi e Mascheroni (1997) inspirados no modelo de Toupin *et al.* (1989) e Marcotte *et al.* (1991), desenvolveram outro modelo baseado na transferência de massa através da membrana celular e a difusão das diferentes espécies, através de espaços intercelulares para a D.O. de frutas e vegetais.

Em sistemas binários, o transporte de matéria é geralmente descrito pela lei de Fick e um único coeficiente de difusão permite explicar a relação de proporcionalidade entre a densidade de fluxo da matéria e o gradiente de concentração (Bird *et al.*, 1960). Várias técnicas experimentais e tratamentos matemáticos têm sido propostos para estudar a difusão de solutos em alimentos e obter a difusividade aparente. Alguns investigadores utilizaram a

equação de difusão para estudar a difusão do soluto no alimento: Rastogi e Raghavarao (1997) determinaram coeficientes de difusão aparentes de sacarose em cenoura, a diferentes temperaturas, e há vários estudos para salga de peixe (Del Valle e Nickerson, 1967; Zugarramurdi e Lupin, 1977, Rodger, *et al.*, 1984; Wang *et al.*, 2000).

Wang e Sastry (1993) estudaram a difusão de cloreto de sódio em amostras cilíndricas de batata. Os autores encontraram boa correlação com os dados experimentais quando utilizaram a solução da equação de difusão dada por Crank (1975) para volumes limitados de solução:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha (1 + \alpha)}{1 + \alpha + \alpha^2 q_n^2} \exp(-D_{ap} q_n^2 t/l^2) \quad (2.1)$$

onde M_t é a quantidade de soluto ganho pelo alimento no tempo t ; M_∞ , a quantidade de soluto ganho no tempo infinito; α , a relação de volumes efetivos mL/F ; L , o volume da solução; F , o volume do sólido; m , o coeficiente de partição; D_{ap} o coeficiente de difusão aparente; l , a metade da espessura, e q_n , as raízes positivas diferentes de zero da equação $\tan q_n = -\alpha q_n$. No equilíbrio apresenta-se a seguinte relação $Y_\infty = mC_\infty$, onde Y_∞ e C_∞ são as concentrações do soluto na solução e na amostra, respectivamente. O coeficiente de partição de equilíbrio m pode ser determinado por medida experimental dos valores Y_∞ e C_∞ .

Igualmente Conway *et al.* (1983) e Medina-Vivanco *et al.* (1998) na desidratação osmótica de maçã e filé de Tilápia, respectivamente, utilizaram a Equação 2.1, encontrando uma alta correlação com os dados experimentais. Zorrilla e Rubiolo (1991) determinaram a concentração média de cloreto de sódio num cilindro finito de queijo, para diferentes relações de volume de salmoura e sólido durante a salga; estes autores utilizaram as soluções para difusão num sólido (cilindro finito) dadas por Crank (1975). Resultados experimentais foram preditos pelo modelo matemático proposto, com erro relativo médio menor que 10%.

Na difusão em sistemas ternários, ou seja, a difusão simultânea de dois componentes numa matriz, o processo difusivo de cada um dos componentes da mistura é influenciado pela

presença do outro componente (Cussler, 1976). Na desidratação osmótica de filé em soluções ternárias (NaCl-água-sacarose), a difusão de cloreto de sódio seria afetada pela presença de sacarose.

Na descrição do sistema múltiplo, Cussler (1976) faz referência a uma alternativa matemática proposta por Onsager em 1945:

$$J_i = \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \nabla C_j \quad i, j = 1, \dots, n-1 \quad (2.2)$$

que se conhece como a forma generalizada da lei de Fick e onde se assume que as difusividades D_{ij} sejam independentes da concentração. Quando $i=j$, os coeficientes (D_{ii} ou D_{jj}) são denominados coeficientes principais e são geralmente equivalentes aos coeficientes binários, isto é, aqueles determinados no respectivo sistema binário. Por outro lado. Quando $i \neq j$, os D_{ij} são chamados de coeficientes cruzados que geralmente são de valor menor que os coeficientes principais, e que em geral não são simétricos ($D_{ij} \neq D_{ji}$). Um valor diferente de zero dos D_{ij} representa a influência do gradiente de concentração de um soluto sobre outros.

Considerando que o sistema em estudo tem forma geométrica de uma placa infinita, onde a transferência interna dos solutos é predominantemente unidirecional e assumindo que o sistema consiste de dois solutos ($i=1,2$) uma matriz, a difusão ternária pode ser mais facilmente descrita. Por tanto, para cada soluto, a equação de continuidade pode ser descrita da seguinte maneira:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial x} + C_i v^o \quad i = 1,2 \quad (2.3)$$

onde C_i são as concentrações dos solutos, v^o é a velocidade média da matriz.

Quando se combina a equação de continuidade com a Equação 2.2 e assumindo-se que o volume seja constante, portanto v^o igual a zero, obtém-se:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^2 D_{ij} \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} \quad i=1,2 \quad (2.4)$$

A Equação 2.4 pode, então, ser utilizada no de solutos em sistemas ternários. Ela pode ser usada, inclusive, em sistemas com volume de solução limitada. Nessa situação, Se uma placa plana for suspensa num volume limitado de solução, isto é, constante e pequeno em relação ao volume daquela placa plana, a concentração de soluto da solução diminuirá quando o soluto entrar na placa (Crank, 1975).

A resolução analítica da Equação nesse sistema, implica no uso das seguintes condições:

- que a placa infinita, de espessura $2l$, ocupar o espaço $-l \leq x \leq l$ e a solução ocupa o espaço $-l - a \leq x \leq -l$, $l \leq x \leq l + a$.
- que a concentração inicial de soluto na solução seja conhecida ($\mathbf{C}_i = \mathbf{C}_{i0}$, $i=1,2$) e que após o início do processo, seja uniforme em todo o volume da solução [$\mathbf{C}(t) = \mathbf{C}_i$].
- que a concentração inicial do solutos na placa seja nula [$C_i(x, 0) = 0$, $i=1,2$].
- que pode se considerar a condição simétrica da placa:

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \quad x = 0, \quad t > 0, \quad i = 1,2$$

- e que a velocidade dos solutos saindo da solução é igual à sua velocidade de entrada na placa através da superfície $x = \pm l$:

$$\alpha_i l \frac{\partial \mathbf{C}_i}{\partial t} = \pm \sum_{j=1}^2 D_{ij} \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad x = \pm l, \quad t > 0, \quad i = 1,2$$

onde α_i é a relação de volumes efetivos: $\alpha_i = m_i L/F$; L e F são os volumes da solução e da

placa, respectivamente e m_i são os coeficientes de partição.

Além dessas condições, é interessante que o sistema de equações (Equação 2.4) seja rearranjado, definindo-se uma nova variável Ψ_k , de acordo com Toor em 1964 (Cussler, 1976):

$$C_i = \sum_{k=1}^2 b_{ik} \Psi_k \quad (2.5)$$

onde

$$b_{ik} = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{D_{12}}{D_{22} - \sigma_1} \\ \frac{D_{22} - \sigma_2}{D_{12}} & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{D_{11} - \sigma_1}{D_{21}} \\ \frac{D_{21}}{D_{11} - \sigma_2} & 1 \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

e

$$\sigma_1 = \frac{1}{2} \left(D_{11} + D_{22} + \sqrt{(D_{11} - D_{22})^2 + 4D_{12}D_{21}} \right) \quad (2.7)$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{2} \left(D_{11} + D_{22} - \sqrt{(D_{11} - D_{22})^2 + 4D_{12}D_{21}} \right) \quad (2.8)$$

Os parâmetros b_{ik} são as chamadas matrizes modais, e os valores σ_i são os autovalores da matriz.

Substituindo-se a Equação 2.5 na Equação 2.4, e multiplicando-se ambos os lados da equação por b^{-1} (Equação 2.9).

$$\begin{bmatrix} b_{11}^{-1} & b_{12}^{-1} \\ b_{21}^{-1} & b_{22}^{-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{D_{12}}{\sigma_1 - D_{22}} \\ \frac{\sigma_2 - D_{22}}{D_{12}} & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{\sigma_1 - D_{11}}{D_{21}} \\ \frac{D_{21}}{\sigma_2 - D_{11}} & 1 \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

obtém-se: a Equação 2.10, que é:

$$\frac{\partial \Psi_l}{\partial t} = \sigma_l \frac{\partial^2 \Psi_l}{\partial x^2} \quad l = 1, 2 \quad (2.10)$$

Em outras palavras, o sistema de equações é obtido em termos de uma variável, onde a relação entre a concentração de solutos ($i=1,2$) e a nova variável (Ψ) é dada pela Equação 2.11.

$$\Psi_{it} = \sum_{k=1}^2 b_{ik}^{-1} C_{it} \quad (2.11)$$

Para a resolução do sistema de Equações 2.10, é necessário re-escrever as condições iniciais e de fronteira em termos dessa nova variável, Ψ_i :

$$C_i = C_{io} \quad e \quad \Psi_i(x, 0) = 0 \quad t = 0, \quad i = 1, 2 \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial x} = 0 \quad x = 0, \quad t > 0, \quad i = 1, 2 \quad (2.13)$$

$$\alpha_i l \partial C_i / \partial t = \pm \sum_{j=1}^2 \sigma_j (\partial \Psi_j / \partial x) \quad x = \pm l, \quad t > 0, \quad i = 1, 2 \quad (2.14)$$

A solução analítica, então, é similar à obtida por Crank (1975) para sistemas binários:

$$f(\sigma_i) = \frac{\Psi_{it} - \Psi_{i\infty}}{\Psi_{io} - \Psi_{i\infty}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha_i (1 + \alpha_i)}{1 + \alpha_i + \alpha_i^2 q_{ni}^2} \exp(-\sigma_i q_{ni}^2 t/l^2) \quad i=1,2; \quad n=1,\dots,\infty \quad (2.15)$$

Mas as concentrações na Equação 2.15 não são as determinadas experimentalmente. Para converter esta às concentrações observadas, se faz necessário combinar a Equação 2.15 com a Equação 2.11, multiplicar ambos os lados pela Equação 2.6, e substituir na Equação 2.5, resultando:

$$\frac{C_{it}}{C_{i\infty}} = 1 - \{A_i f(\sigma_i) + (1 - A_i)[f(\sigma_i)]\} \quad (2.16)$$

onde,

$$A_i = \frac{D_{ii} - \sigma_j + \kappa_{ij} D_{ij}}{\sigma_i - \sigma_j} \quad i, j = 1, 2; i \neq j \quad \text{e} \quad \kappa_{ij} = \frac{C_{jo} - C_{j\infty}}{C_{io} - C_{i\infty}} \quad i, j = 1, 2; i \neq j \quad (2.17)$$

Lombardi e Zaritzki (1996) e Gerla e Rubiolo (1996) usaram um modelo similar para determinar os coeficientes de difusão cruzada dos ácidos cítrico e ascórbico em batata e ácido láctico e cloreto de sódio em queijo, respectivamente. Gerla e Rubiolo (1996) encontraram que os coeficientes de difusão cruzada revelaram que a difusão de cloreto de sódio é independente da presença de ácido láctico no sistema, embora a velocidade de difusão do ácido láctico seja influenciada pela presença de cloreto de sódio. Por outro lado, Lombardi e Zaritzki (1996) relataram que o modelo descreveu eficientemente o ganho de ácido ascórbico e cítrico em batata pré-pelada.

O modelo descrito, Equação 2.16, será usado para o estudo da difusão de cloreto de sódio e sacarose em filés de Tilápia.

2.3. MATERIAL E MÉTODOS

2.3.1 Material

O material utilizado neste trabalho consistiu de filé de Tilápia da espécie *Oreochromis niloticus*. O pescado, mantido em gelo, foi adquirido no mercado de Campinas, este foi avaliado nas características físicas, como tamanho e peso. Os filés de Tilápia foram preparados da seguinte forma: lavagem, evisceração, filetagem, eliminação da pele e espinhas da zona ventral, lavagem e resfriamento com adição de gelo. Os filés foram analisados quanto ao seu conteúdo de proteínas, cinzas e lipídeos de acordo com AOAC (1980), Pearson (1976) e Bligh e Dyer (1959), respectivamente. Previamente à desidratação osmótica, determinaram-se as densidades das soluções e do filé por picnometria (Mohsenin, 1986).

Para o estudo das cinéticas envolvidas no processo, foram preparadas as soluções osmóticas, binárias e ternárias, por dissolução dos solutos (qualidade comercial) em água destilada. Os solutos utilizados foram: cloreto de sódio (0; 25 e 35,14 g por 100 g de água) e sacarose (0; 25; 66,67 e 100 g por 100g de água).

2.3.2 Procedimento experimental.

Os filés e as soluções foram condicionados previamente à temperatura do experimento (20°C). Em seguida o filé foi seco em papel absorvente, pesado e colocado em frasco de 500 ml. A solução, na temperatura e concentração correspondentes ao experimento, foi adicionada em quantidade tal que permitiu obter a relação volumétrica entre a solução e o filé em 4/1. Utilizaram-se 12 frascos por ensaio, que foram colocados em um banho termostático agitado, correspondentes aos diferentes tempos, crescentes, de até 48 horas. Passado o tempo, um frasco era retirado do banho e a solução era drenada e pesada. Os filés foram secos em papel absorvente, para a remoção da solução em excesso, novamente pesados e finalmente triturados e homogeneizados. Dos filés triturados, tomaram-se alíquotas para a determinação da a_w

(duplicata), umidade (triplicata) e conteúdo de soluto (duplicata). Da mesma maneira, para cada tempo, tomaram-se duas alíquotas da solução drenada, para a determinação da atividade de água, realizando-se três leituras por amostra, e duas alíquotas para a determinação do conteúdo de soluto.

A atividade de água foi determinada com o equipamento Aqualab CX-2T (Decagon, USA) acoplado a um banho termostatizado a 25 °C. Quando as atividades de água no filé e na solução alcançaram o mesmo valor, este foi considerado como o valor de equilíbrio. Quando experimentalmente os valores não chegaram a se igualar, foram calculados por extrapolação da Equação 2.19 ajustada aos valores experimentais graficados em função do tempo (t).

O conteúdo de sacarose foi determinado pelo método de Lane e Eynon (Ranganna, 1977) e o conteúdo de NaCl foi determinado por quantificação de íons Na⁺ usando um fotômetro de chamas Analyser, 910M.

A variação percentual de massa dos filés foi calculada com a Equação 2.18, após a pesagem dos filés antes e depois do processo.

$$PP = \frac{S_i - S_t}{S_i} \times 100 \quad (2.18)$$

onde S_i é a massa inicial dos filés e S_t é a massa dos filés no tempo t.

Os valores de equilíbrio de umidade e de teor de solutos foram calculados, também, por extrapolação da Equação 2.19, ajustados aos dados experimentais, usando-se o programa Microcal Origin® 4.0.

$$Y_t = P_1 + P_2 \times \exp(-t/P_3) + P_4 \times \exp(-t/P_5) \quad (2.19)$$

onde Y_t é a variável dependente (a_w , umidade, teor de NaCl e sacarose), t é o tempo e P_1 , P_2 , P_3 , P_4 e P_5 , são os parâmetros da equação.

Quando utilizadas soluções binárias, a Equação 2.1 foi ajustada aos valores experimentais dos conteúdos de cloreto de sódio e sacarose no filé (Medina, 1998; Medina-Vivanco *et al.*, 1998) e os coeficientes de difusão efetivos binários (D_{11} e D_{22}) foram calculados. Para a determinação dos coeficientes de difusão ternários foi utilizada a Equação 2.16, sendo empregados os valores D_{11} e D_{22} , previamente calculados, e diferentes valores D_{12} e D_{21} até obter-se o menor valor de desvio percentual (Equação, 2.20) entre os valores das concentrações dos solutos nos filés, teóricas e experimentais (Gerla e Rubiolo, 1996; Lombardi e Zaritzky, 1996).

$$\% \text{ ERM} = 100 \sqrt{\sum_1^n \left(\frac{M_{i,\text{calc}} - M_{i,\text{exp}}}{M_{i,\text{exp}}} \right)^2} \cdot \frac{1}{n} \quad i = 1,2 \quad (2.20)$$

onde n é o número de dados experimentais, $i=1,2$ são os solutos e $M_{i,\text{calc}}$ e $M_{i,\text{exp}}$, são os conteúdos de solutos calculados pelas Equações 2.1 e 2.16, quando utilizadas soluções binárias e ternárias, respectivamente

3.3 Planejamento experimental.

Para avaliar a influência da concentração inicial das soluções (CIS) sobre a atividade de água, umidade, teor de cloreto de sódio e sacarose no filé, foi realizado um planejamento experimental completo com dois fatores e com 3 níveis de NaCl e 4 níveis de sacarose (12 experimentos aleatórios), segundo a Tabela 2.1. As variáveis dependentes foram: atividade de água, umidade, teor de cloreto de sódio e sacarose. Uma equação polinomial de segunda ordem foi usada (Equação 2.21) para descrever as superfícies de resposta obtidas para 10 horas do processo, tempo em que a maior parte das respostas tende a valores constantes e para às condições de equilíbrio.

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^2 \beta_i X_{i1} + \sum_{i=1}^2 \beta_{ii} X_{i1}^2 + \sum_{i,j=1}^2 \beta_{ij} X_{i1} X_{j1} \quad (2.21)$$

onde X_1 e X_2 são as concentrações iniciais da solução, respectivamente, de NaCl e de sacarose.

O programa Statistica 5.0 Copyright© StatSoft, Inc (1995) foi usado para a elaboração do planejamento experimental e análise dos resultados e para estabelecer as superfícies de respostas com um nível de significância de 95%.

Tabela 2.1. Níveis do planejamento experimental completo 3 x 4

Sacarose na solução inicial g/100g de água	NaCl na solução inicial g/100g de água
0,00	0,00
0,00	25,00
0,00	35,14
25,00	0,00
25,00	25,00
25,00	35,14
66,67	0,00
66,67	25,00
66,67	35,14
100,00	0,00
100,00	25,00
100,00	35,14

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características físicas médias da Tilápia utilizada foram: peso do peixe, 300-350 g; comprimento, 23-25 cm; espessura, 1,33-1,55 cm e densidade média, 1,06 g/cm³.

2.4.1 Cinética da redução de umidade

A cinética da redução da umidade para as diferentes concentrações iniciais das soluções (CIS) binárias e ternárias, pode ser observada na Figura 2.3 (soluções ternárias, à esquerda e soluções binárias, à direita). A umidade diminuiu com o tempo e com o aumento da concentração inicial. Nota-se, além disso, que a taxa de redução de umidade foi maior durante os primeiros estágios do processo, após o qual, decresceu vagarosamente, como evidenciado pela forma assintótica da curva. Quando foram utilizadas soluções binárias de NaCl, altas taxas foram observadas até às, aproximadamente, 7 horas. Quando foi adicionado o outro soluto (sacarose), as maiores taxas apresentaram-se até 15 horas, aproximadamente; já para as soluções binárias de sacarose (40 e 50% p/p), estas chegaram até, aproximadamente, 30 horas. Observa-se ainda na Figura 2.3 que as taxas de redução de umidade foram maiores quando utilizado, apenas, cloreto de sódio e os valores de equilíbrio de umidade foram menores quando utilizada apenas sacarose. Observou-se ainda uma tendência de diminuição da taxa inicial de perda de água com o incremento de sacarose na solução, que é explicado por diversos autores (Bohuon *et al.*, 1998; Sacheti *et al.*, 2001; Djelveh *et al.*, 2001) como um fenômeno ligado ao aumento da viscosidade da solução devido à adição desse açúcar. Estes resultados foram qualitativamente concordantes com outros trabalhos que empregaram a mistura sacarose-cloreto de sódio num tratamento osmótico (Lenart e Flink, 1984; Qi *et al.*, 1999).

A pesar do comportamento observado na taxa inicial de perda de umidade, os valores de umidade no equilíbrio diminuíram de forma notória quando a concentração de sacarose aumentou. Estes resultados estão de acordo com a literatura (Bohuom, *et al.*, 1998), atestando a sacarose como um bom agente desidratante. Devido ao seu alto peso molecular, a sacarose não se difunde no filé facilmente, permanecendo na superfície deste, criando um alto gradiente de

concentração entre o filé e a solução, permitindo uma grande perda de água (Islam e Flink 1982; Collignan e Raoult-Wack, 1994; Bohuon *et al.*, 1998). Por outro lado, Sachetti *et al.* (2001) consideraram que pelas diferentes dimensões moleculares dos solutos, a sacarose permanece principalmente no espaço extracelular, enquanto que o cloreto de sódio pode penetrar dentro da célula, direcionando para uma redução da pressão osmótica. Os níveis de umidade obtidos estão em concordância com os reportados por outros autores (Bohuon, 1995) para peixe magro.

Nas Figuras 2.4 e 2.5 são apresentadas as superfícies de resposta da umidade como função das concentrações iniciais de NaCl e sacarose na solução sobre a umidade às 10 horas e no equilíbrio, respectivamente. Ambas as figuras apresentam um comportamento similar, onde é possível observar a grande influência da sacarose na redução da umidade. Na Figura 2.4, nota-se que a baixas concentrações de sacarose, o cloreto de sódio tem uma maior influência no conteúdo de água, não ocorrendo isso a maiores concentrações do açúcar. Observa-se em ambas as figuras uma tendência a valores constantes a altas concentrações de sacarose, ou seja, o aumento de sacarose de 66,67 para 100g/100g de água na solução não implica numa maior redução de umidade; este comportamento concorda com o publicado por Bohuon (1995).

Tabela 2.2. Coeficientes de regressão, referidos à Equação 2.21, e ANOVA, após 10 horas.

Coef.	a_w	Umidade	NaCl	Sacarose
β_0	0.99216	0.799966 *	0.0305407 *	7,91647 *
β_1	-0.002871 *	-0,001192 *	0.516572 *	-0.06470
β_2	-0.000124	-0.003786 *	-0.057230 *	11,8681 *
β_{11}	-0.00055	-0.000125	-0.001305	-1,82219
β_{22}	-0.00000	0.000021	0.000597	6.00072 *
β_{12}	0.000017	0.000021	-0.002403	-0,31765
R^2	0,9920	0.97887	0.9909	0.9795

*Significativo ($P \leq 0.05$). NaCl ($_1$) e sacarose ($_2$)

Tabela 2.3. Coeficientes de regressão, referidos à Equação 2.21, e ANOVA, no equilíbrio.

Coef.	a_w	Umidade	NaCl	Sacarose
β_0	0.99385 *	0.797431 *	6,85015 *	0,438491 *
β_1	-0.004168 *	-0,003656 *	13,03876 *	-0.151741 *
β_2	-0.000467 *	-0.005770 *	-3.67413 *	0,428489 *
β_{11}	-0.00025	-0.000055	1,05297	0,004200
β_{22}	-0.00000	0.000023 *	-1,45764	-0,001833 *
β_{12}	0.000006	0.000043 *	-4,03802 *	-0,002211 *
R^2	0,9988	0.9922	0.9931	0.9968

*Significativo ($P \leq 0.05$). NaCl ($_1$) e sacarose ($_2$)

Nas Tabelas 2.2 e 2.3, são apresentados os valores dos coeficientes de regressão referidos à Equação 2.21 e, também, o efeito significativo, ou não, das variáveis em estudo

(concentração de NaCl e sacarose na solução). Analisando a Tabela 2.2, após 10 horas de processo, pode se observar que o efeito linear de ambos os solutos foi negativo e significativo ($P \leq 5\%$), sendo, para umidade, o efeito da sacarose maior que o do cloreto de sódio. No equilíbrio (Tabela 2.3), além dos efeitos lineares dos solutos, apresenta-se o efeito quadrático da sacarose, como sendo significativo ($P \leq 5\%$), indicando uma tendência a valores mínimos. Ainda na Tabela 2.3, pode-se observar o efeito sinérgico de ambos os solutos, manifestado pelo efeito significativo ($P \leq 5\%$) da interação, β_{12} . Estes comportamentos foram similares ao relatado por Bohuon (1995).

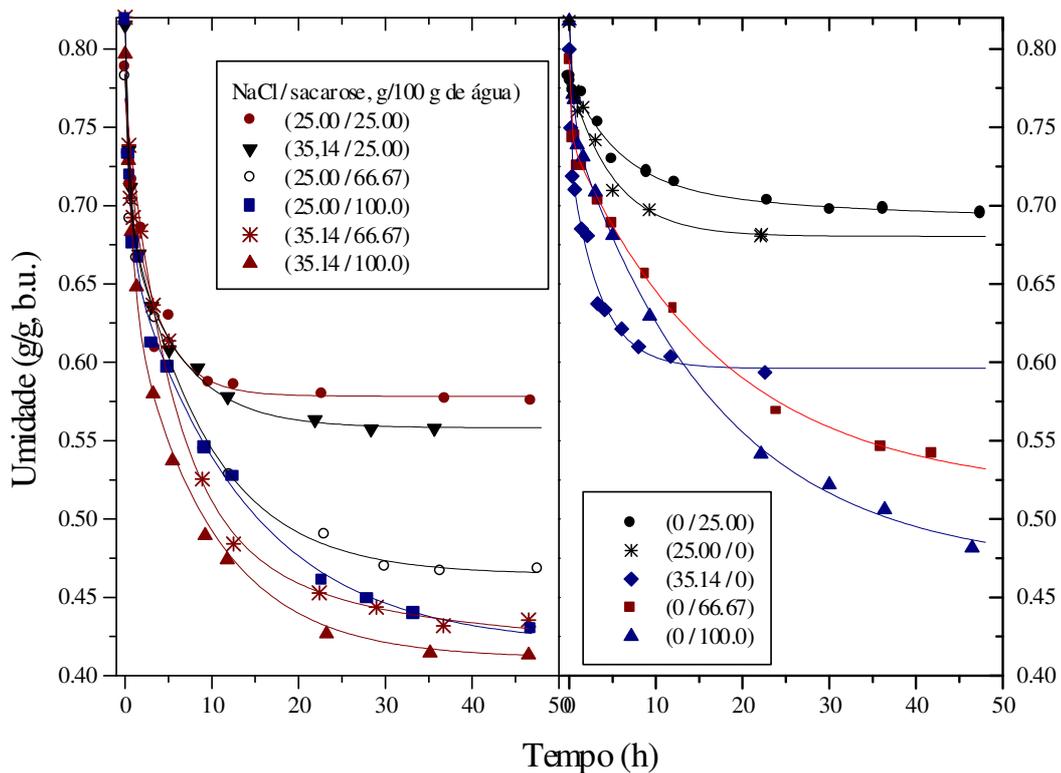


Figura 2.3. Cinética da redução da umidade para soluções binárias e ternárias.

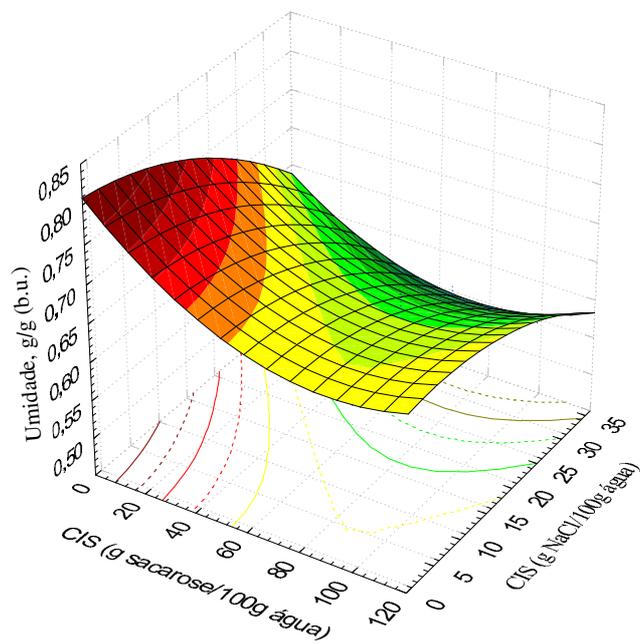


Figura 2.4. A umidade como função das concentrações iniciais da solução. Tempo de processo, 10 horas.

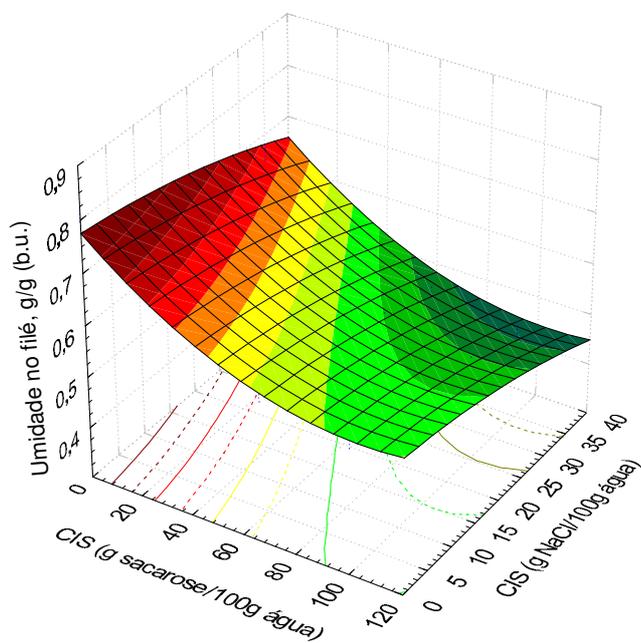


Figura 2.5. A umidade como função das concentrações iniciais da solução. No equilíbrio.

2.4.2 Cinéticas do ganho de NaCl

As cinéticas do ganho de NaCl no filé estão apresentadas na Figura 2.6. Observa-se nessa figura, que quando são utilizadas soluções ternárias (NaCl-água-sacarose), em comparação com as soluções binárias (NaCl-água), são atingidos menores teores de cloreto de sódio no filé. Isto poderia ser explicado pela “diluição” da solução em relação ao cloreto de sódio quando é adicionada sacarose (menos g de NaCl/ml de solução). Por outro lado, Collignan *et al.* (2001) mencionaram efeitos antagônicos sobre o ganho de solutos em produtos processados osmoticamente com soluções ternárias; isto devido a um efeito de barreira do açúcar na penetração de sal (Lenart e Flink, 1984; Collignan e Raoult-Wack, 1994; Bohuon *et al.*, 1998). O ganho de sal é especialmente limitado pela presença do açúcar devido à formação de uma camada altamente concentrada que atua como barreira e que reduz substancialmente a difusão do sal (Bohuon *et al.*, 1998). Segundo Djelveh *et al.* (2001), a viscosidade da solução, da mesma forma que a natureza do soluto, é um fator importante que controla a transferência de solutos durante a desidratação osmótica. O autor reportou um decréscimo no ganho de soluto pela carne devido à adição de xantana na solução osmótica. Esta goma afetou essencialmente a viscosidade da solução mas não as propriedades termodinâmicas (coeficiente de atividade) o que confirmou sua hipótese de que o “efeito barreira”, mencionado por alguns pesquisadores, é devido ao incremento na viscosidade. Além disso, ao se reduzir a quantidade de água presente no filé, se reduz a transferência de solutos.

Observou-se ainda, nas primeiras horas, um rápido incremento do cloreto de sódio no filé, quando utilizadas soluções binárias e ternárias. Isto, possivelmente devido à presença de uma grande força motriz, diferença entre os potenciais químicos da solução desidratante com o filé devido à diferença de concentração de NaCl entre eles. Com o tempo, esta diferença tende a diminuir pelo aumento da concentração de NaCl no filé, pela perda de umidade e pela diluição da solução, provocada pela migração da água do filé para esta, podendo-se notar duas zonas, uma zona de altas taxas, que vai até aproximadamente 10 horas e outra de baixas taxas. Além disso é possível observar que o ganho de NaCl no músculo diminuiu quando se adicionou sacarose (25 g/100g água) na solução osmótica, mas não diminuiu quando o incremento da sacarose na solução foi de 66,67 para 100 g/100g água.

O efeito da concentração inicial da solução sobre o ganho de cloreto de sódio pelo filé às 10 horas de processo e no equilíbrio, pode ser analisado nas Figuras 2.7 e 2.8, respectivamente. Observa-se em ambas as figuras, que apresentam comportamento similar, que em maiores concentrações de sacarose, para uma mesma quantidade de NaCl/100 g de água na solução, o ganho de NaCl pelo filé foi menor, tendendo para valores constantes quando concentrações maiores foram usadas. Comportamento similar foi reportado por Collignan e Raoult- Wack (1994); Bohoun *et al.* (1998) e Sachetti *et al.* (2001). As Tabelas 2.2 e 2.3 indicam que após 10 horas de processo, ambos os solutos tiveram efeito significativo ($P \leq 0,05$), sendo negativo o efeito da sacarose sobre o ganho de NaCl pelo filé. No equilíbrio, além disso, o efeito da interação dos solutos também foi significativo e negativo, indicando o efeito antagônico entre estes dois solutos.

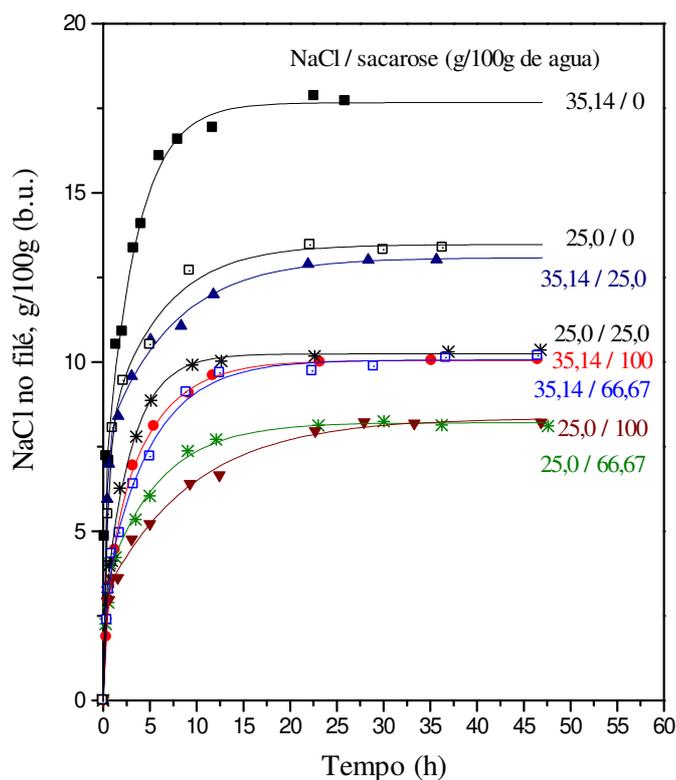


Figura 2.6. Cinética da penetração de NaCl no filé, para as diferentes CIS (g NaCl/g sacarose em 100 g de água)

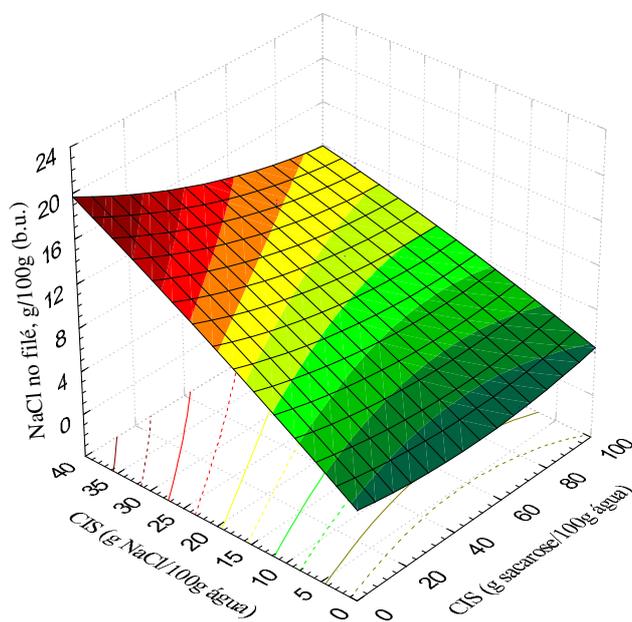


Figura 2.7. Efeito das CIS desidratantes sobre o ganho de NaCl pelo filé. Tempo de processo, 10 h

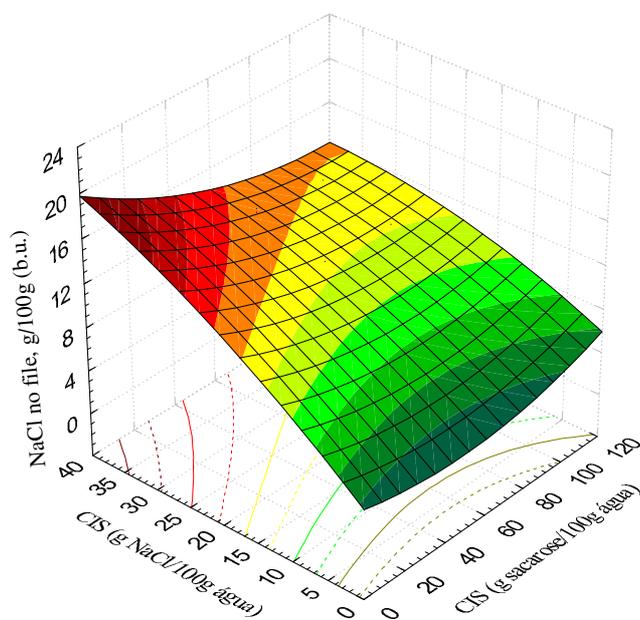


Figura 2.8. Efeito das CIS desidratantes sobre o ganho de NaCl pelo filé. No equilíbrio

2.4.3 Cinéticas do ganho de sacarose

As cinéticas do ganho de sacarose pelo filé podem ser analisadas na Figura 2.9. Em primeiro lugar, notou-se que nas primeiras horas, o ganho de sacarose pelo filé foi mais rápido, observando-se que o período de maiores taxas vai até, aproximadamente, 20 horas. Estas menores taxas são explicadas pelo maior peso molecular da sacarose. Saurel *et al.* (1994) estudaram o ganho de soluto com o aumento do peso molecular, encontrando influência negativa do peso molecular em relação ao ganho do soluto, que dificulta a sua difusão, comportamento similar tem sido reportado por vários autores (Qi e Le Maguer, 1999). Além disso, esse comportamento também pode ser devido, possivelmente, a que a membrana celular tem baixa permeabilidade à sacarose, por não ser um constituinte próprio do tecido animal.

Observa-se também nessa figura, que o ganho de sacarose pelo filé diminui com o aumento da concentração de cloreto de sódio na solução, porém (de forma similar ao ganho de NaCl) a maiores concentrações do sal, o conteúdo de sacarose teve uma tendência a ser constante, isto poderia explicar-se pelo fato de acontecer a redução de umidade de maneira simultânea.

As superfícies de respostas apresentadas nas Figuras 2.10 e 2.11 referem-se à influência da concentração inicial da solução sobre o teor de sacarose no filé para 10 horas de processo e no equilíbrio, respectivamente. Observa-se, como era de se esperar, uma maior influência da concentração de sacarose sobre a variável em estudo. Além disso, observa-se, em ambas as figuras, superfícies de resposta obtidas às 10 horas de processo e no equilíbrio, um incremento do teor de sacarose no filé com o aumento da concentração de sacarose na solução, quase exponencial; assim a partir de 60 g por 100 g de água na solução, o ganho da sacarose, aparentemente, foi independente da concentração inicial da solução (CIS), sendo provável que isto esteja relacionado com o menor conteúdo de umidade que teve o filé nessas condições. Emam-Djomeh *et al.* (2001) relataram que a viscosidade da solução desempenha um papel muito importante no ganho do soluto; o aumento da viscosidade da solução com o aumento da concentração de sacarose, possivelmente, influiria na maior perda de água pela maior diferença de potencial químico da água entre o file e a solução provocada por uma maior concentração do soluto e por uma maior viscosidade que diminuiu a movimentação das moléculas. Collignan e

Raoult-Wack (1994) e Bohoun *et al.* (1998) obtiveram resultados similares, embora tenham efetuado as suas análises com menores tempos e em outros sistemas. Nas Tabelas 2.2 e 2.3 observa-se que a influência do cloreto de sódio foi negativa, porém significativa ($P \leq 0,05$) quando analisada ao equilíbrio.

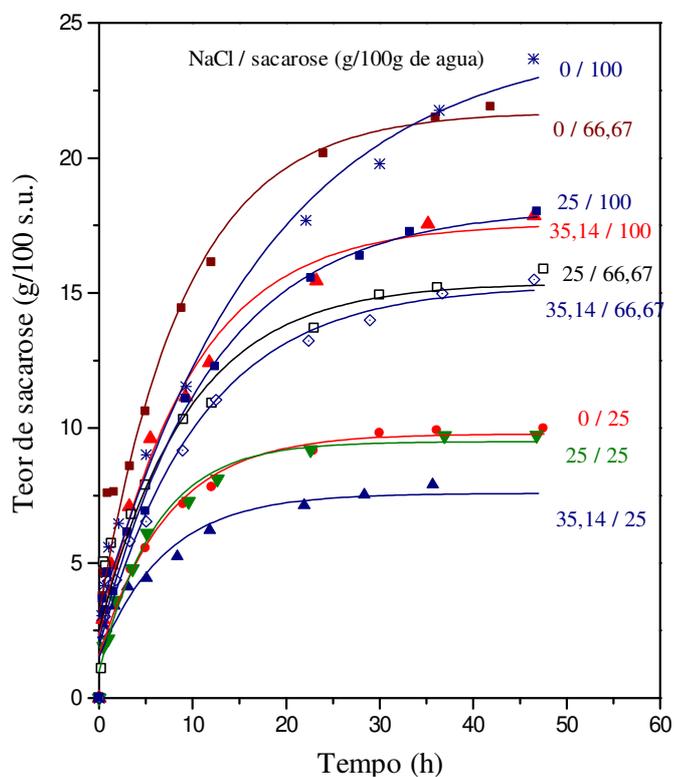


Figura 2.9. Cinética da penetração de sacarose no filé, para as diferentes CIS.

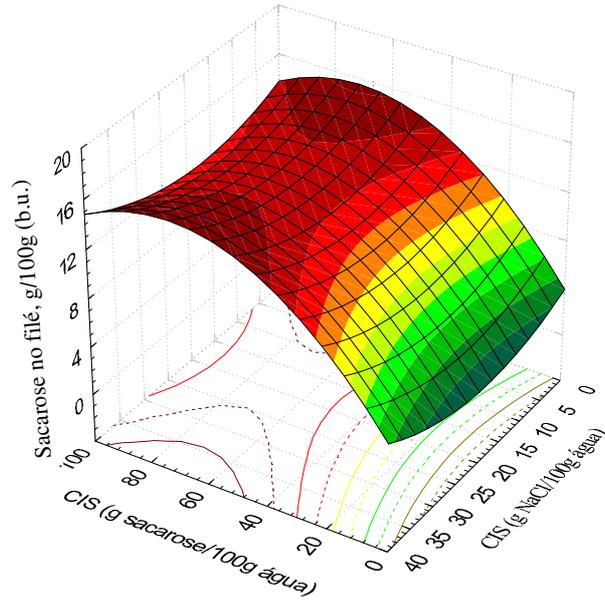


Figura 2.10. Efeito da CIS desidratante sobre o ganho de sacarose no filé. Tempo de processo, 10 horas

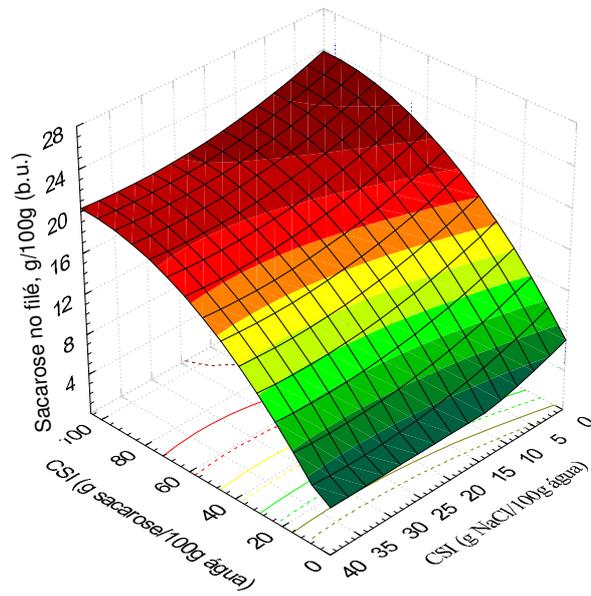


Figura 2.11. Efeito da CIS desidratante sobre o ganho de sacarose no filé. No equilíbrio

2.4.4 Cinética de redução de atividade de água

A cinética da redução de atividade de água (a_w) para as diferentes concentrações iniciais das soluções (CIS) binárias ou ternárias é mostrada na Figura 2.12. Em todos os casos, os valores de atividade de água diminuíram com o tempo e para tempo longos (onde o ganho de solutos tendem ao equilíbrio), diminuíram com o aumento da concentração inicial da solução. Os níveis de atividade de água alcançados quando foram utilizadas soluções binárias de sacarose, resultaram bastante altos, quando comparados com soluções binárias de cloreto de sódio. Na mesma figura, observa-se que, quando usadas soluções ternárias, a influência da sacarose sobre a atividade de água no filé é muito pequena. Isto se explica por duas diferenças entre os solutos em estudo:

- Peso molecular: os solutos com baixo peso molecular promovem maior redução da pressão parcial de vapor de água por unidade de peso do soluto que aqueles com alto peso molecular. O peso molecular da sacarose é muito maior do que o NaCl.
- Comportamento em solução: as substâncias eletrolíticas (ex. NaCl) existem na forma de íons e as não eletrolíticas (ex. sacarose) não se dissociam. A dissociação do NaCl em íons, os que interagem grandemente com as moléculas de água, é responsável pelos menores níveis de atividade de água alcançados tanto na solução inicial como no filé, ao contrário das soluções de sacarose, onde o número de moléculas de água que interage é menor, resultando em maiores níveis de atividade de água.

A atividade de água das soluções binárias iniciais evidenciam o anteriormente explicado. Os valores de atividade de água da solução de sacarose foram: 0,981; 0,962 e 0,934 para as concentrações de 25; 66,67 e 100g por 100 g de água e das soluções de cloreto de sódio: 0,843 e 0,762 para as concentrações de 25 e 35,14 g por 100 g de água, respectivamente. Os valores de atividade de água das soluções ternárias são mostrados na Tabela 2.4.

Outro importante comportamento refere-se ao tempo necessário para alcançar o equilíbrio. A a_w decresce rapidamente quando são utilizadas soluções aquosas de cloreto de sódio; similar comportamento foi reportado por Berhimpon *et al.* (1991) na salga de *Trachurus muccullichii* Nichols. Vê-se pela Figura 2.12 que aparentemente, nos casos onde participou o

cloreto de sódio, a taxa de redução de a_w foi mais alta durante os primeiros estágios do processo, após o qual decresce vagarosamente, como evidenciado pela parte assintótica da curva. Estes resultados foram qualitativamente concordantes com outros trabalhos que empregaram a mistura sacarose-cloreto de sódio num tratamento osmótico (Lenart e Flink, 1984; Qi *et al.*, 1999). Quando a concentração de sacarose é incrementada nas soluções ternárias, maiores tempos são necessários para atingir o equilíbrio, podendo ser este fato explicado pelo seu elevado peso molecular, que dificulta a sua difusão. Além disso, a presença da sacarose modifica a cinética de impregnação de NaCl.

Tabela 2.4. Atividade de água iniciais das soluções ternárias para as diferentes concentrações.

CIS (NaCl/sacarose)	25/25 g/100g água	25/66.67 g/100g água	25/100 g/100g água	35.14/25 g/100g água	35.14/100 g/100g água
a_w	0.831	0.808	0.790	0.753	0.728

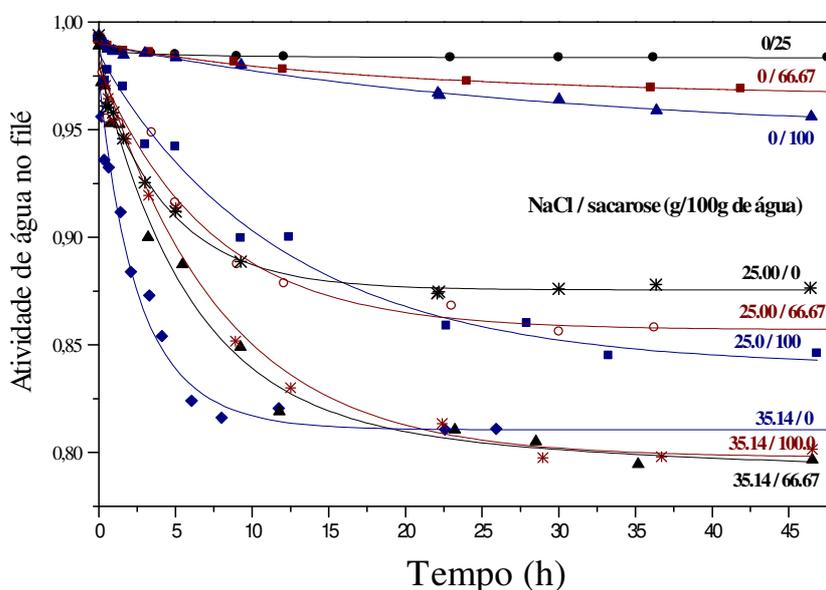


Figura 2.12. Variação da atividade de água com o tempo, para as diferentes CIS

Os coeficientes de regressão da equação 2.21 e o resultado da análises de variância, para a atividade de água, após 10 horas de processo e no equilíbrio, podem ser observados nas Tabelas 2.2 e 2.3. Após 10 horas de processo, o efeito da participação da sacarose na diminuição da a_w não é significativo, já o cloreto de sódio, nos níveis estudados, apresenta efeito significativo negativo na atividade de água no filé, aos 95% de confiança. No equilíbrio os dois solutos manifestam efeitos significativos negativos sobre a atividade de água no filé, porém o efeito da concentração inicial de cloreto de sódio foi 8 vezes maior que o efeito da concentração inicial da sacarose. A diminuição da atividade de água com o aumento da concentração de sacarose, pode ser devido principalmente à sua influencia na perda de umidade.

Nas Figuras 2.13 e 2.14, nas superfícies de resposta, observa-se o menor efeito do conteúdo de sacarose na solução sobre a atividade de água às 10 horas e no equilíbrio. Infelizmente não se tem encontrado publicações de trabalhos de pesquisa que reportem valores de atividade de água em filé de peixe desidratado osmoticamente em soluções ternárias.

Na Tabela 2.5 são apresentados os valores do coeficiente de partição, entendido este como quociente entre a concentração (g/cm^3) do soluto na solução e concentração do soluto no filé (g/cm^3). Nota-se que estes valores são menores para o cloreto de sódio, tanto para as soluções binárias como para as ternárias. Os valores do coeficiente de partição do sal, quando utilizada solução binária, são comparáveis com os obtidos por Del Valle e Nickerson (1967a) e Zugarramurdi e Lupin (1976). Não se encontraram valores publicados dos coeficientes de partição quando utilizadas soluções binárias de sacarose na desidratação osmótica de peixe. Wang e Sastry (1993) apresentaram dados de coeficientes de partição de NaCl que diminuíram com o aumento da concentração, mas não numa relação linear. Isto não foi observado neste estudo. Como coeficientes de partição utilizando soluções ternárias não têm sido reportados na literatura, não foi possível comparar estes dados.

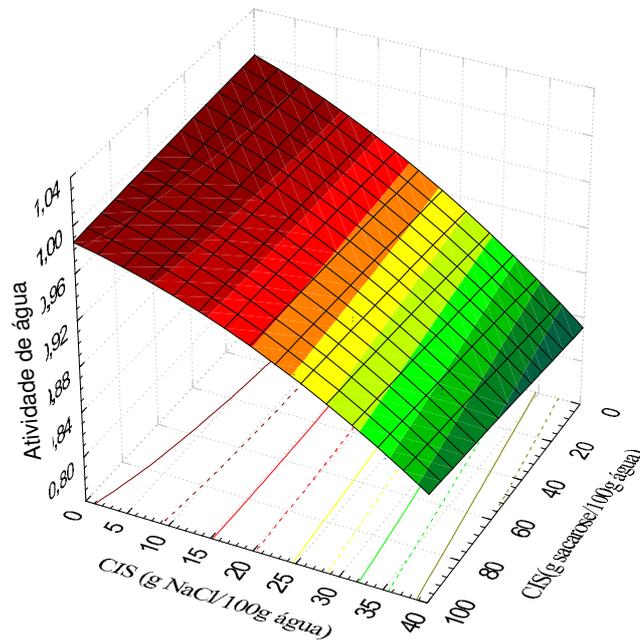


Figura 2.13. Superfície de resposta da a_w após 10 horas de processo.

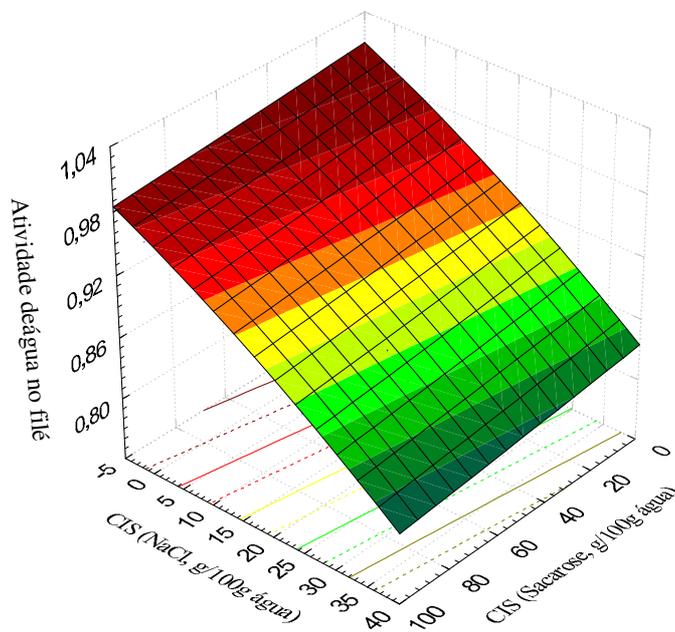


Figura 2.14. Superfície de resposta da a_w no equilíbrio

Tabela 2.5. Valores do coeficiente de partição (m) para todos os tratamentos

Soluções binárias e ternárias NaCl – água - sacarose	m (Cloreto de sódio)	m (sacarose)
25,00 - 100 - 00,00	1,22	xxx
35,14 - 100 - 00,00	1,23	xxx
00,00 - 100 - 25,00	xxx	1,68
00,00 - 100 - 66,67	xxx	1,47
00,00 - 100 - 100,0	xxx	1,72
25,00 - 100 - 25,00	1,221	1,32
25,00 - 100 - 66,67	1,20	1,87
25,00 - 100 - 100,0	1,08	1,83
35,14 - 100 - 25,00	1,51	1,71
35,14 - 100 - 66,67	1,45	1,72
35,14 - 100 - 100,0	1,31	2,21

Coefficientes de difusão, binários e cruzados

Os coeficientes binários, obtidos com a Equação 2.1, e os coeficientes cruzados, determinados com a Equação 2.16, são apresentados nas tabelas 2.6 e 2.7, respectivamente. Nas Figuras 2.15 e 2.16 são mostrados o ajuste da Equação 2.1 aos valores experimentais dos teores de NaCl e sacarose no filé, respectivamente. Observa-se um bom ajuste do modelo utilizado para prever os teores do soluto no filé, quando utilizadas soluções aquosas binárias. Os coeficientes de difusão aparentes do cloreto de sódio foram similares aos reportados por Del Valle e Nickerson (1967b) e Zugarramurdi e Lupin (1977), mas superiores ao reportado por Wang *et al.* (2000). Os coeficientes calculados para a sacarose foram maiores do que os obtidos por Bohuon (1995). Estas diferenças podem ser explicadas pelo fato de se trabalhar com espécies diferentes de peixe.

Tabela 2.6. Valores de difusividade aparente obtidos pelo ajuste dos dados experimentais à Equação 2.1; NaCl (1), sacarose (2).

Solução binária	Difusividade (m/s^2) x 10^9 D_{11} e D_{22}	R
NaCl-água		
25-100	0,7018	0,998
35,14-100	0,7352	0,972
Sacarose-água		
25-100	0,2892	0,990
66,67-100	0,1800	0,987
100-100	0,1536	0,992

Tabela 2.7. Valores de coeficientes de difusão de interação obtidos a partir do ajuste aos dados experimentais da Equação 2.16; NaCl (1), sacarose (2).

Solução ternária (NaCl- água-Sac)	D_{12} (m/s^2) x 10^9	D_{21} (m/s^2) x 10^9	ERM(%) cinética de NaCl*	ERM(%) cinética de sac.*
25,00 - 100 -25,00	-0,138	0,073	0,152	0,270
25,00 - 100 - 66,67	-0,136	0,102	0,568	0,796
25,00 - 100 -100,0	-0,136	0,103	1,405	0,811
35,14 - 100 -35,00	-0,670	0,006	1,811	1,786
35,14 - 100 -66,67	-0,970	0,015	1,176	0,738
35,14 - 100 -100,0	-0,661	0,010	3,305	0,681

* Valores obtidos a partir da Equação 2.20.

Emam-Djomeh *et al.* (2001) estudaram a influência do outro soluto, quando utilizada solução ternária, no coeficiente de difusão aparente em gel de ágar. Encontraram que o coeficiente de difusão aparente de um soluto, quando utilizadas soluções binárias, foi maior que quando foram utilizadas soluções ternárias, acrescentando ainda, que este diminuía com o incremento do outro soluto.

Os coeficientes cruzados, D_{12} e D_{21} , calculados para todos os experimentos (Tabela 2.7), são aceitáveis, de acordo com o observado por Gerla e Rubiolo (1996), que estudaram a difusão do cloreto de sódio (1) e ácido láctico (2) em queijo, encontrando que D_{12} foi quase igual a zero e que D_{21} foi da mesma magnitude, mas negativo. Segundo Albright *et al.* (2001), a determinação destes valores é necessária, podendo ser em alguns casos, inclusive, maior que os coeficientes de difusão principais D_{11} ou D_{22} .

Valores experimentais e calculados, com a Equação 2.16, dos teores de sacarose e cloreto de sódio no filé, submetido à desidratação osmótica em solução ternária, NaCl-água-sacarose, são apresentados nas Figuras 2.17 a 2.22. Observa-se em todos os casos um bom ajuste do modelo aos dados experimentais.

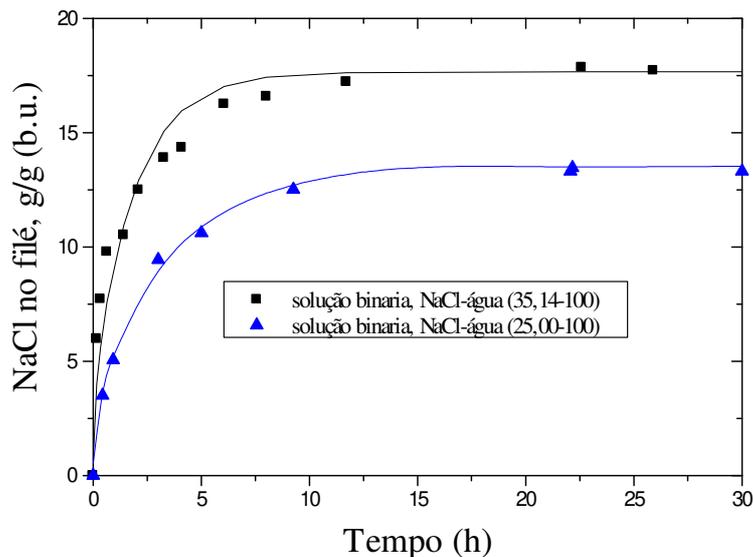


Figura 2.15. Ajuste do modelo difusivo para volumes pequenos (Equação 2.1), quando os filés foram d.o. em soluções aquosas de NaCl.

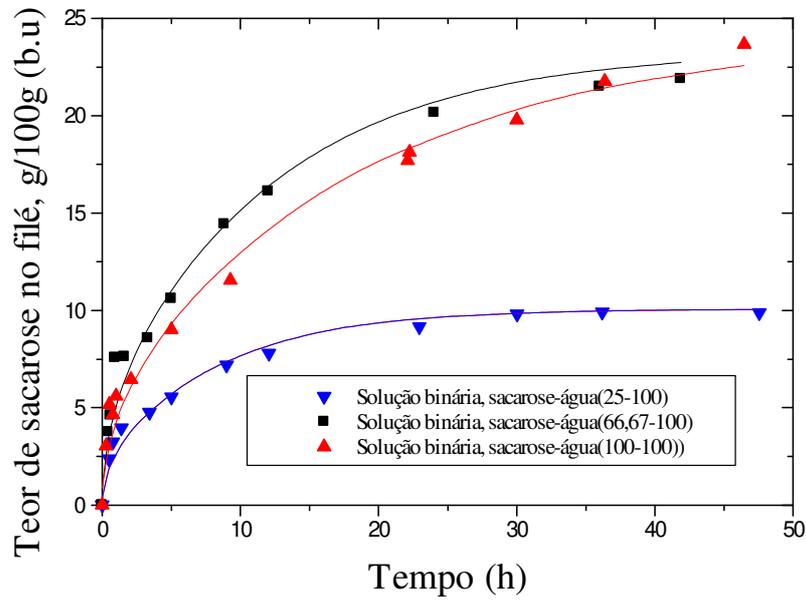


Figura 2.16. Ajuste do modelo difusivo para volumes pequenos (Equação 2.1), quando os filés foram d.o. em soluções aquosas de sacarose.

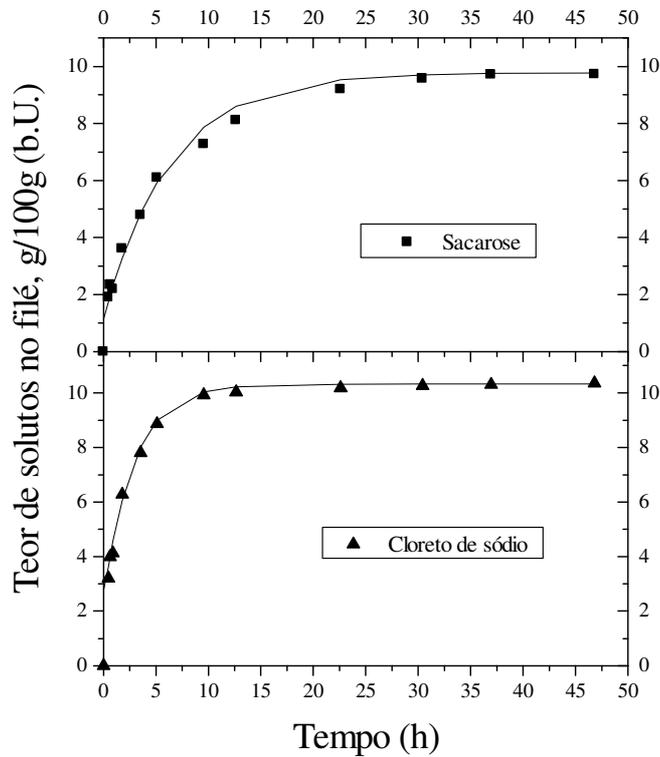


Figura 2.17. Ajuste do modelo difusivo para multicomponentes e volumes pequenos (Equação 2.16), quando os filés foram d.o. em solução ternária, NaCl-água-sacarose (25-100-25).

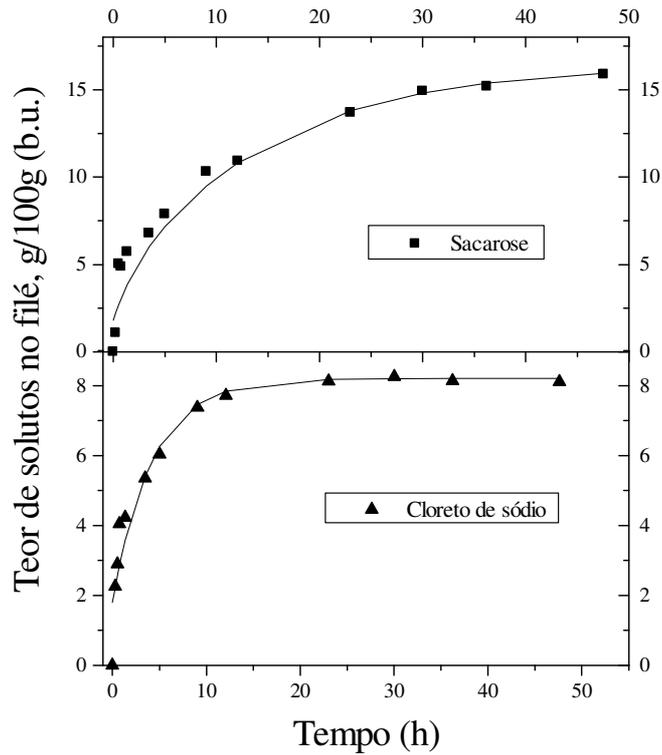


Figura 218. Ajuste do modelo difusivo para multicomponentes e volumes pequenos (Equação 2.16), quando os filés foram d.o. em solução ternária, NaCl-água-sacarose (25-100-66,67).

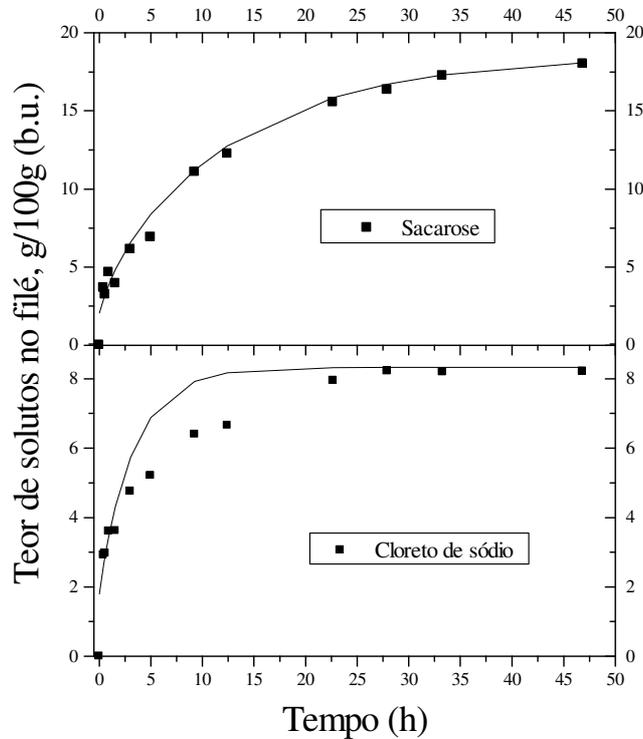


Figura 219. Ajuste do modelo difusivo para multicomponentes e volumes pequenos (Equação 2.16), quando os filés foram d.o. em solução ternária, NaCl-água-sacarose (25-100-100).

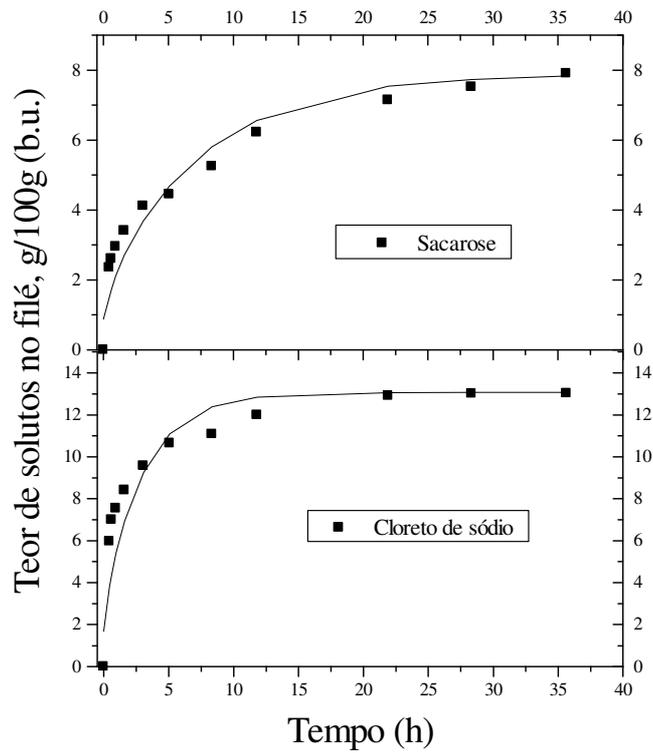


Figura 2.20. Ajuste do modelo difusivo para multicomponentes e volumes pequenos (Equação 2.16), quando os filés foram d.o. em solução ternária, NaCl-água-sacarose (35,14-100-25).

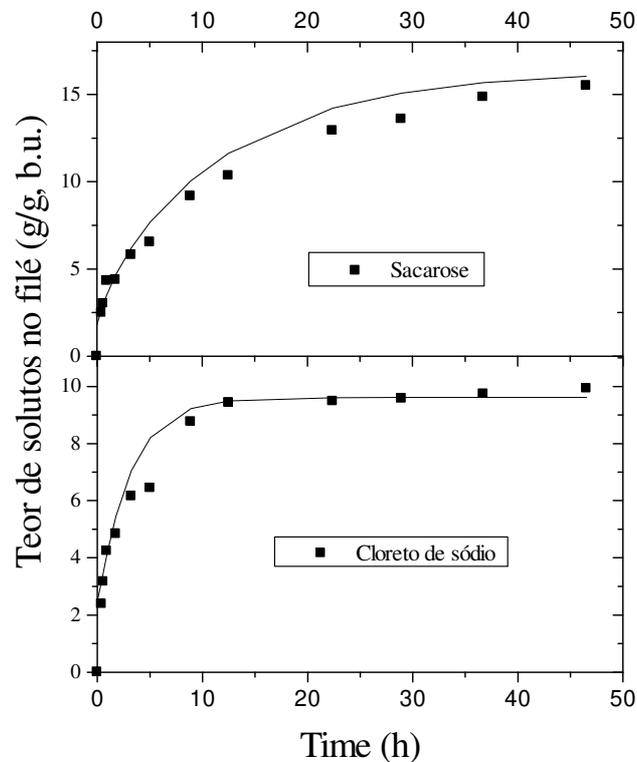


Figura 2.21. Ajuste do modelo difusivo para multicomponentes e volumes pequenos (Equação 2.16), quando os filés foram d.o. em solução ternária, NaCl-água-sacarose (35,14-100-66,67).

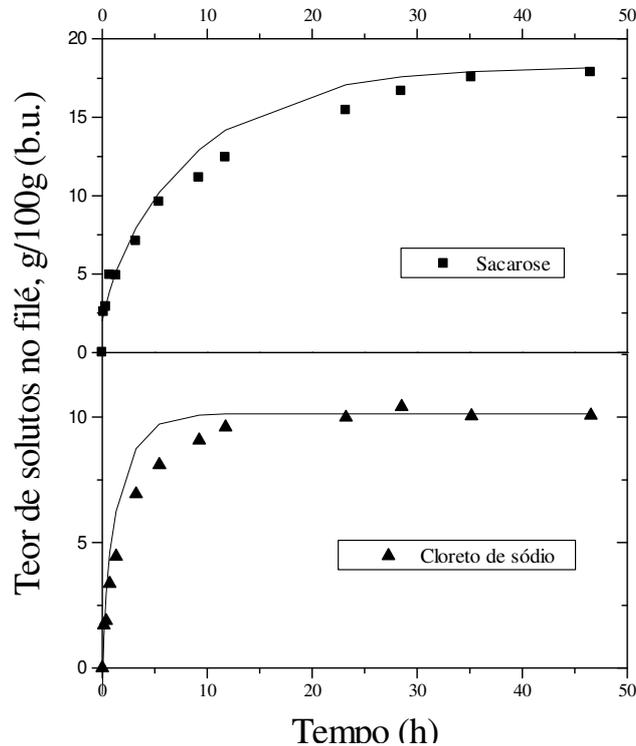


Figura 2.22. Ajuste do modelo difusivo para multicomponentes e volumes pequenos (Equação 2.16), quando os filés foram d.o. em solução ternária, NaCl-água-sacarose (35,14-100-100).

2.5. CONCLUSÕES

O presente trabalho consistiu em estudar a transferência de massa na desidratação osmótica de filé de Tilápia em soluções ternárias (NaCl-água-sacarose) a 20°C. A partir dos resultados discutidos, podem ser destacadas as seguintes conclusões:

- i) No estudo das cinéticas, o cloreto de sódio apresentou uma grande influência sobre a atividade da água e pequena influência sobre a umidade no filé de Tilápia. A presença da sacarose na solução favoreceu a redução da umidade e influenciou negativamente no ganho de cloreto de sódio pelo filé de Tilápia.
- ii) A situação de maior redução de atividade de água foi obtida quando utilizada solução ternária com 35,14 g de NaCl em 100g água (se binária, 26g/100g solução).
- iii) Considerando a redução da umidade, ganho de NaCl e sacarose no filé, a

concentração adequada de sacarose na solução ternária foi de 66,67g/100g água (se binária, 40g/100g solução).

- iv) O filé de Tilápia foi um bom modelo de tecido animal, para observar o comportamento da cinética de redução de umidade e penetração de sal e açúcar no processo de desidratação osmótica em soluções ternárias.
- v) O modelo matemático utilizado descreveu muito bem os valores experimentais e, os valores dos coeficientes de difusão cruzados calculados descreveram adequadamente o comportamento do ganho de solutos pelo filé, quando soluções ternárias foram usadas. Os erros de ajuste do modelo aos dados experimentais foram inferiores a 4%.

2.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBRIGHT, J. J.; PADUANO, L.; SARTORIO, R.; VERGARA, A.; VITAGLIANO, V. Multicomponente diffusion in sistemas containing molecules of different size. 1. Mutual diffusion in ternary system poly(ethylene glycol) 2000+ poly(ethylene glycol)200 + water. **Journal Chemical Engineering Data**, v.46, p.1283-1291, 2001.

AOAC **Official Methods of Analysis**. 12th ed. Washintong D.C., 1980

AZUARA, E.; CORTES, R.; GARCIA, H. and BERISTAIN, C. 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.

BERHIMPON, S.; SOUNESS, R. A.; DRISOLL, K.A.; BUCKLE, K. A. and EDWARDS, R. A Salting Behavior of Yellowtail (*Trachurus mccullochi nichols*). **Journal of Food. Process. and Preservation**, v. 15, p. 101-114, 1991.

BERISTAIN, C. .I.; AZUARA, CORTES, R. and GARCIA, H.S. Mass Transfer during Osmotic Dehydration of Pineapple Rings. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 5, p. 576-582, 1990.

BERTULLO, V. **Tecnología de los Productos y Subproductos de Pescados, Moluscos y Crustáceos**. Buenos Aires: Hemisferio Sur, 1975. 538 p.

BIRD, R. B., STEWART, W.E. and LIGHFOOT, E.N. **Transport Phenomena**. New York: John Wiley. 1960.

BISWAL, R. N.; BOZORGMEHR, K.; TOMPKINS, F. D. and LIU, X. Osmotic Concentration of Green Beans Prior to Freezing. **Journal of Food Science**, v. 56, p. 1008-1012, 1991.

BISWAL, R. N. and LE MAGUER, M. Mass Transfer in plant Materials in contact with Aqueous Solutions of Ethanol and Sodium Chloride. Equilibrium Data. **Journal of Food Process Engineering**, v. 16, p 159-176, 1989.

BLIGH, E. G. and DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal Biochem. Physical**, v. 37, p. 910-917, 1959.

BOHUON, P.; **Deshydratation-impregnation par immersion en solutions ternaires: Etude des transports d'eau et de solutes sue gel et produits d'origine animale**. These Doctorat. Universite Montpellier II; 1995.

BOHUON, P.; COLLIGNAN, A.; RIOS, G.M.; RAOULT-WACK, A.L. Soaking Process in Ternary Liquids: Experimental Study of Mass Transport Under Natural and Forced Convection. **Journal of Food Engineering**, v. 37, p. 451-469, 1998.

COLLIGNAN, A. and RAOULT-WACK, A. L. Dewatering and Salting of Cod by Immersion in Concentrated Sugar/Salt Solutions. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol**, v. 27, p. 259-264, 1994.

COLLIGNAN, A.; BOHUON, P.; DEUMIER, F.; PLIGNE, I. Osmotic treatment of fish and meat products. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 143-162, 2001.

CONWAY, J.; CASTAIGNE, F.; PICARD, G.; VOVAN, X. Mass transfer considerations in the osmotic dehydration of apples. **Canadian Institute Food Science Technol. Journal**, v. 16, n. 1, p. 025-029, 1983.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. 2a. ed. Oxford: Claredon Press, 1975. 414 p.

CUSSLER, E. L. **Multicomponent Diffusion**. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976. 76 p.

DALLA ROSA, M.; PINNAVAIA, G.; LERICI, C.R. La Desidratação della Fruta Mediante Osmosi Diretta. Notta II. Esperienze di Laboratorio. **Industria Conserve**, v. 57, p. 3- 7, 1982.

Del VALLE, F. R.; NICKERSON, J. T. Studies on salting and drying fish I: Equilibrium Considerations in Salting. **Journal of Food Science**, v. 32, p. 173-179, 1967a.

Del VALLE, F. R.; NICKERSON, J. T. Studies on salting and drying fish II: Dynamic Aspects of the Salting of Fish. **Journal of Food Science**, v. 32, p. 218-224, 1967b.

DJELVEH G., GROS, J.B. Measurement of effective diffusivities of ionic and non ionic solutes through beef and pork muscles using a diffusion cell. **Meat Science**, v. 23, p 11-20, 1988.

DJELVEH G.; GROS, J. B.; EMAM-DJOMEH, Z. Osmotic dehydration of foods in a multicomponent solution. Part II. Water loss and solute uptake in agar gels and meat. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol**, v. 34, p. 319-323, 2001.

Dussap, G.; Gros, J. B. Diffusion-sorption model for the penetration of salt in pork and beef muscle. **Food Process Engineering** Linko, P. *et al.* (eds), Amsterdam: Applied Science Publisher, p. 407-411.

EMAM-DJOMEH, Z.; DJELVEH, G.; GROS, J. B. Osmotic dehydration of foods in a multicomponent solution. Part I. Lowering of solute uptake in agar gels: Diffusion considerations. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol**. v. 34, p. 312-318, 2001.

FARKAS, D. F.; LAZAR, M.E. Osmotic Dehydration of Apple Pieces: Effect of temperature and syrup concentration on rates. **Food Technology**, v. 23, p. 688-690, 1969.

GERLA, P. E.; RUBIOLO, A. C. Determinación de los coeficientes de difusión de ácido láctico y NaCl mediante optimización del modelo ternario del proceso de salado de queso.

Anales del I Congreso Ibero-Americano de Ingeniería de Alimentos. Valencia-España, 1996. Tomo I, p. 332-344.

HAWKES, J.; FLINK, J.M. Osmotic concentration of fruit slices prior to freeze dehydration. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 2, p. 265-284, 1978.

HOUGH, G.; CHIRIFR, J.; MARINI, C. A simple model for osmotic dehydration of apples. *Lebensmittel-Wissenschaft und-technologie*, v.26, p.151-156, 1994.

HUANG, C.-H; WANG, C. T.; CHENG, S. S. Suitability of hybrid tilapia (*Oreochromis niloticus* x *Oreochromis aureus*) muscle for gel formation. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 33, p. 339-344, 1998.

ISLAM, M. N. and FLINK, J. M. Dehydration of potato II. Osmotic concentration and its effect on air drying behaviour. **Journal of Food Technology**, v. 17, p 387-403, 1982.

JASON, A. C. A study of evaporation and diffusion process in the drying of fish muscle. **Fundamentals Aspects of the Dehydration of Foodstuffs.** New York: The Society of Chemical Industry, p. 103-135, 1958.

LEITÃO, M. F.; BERAQUET, N.J.; MANTOVANI, M.; TEIXEIRA-NETO; ANGELUCCI, E.; KAI, M.; Variação da Atividade de água, conteúdo de umidade e Concentração de sal durante a salga de sardinhas inteiras ou evisceradas e descabeçadas. crescimento de *Cl. botulinum* tipo A e *Staphylococcus aureus* durante a salga. **Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos.** Campinas, v. 20, n. 2, p 131-159, 1983.

LENART, A.; FLINK, J.M. Osmotic concentration of potato. I. Criteria for the end-point of the osmotic process. **Journal of Food Technology**, v. 19, p. 45-63, 1984.

LENART, A. Osmo-Convective Drying of Fruits and Vegetables: Technology and Application. **Drying Technology**, v. 14, n. 2, p. 391-413, 1996.

LERICI, C. R.; PEPE, M.; PENNAVAIA, G. La disidratazione della frutta mediante osmosi diretta. **Industria conserve**, v. 52, p.125-129, 1977.

LERICI, C. R.; PENNAVAIA, G.; DALLA ROSA, M.; BARTOLUCCI, L. Osmotic dehydration of fruit: influence of osmotic agents on drying behaviour and product quality. **Journal of food Science**, v. 50, p. 1217-1226, 1985.

LOMBARDI, A. M. and ZARITSKY, N. E. Simultaneous Diffusion of Citric Acid and Ascorbic Acid in Prepeeled Potatoes. **Journal of Food Process Engineering**, v. 19, p. 27-48, 1996.

MARCOTTE, M. and LE MAGUER, M. Repartition of Water in Plant Tissues Subjected to Osmotic Processes. **Journal of Food Process Engineering**, v. 13, p. 297-320, 1991.

MARCOTTE, M., TOUPIN, C. J.; LE MAGUER, M. Mass transfer in cellular tissues I: The

mathematical model. Part I. **Journal of Food Process Engineering**, v. 13, p.199-220, 1991.

MEDINA, M. **Estudo da Difusão de Cloreto de Sódio no Filé de Peixe**. Tese Mestrado em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1998.

MEDINA-VIVANCO, M.; SOBRAL, J. P. and HUBINGER, M. Mass transfer during dewatering and salting of tilapia for different volume ratios of brine and fillets. **Proceeding of 11th Drying International Symposium**, Greece, v. A, p 852-859, 1998.

MOHSENIN, N. N. **Physical Properties of Plant and Animal Materials: Structure, Physical Characteristics and Mechanical Properties**. 2 ed. Gordon and Beach Publisher, 1986.

NEVES, E. S. **Estudo da transferência de massa em carne bovina salgada desidratada**. Tese Mestrado em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1998.

PEARSON, D. **Técnicas de Laboratorio para el Análisis de Alimentos**. Zaragoza: Ed. Acribia; 1976.

PONTING, J. D.; WALTERS, G. G.; FORREY, R. R.; JACKSON, R.; STANLEY, W. L. Osmotic dehydration of fruit. **Food Technology**, v.20, p.125-128, 1966.

QI, H.; SHARMA, S. K.; LeMAGUER, M. Modeling multicomponent mass transfer in plant material in contact with aqueous solutions of sucrose and sodium chloride during osmotic dehydration. **International Journal of Food Properties**, v. 2, n.1, p 39-54, 1999.

RANGANNA, S. **Manual of Analysis of fruit and vegetable products**. Central Food Technological Research Institute, Mysure. New Delhi: Limited Mc. Graw-Hill Publishing Company, 1977. P. 634

RAOULT-WACK, A. L.; GUILBERT, S.; Le MAGUER, M.; RIOS, G. Simultaneous water and solute transport in shrinking media- part 1. Application to dewatering and impregnation soaking process analysis (osmotic dehydration). **Drying Technology**, v. 9, n.3, p. 589-612, 1991.

RAOULT-WACK, A. L. Recent Advances in the Osmotic Dehydration of Foods. **Trends in food Science and Technology**. v. 5, p. 255-260, 1994.

RASTOGI, N. K.; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Water and solute diffusion coefficients of carrot as a function of temperature and concentration during osmotic dehydration. **Journal of Food Engineering**, v.34, p.429-440, 1997.

RODGER, G.; HASTING, R.; CRYNE, C.; BAILEY, J. Diffusion properties of salt and acetic into herring and their subsequent effect on the muscle tissue. **Journal of Food Science**, v.49, p.714-720, 1984.

SACHETTI, G; GIANOTTI, A; DALLA ROSA, M. Sucrose-salt combined effects on mass transfer kinetics and product acceptability. Study on apple osmotic treatments. **Journal of**

Food Engineering, v.49, 163-173, 2001.

SALES, R. **Processamento, Caracterização Química e Avaliação Nutricional de Despesca da Tilápia do Nilo (*Oreochromis (O.) niloticus*) em Dietas Experimentais com Ratos**. Tese Doutorado, Universidade Estadual de Campinas Campinas, 1995.

SAUREL, R.; RAULT-WACK, A. L.; RIOS. G.; GUILBERT, S. Mass transfer phenomena during osmotic dehydration of apple II. Frozen plant tissue. **Journal of food Science and Technology**. v. 29, p. 543-550, 1994.

SPIAZZI, E.; MASCHERONI, R. Mass transfer model for osmotic dehydration of fruits and vegetables I. Development of the simulation model. **Journal of Food Engineering**, v.34, p. 387-410, 1997.

TATINI, S.R. Influence of Food Environments on Growth of *Staphylococcus aureus* and Production of Various Enterotoxines. **Journal of Milk Food Technol**, vol. 36 : 559 - 563 ; 1973.

TOUPIN, C, J.; MARCOTTE, M; Le MAGUER, M. Osmotically induced mass transfer in plant storage tissues: a mathematical model. Part 1. **Journal of Food Engineering**, v. 10, p. 13-38, 1989.

TOUPIN, C, J.; Le MAGUER, M. Osmotically induced mass transfer in plant storage tissues: a mathematical model. Part 2. **Journal of Food Engineering**, v. 10, p. 97-121, 1989.

WANG, W. Ch.; SASTRY, S. K. Salt Diffusion Into Vegetable Tissue as a Pre-treatment for Ohmic Heating: Determination of Parameters and Mathematical Model Verification. **Journal of Food Engineering**, v. 20, p. 311-323, 1993.

WANG, D.; TANG, J.; CORREIA, L. Salt diffusivities and salt diffusion in farmed atlantic salmon muscle as influenced by rigor mortis. **Journal of Food Engineering**, v. 43, p. 115-123, 2000.

WELTI, J.; PALOU, E. ; LOPEZ-MALO and BALSEIRA, A. Osmotic Concentration Drying of Mango Slices. **Drying Technology**, v. 13 (1e2), p. 405-416, 1995.

YAO, Z.; LE MAGUER, M. Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration processes. Part I: Conceptual and mathematical models. **Journal of Food Engineering**, v. 29, p. 349-360, 1996.

YAO, Z.; LE MAGUER, M. Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration processes. Part II: Simulation and model verification. **Journal of Food Engineering**; v. 32, p. 21-32, 1997.

ZORRILLA, S. E. and RUBIOLO, 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. 1545-1551, 1991.

ZUGARRAMURDI, A.; LUPIN, H. Estudio sobre el Salado de Anchoíta. I. Equilibrio y Perfiles de Concentración. **Rev. Lat. Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem**, p. 79-90, 1976.

CAPÍTULO III:

SECAGEM DE FILÉS DE TILÁPIA (*Oreochromis niloticus*) DESIDRATADOS OSMOTICAMENTE EM SOLUÇÕES TERNÁRIAS (NaCl-ÁGUA-SACAROSE).

RESUMO

Foi estudada a secagem de filé Tilápia (*Oreochromis niloticus*) previamente desidratado osmoticamente em soluções binárias de cloreto de sódio e ternárias (NaCl-água-sacarose) em dois diferentes tempos, 5 e 10 horas, utilizando-se um secador de bandejas. Estudou-se o fenômeno de transferência de massa durante a secagem através do modelo de difusão de Fick, considerando duas diferentes hipóteses: (i) difusividade aparente como função da umidade, $D=f(X)$, e ainda considerando duas funções, linear e exponencial; implicando solução numérica através do método explícito de diferenças finitas, para o que desenvolveu um programa em Fortran 90 e (ii) difusividade aparente constante que permitiu uma solução analítica. No modelo matemático também foi considerada a característica fortemente deformável do filé, através do uso das coordenadas lagrangianas. As cinéticas de secagem permitiram observar que à medida que se incrementa a quantidade de sacarose na solução, menores tempos são requeridos para alcançar uma determinada umidade no filé. As taxas de secagem também foram influenciadas pela presença de sacarose na solução de pré-desidratação, mostrando um aumento exponencial com o aumento deste soluto na solução, o que implica numa redução do teor de NaCl no filé, cuja presença influencia negativamente na difusão da umidade. Um melhor ajuste do modelo aos dados experimentais foi encontrado quando se considerou a difusividade aparente como função linear da umidade.

3.1. INTRODUÇÃO

A secagem ocupa um lugar muito importante na indústria em geral, especialmente na produção de alimentos. A finalidade de secar alimentos, até níveis nos quais a quantidade de água livre seja suficientemente baixa para que não possa ser utilizada pelos microorganismos ou participar em reações bioquímicas deteriorantes, é possibilitar períodos maiores de armazenamento com requisitos mínimos de embalagem e reduzir o custo de transporte (Okos *et al.*, 1992). A duração dessa operação varia grandemente com o material a ser seco e com o método, desde poucos segundos até vários dias.

Embora a tendência nos últimos anos tenha sido em direção ao aumento do consumo de produtos minimamente tratados, cujas características físicas e organolépticas aproximam-se muito aos produtos frescos, a produção de alimentos secos não deixa de ser importante pelas vantagens antes mencionadas. Dentro deste contexto, a secagem de peixe, com seu aporte de proteínas e lipídios de boa qualidade alimentícia, é um processo interessante de se estudar, sobretudo com o intuito de compreender a fenomenologia da transferência de massa e de encontrar variantes que levem a reduzir o tempo de processo e os custos de produção. A utilização de soluções binárias (salmoura) na salga ou desidratação osmótica de produtos animais tem demonstrado o alto poder de redução da atividade de água do cloreto de sódio (Del Valle e Nickerson, 1967; Neves, 1998; Medina-Vivanco *et al.*, 1998), mas também sua limitada capacidade em influir positivamente na perda de peso e redução de umidade. Além disso, devido à sua alta difusividade nos tecidos animais, a penetração do sal no produto é considerável. Por outro lado, a desidratação de alimentos de alta umidade (frutas, hortaliças, carnes, pescados, etc.) mediante imersão em soluções ternárias (sal-água-açúcar) prévia ao processo de secagem convectiva ainda é pouco estudada, existindo poucas publicações que envolvam o estudo da salga ou desidratação osmótica de produtos em soluções ternárias e a posterior secagem dos mesmos (Collignan *et al.*, 2001; Medina-Vivanco *et al.*, 2002). A utilização de sacarose como segundo soluto na desidratação osmótica, aumenta a perda de peso e a perda de umidade do produto, em comparação com a utilização de soluções binárias de NaCl-água, capacidade muito relacionada à sua maior massa molecular, quando comparada com o NaCl (Collignan e Raoult-Wack, 1994; Bohoun *et al.*, 1998; Medina-Vivanco *et al.*, 2002). Uzman e Sahbaz (2000) são uns dos poucos autores que têm trabalhado neste sentido. Eles relataram que a presença de sacarose ou cloreto de sódio influenciaram significativamente na diminuição do coeficiente de difusividade aparente da água em amidos hidratados, mas que esta influência foi pequena em amostras gelatinizadas.

Nos últimos anos, tem-se realizado poucos trabalhos referentes à secagem de pescado. Entre estes, Balaban e Piggot (1988) e Pinto (1996) estudaram a secagem de filé de peixe, mas sem salga prévia, e outros, como Rodrigues (1996) e Ribeiro (2000) secaram peixes com uma leve salga, só com a finalidade de dar sabor ou favorecer a saída de proteínas solúveis em baixas concentrações de sal, que dão o brilho na defumação. Nketsia-Tabiri e Sefa-Dedeh (1995) investigaram os efeitos da salga e das condições de secagem sobre a umidade e o

conteúdo de sal da Tilápia salgada-seca, encontrando tempos críticos de salga que influenciaram na secagem desta. Recentemente, Park (1998) estudou a secagem de músculo de tubarão salgado usando três condições e duas velocidades de ar e, além disso, determinou os valores de difusividades aparentes considerando e desconsiderando o encolhimento do material.

Del Valle e Nickerson (1968) relataram resultados de Fougere publicados em 1948, este autor determinou como condições ótimas de temperatura, velocidade e umidade relativa do ar para a secagem de merluza: 55°C, 1,5 m/s a e 60%, respectivamente. Além disso determinaram que o tempo de secagem foi inversamente proporcional à espessura do filé. O mesmo autor menciona que Linton e Wood em 1945 reportaram que altos potenciais de secagem (baixa umidade relativa e altas temperaturas) inibem este processo, devido à formação de uma crosta de sal-proteína sobre a superfície do pescado.

A modelagem ou descrição matemática da evolução da umidade no alimento, por outro lado, é requerida para o projeto e simulação da operação, assim como para determinar propriedades físicas ou de engenharia. Os modelos difusivos têm sido freqüentemente considerados para a descrição da secagem convectiva de alimentos (Balaban e Piggot, 1988; Karathanos *et al.*, 1990; Mulet, 1994; Pinto, 1996; Simal *et al.*, 1996; entre muitos). Mas geralmente, a secagem com ar é considerada um processo simultâneo de transferência de calor e massa, que tem sido modelado com duas tendências, descritas a seguir: modelos detalhados, que usam equações de transferência de calor e massa simultâneas (Wang e Brennan, 1995; Maroulis *et al.*, 1995; Simal *et al.*, 1998; Neményi, *et al.*, 2000) com propriedades dos alimentos variáveis e encolhimento (Balaban e Piggot, 1988; Kechaou, 1989; Sobral, 1992) e os modelos simplificados que são obtidos dos modelos detalhados, de tal maneira que a equação de transferência de massa possa ser solucionada analiticamente (Hernandez *et al.*, 2000). A escolha do modelo vai depender do produto, da faixa de umidade que se pretende atingir e do grau de precisão com que se quer modelar.

Assim, são apresentados os estudos do fenômeno de transporte de água no filé de Tilápia, desidratado osmoticamente, durante o processo de secagem. O filé de peixe, especificamente as fibras musculares, sofrem grandes mudanças na secagem, como desnaturação, que implicam em mudanças das suas propriedades físicas (Pinto, 1996). O

modelo matemático adotado é baseado na lei de Fick, sendo que as coordenadas cartesianas foram mudadas para coordenadas lagrangianas, por acontecer um pronunciado encolhimento, dado que as mencionadas coordenadas baseia-se no sólido seco, que permanece constante. Os coeficientes de difusão aparente foram determinados pela minimização da função erro padrão entre os dados experimentais e os calculados pelo modelos sob duas considerações: difusividade aparente constante, que permitiu uma solução analítica, e difusividade aparente dependente da umidade, resolvido numericamente pelo método explícito de diferenças finitas, considerando a difusividade como uma função linear ou exponencial da umidade.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a influência do pré-tratamento osmótico, utilizando-se soluções ternárias (NaCl-água-sacarose) na cinética de secagem de filés de Tilápia (*Oreochromis niloticus*) e na taxa de secagem. Também foi estudada a influência de dois tempos de desidratação osmótica e duas temperaturas de secagem na eficiência dessa operação.

Outro objetivo foi determinar os coeficientes de difusão aparente de umidade para as diferentes condições de estudo.

3.2 ELEMENTOS DE TEORIA

Para sólidos não porosos, como é o caso do filé, a difusão líquida é o principal mecanismo de transporte de massa na secagem. Os conceitos em relação ao processo de secagem, da difusão da umidade e do encolhimento do produto são descritos brevemente a seguir.

3.2.1. Secagem

A operação de secagem refere-se à remoção de um líquido (em geral, a água), não obstante a remoção da água dos materiais úmidos possa ser feita por outros meios, como mecânico, tais como filtração e prensagem ou por osmose. O processo de secagem significa evaporação da umidade devido a processos simultâneos de transferência de calor e massa. Existem vários métodos que se diferenciam pela forma de aportar calor (condução, convecção e radiação) e pelos dispositivos utilizados (placas, cilindros, leito fluidizado, etc.). A escolha de um deles deve considerar a natureza do produto, seu estado e a qualidade do produto final. Segundo Vega-Mercado *et al.* (2001), a secagem de alimentos não é limitada à seleção do secador, os conceitos físico-químicos associados com secagem de alimentos necessitam ser entendidos com uma apropriada avaliação do fenômeno de transporte de água. Atividade de água, temperatura de transição vítrea, mecanismos e teorias de desidratação e mudanças químicas e físicas devem ser reconhecidos como elementos chave para qualquer operação de secagem de alimentos. A predominância do mecanismo de transferência de água depende principalmente da estrutura do material que está sendo seco. Para sólidos não porosos, com altos teores de umidade, a difusão líquida é o principal mecanismo, enquanto que para sólidos granulares ou porosos, o fluxo por capilaridade da água é o principal mecanismo. Para teores reduzidos de umidade, a difusão do vapor de água pode ser determinante no processo de secagem.

Dentro da operação da secagem é necessário ressaltar dois aspectos: as curvas de secagem e a natureza e higroscopicidade dos produtos.

3.2.1.1 Curvas de secagem

As curvas de secagem são representações gráficas das mudanças no conteúdo de água ($\text{kg H}_2\text{O}/\text{kg s.s.}$) com o tempo ($X=f(t)$), ou as mudanças da taxa de secagem ($\text{g H}_2\text{O}/\text{hm}^2$) com o tempo ($R=f(t)$), ou com a umidade média ($R=f(\bar{X})$). Dependendo do material e das condições de secagem, as curvas de secagem podem adotar diferentes formas. Quando plotadas, especialmente a variação da taxa de secagem com a umidade média, dois períodos de secagem são observados.

- Período de taxa constante
- Período de taxa decrescente

Durante o período de taxa constante, a taxa de secagem não varia com a umidade mas depende das condições do ar de secagem (temperatura, umidade e velocidade) e da geometria do material; é caracterizado por ter na superfície do material, uma temperatura perto da temperatura de bulbo úmido do ar e um valor de a_w de 1,0. Este período é considerado de relativa importância quando o potencial de secagem do ar é muito baixo ou a umidade do alimento é muito alta. A umidade de transição da taxa de secagem constante para a taxa de secagem decrescente é chamada de umidade crítica.

O período de taxa decrescente inicia-se quando a migração interna de umidade começa a controlar o processo, e pode ser constituído por duas etapas. A maior parte da secagem dos materiais biológicos acontece durante o período de taxa decrescente (Wang e Brennan, 1995) e usualmente é analisada como difusão (Uzman e Sahbaz, 2000); em alguns casos a umidade inicial pode ser menor que o valor crítico e a secagem acontecerá só no período de taxa decrescente.

3.2.1.2 Natureza e higroscopicidade dos produtos

Diferentemente de outras operações de transferência de massa, como por exemplo a extração por solvente, a secagem envolve vários fenômenos que são complicados pelo fato de que as condições físicas do material modificam-se com o tempo e com a umidade (Kechou, 1989). Do ponto de vista da tipologia, a classificação dos produtos a serem secos baseia-se

por um lado na estrutura (porosidade, rigidez) e de outra parte nas suas propriedades determinantes ao longo da secagem. Kechaou (1989) menciona três características para classificar um produto sólido ao longo da operação de secagem: estado da água (higroscópico, livre), o tipo de matriz (rígida ou deformável) e a textura (não poroso, poroso nanométrico, poroso).

As relações físicas e físico-químicas existentes entre a água e os outros constituintes determinam a higroscopicidade do produto, sendo esta muito marcada nos produtos alimentícios. Quando a pressão de vapor de água, em equilíbrio, do produto é muito próxima da pressão de saturação, o estado da água é chamado livre e o produto não higroscópico; quando esta pressão é estritamente inferior à pressão de saturação, a água é chamada de ligada e o produto de higroscópico. As isotermas de sorção traduzem esta higroscopicidade, representando a variação da atividade de água do produto (igual à umidade relativa de uma atmosfera em equilíbrio termodinâmico com o produto) com o teor de água ou umidade. O conhecimento das isotermas de sorção é indispensável para determinar a umidade final que atinge o produto em contato com ar a uma determinada umidade relativa. Desde um ponto de vista teórico, se é conhecida a umidade e a temperatura na superfície do produto, será possível, graças a estas curvas, conhecer o valor da pressão parcial de vapor de água na superfície e consequentemente calcular a taxa de secagem dentro do domínio higroscópico.

Neste estudo considera-se o filé como higroscópico, por ser previamente desidratado osmoticamente com soluções ternárias. Possuindo matriz deformável, este material sofre apreciável variação de volume durante a secagem devido à desnaturação e agregação das proteínas miofibrilares causadas pelas altas temperaturas e pela remoção da umidade.

3.2.2 Densidade e encolhimento

A densidade é uma propriedade do alimento que sofre mudanças quando este é submetido à secagem. Diferentes autores (Jason, 1958; Lozano *et al.*, 1983; Balaban e Pigott, 1988; Pinto e Tobinaga, 1992) têm estabelecido, para alimentos em geral e peixes, diversas relações entre a densidade e o seu conteúdo de água, assim como o volume específico e a umidade. Zogzas *et al.* (1994) correlacionaram um modelo paramétrico simples com as propriedades de encolhimento de alguns vegetais, concluindo que estas propriedades podem

ser preditas conhecendo-se quatro parâmetros (densidade de sólido seco, densidade da água, umidade e coeficiente de encolhimento). Em décadas passadas, alguns trabalhos indicaram que o encolhimento não afetava o comportamento na secagem (Jason, 1958); no entanto, Wang e Brennan (1995) encontraram que o encolhimento afetava a secagem de batata; uma predição mais razoável da umidade foi obtida quando o efeito do encolhimento foi considerado.

Para uma dada umidade, a densidade de um material é:

$$\rho(X) = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

onde m é a massa do material, $m = m_s (1 + X)$, m_s é a massa anidra do produto e X o teor de água em b.s.. Substituindo esta expressão na Eq. 3.1, obtém-se:

$$\rho(X) = (1 + X) \frac{m_s}{V} \quad (3.2)$$

Da equação 3.2, pode-se calcular o volume específico parcial:

$$\bar{V} = \frac{V}{m_s} = \frac{(1 + X)}{\rho(X)} \quad (3.3)$$

Considerando uma relação de tipo linear entre o volume específico e o teor de água (Kechaou, 1989), pode ser escrito:

$$\bar{V} = \bar{V}_2 + \bar{V}_1 X \quad (3.4)$$

onde \bar{V}_2 e \bar{V}_1 são os volumes específicos parciais do material seco e da água pura, respectivamente.

Reordenando a equação 3.4:

$$\bar{V} = \bar{V}_2 (1 + \varepsilon X) \quad (3.5)$$

Das Equações 3.3 e 3.5, a concentração volumétrica de um determinado produto em função do teor de água é dada por (Zozgas *et al.*, 1994):

$$\rho(X) = \rho_2^0 \frac{(1+X)}{1+\varepsilon(X)} \quad (3.6)$$

onde ρ_2^0 é a concentração volumétrica anidra do sólido.

Se R_v é o encolhimento de certo material, definido por $R_v = (V-V_s)/V_s$, onde V_s é o volume seco, a densidade do material, a partir da Equação 3.3, poderia ser escrito:

$$\rho(X) = \rho_2^0 \frac{(1+X)}{1+R_v} \quad (3.7)$$

Por comparação das equações 3.6 e 3.7, $R_v = \varepsilon(X) = (V-V_s)/V_s$, resulta:

$$V = V_s (1 + \varepsilon X).. \quad (3.8)$$

onde ε é chamado de coeficiente de encolhimento.

3.2.3 Coordenadas lagrangianas.

As equações que descrevem as grandezas e as propriedades geométricas de um corpo e as equações que descrevem um fenômeno físico podem ser muito simplificadas, se for escolhido um sistema de coordenadas adequado. Por exemplo, para descrever as propriedades físicas ou geométricas de um paralelepípedo, deve-se adotar um sistema de coordenadas cartesianas retangulares, cujos eixos tenham na origem as direções escolhidas adequadamente para poder aproveitar ao máximo as simetrias existentes. As soluções dos problemas de fronteiras móveis começam pela definição da referência e das coordenadas, e nos casos onde a deformação só implique na variação das dimensões do corpo, a solução considerada passa pela utilização de coordenadas lagrangianas (Kechaou, 1989; Viollaz e Suarez, 1985; Sobral, 1992; Perré e May, 2000).

As coordenadas lagrangianas (ξ), para os sistemas simples onde as equações de movimento não são necessárias para a solução dos problemas de difusão, são escritas como (Sobral, 1992):

$$d\xi = \frac{\rho_2}{\rho_2^0} \left(\frac{z}{\xi} \right)^i dz \quad (3.9)$$

onde ρ_2^0 é a concentração volumétrica anidra do sólido e ξ é considerada ao longo do caminho de difusão, medida da posição inicial da amostra, tal que um incremento de ξ inclui um igual incremento na quantidade de sólido seco, e como esta quantidade permanece constante durante a difusão da umidade, o domínio de integração é constante.

A Equação 3.9 é precisamente a relação entre as concentrações volumétricas que é responsável para a transformação de um sistema móvel [$\rho_2 = f(C)$] em um sistema fixo [$\rho_2^0 = \text{constante}$]. A Equação 3.9 é aplicável à difusão unidimensional em placa plana ($i = 0$), à difusão radial em um cilindro ($i = 1$) e em uma esfera ($i = 2$).

3.2.4. Difusão mássica.

Sabe-se da termodinâmica, que todos os sistemas procuram alcançar o equilíbrio e que o estado de equilíbrio caracteriza-se pela igualdade nos potenciais químicos. Assim um gradiente de potencial químico causa o movimento molecular desde valores altos até menores. Este é macroscopicamente observado na forma de um fluxo J:

$$J = -K \frac{\partial \mu}{\partial z} \quad (3.10)$$

onde K é o coeficiente global de transporte de massa. Sabe-se que o potencial químico está relacionado com o coeficiente de atividade e, quando o componente é água, com a atividade de água. Em outras palavras, também pode ser considerada como força impulsora a diferença de atividade de água, que por sua vez está relacionada à pressão de vapor, umidade e temperatura. Assim para uma dada temperatura, a Equação 3.10 pode ser escrita em termos de concentração ou umidade:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.11)$$

onde C é a concentração em kg/m^3 .

A Eq. 3.11 é a equação de Fick para difusão, estabelecendo que em condições de estado estacionário, a quantidade de água transportada por unidade de área (J) é proporcional ao gradiente de concentração. O coeficiente de proporcionalidade é chamado de coeficiente de difusão (m^2/s). Crank (1975) define a difusão mássica como um processo físico de natureza aleatória pelo qual as heterogeneidades de concentração tendem a se reduzir. Dentro de um sólido homogêneo, a difusividade mássica corresponde ao transporte de átomos e de moléculas no interior do sólido, ocupando a posição de equilíbrio estável. A velocidade de difusão cresce com o aumento da temperatura.

Para uma melhor análise, considerando pontos de referência e situações físicas, a Equação 3.11 pode também ser escrita em termos mássicos (Bird *et al.*, 1960):

$$\rho_1 \vec{v}_1 = \rho D_{12} \nabla \omega_1 + \omega_1 (\rho_1 \vec{v}_1 + \rho_2 \vec{v}_2) \quad (3.12)$$

onde ρ_1 e ρ_2 são, respectivamente, a concentração volumétrica do líquido e a do sólido e $\rho = \rho_1 + \rho_2$; ω_1 é a fração mássica da água e D_{12} é o coeficiente de difusão da água dentro da matriz.

2.5 Modelo matemático da transferência de massa em um meio deformável

Considerando que a migração da umidade dentro do sólido realiza-se por um mecanismo difusional isotérmico (Pinto, 1996; Teixeira e Tobinaga, 1998), ou seja, a difusão mássica da água é decisiva, das várias teorias existentes em relação à difusão isotérmica dentro de um material polimérico, o modelo estudado baseia-se na definição das transferências internas em coordenadas sólidas (Kechaou, 1989, Sobral, 1992), por levar em conta as características fortemente deformáveis do filé de Tilápia. Simal *et al.*, (1998), na secagem de brócoli, encontraram que a curva simulada foi mais próxima dos dados experimentais quando foi considerado o encolhimento. A complexidade necessária em um modelo, ou em outras palavras o nível de detalhamento depende do alvo a ser alcançado. Assim, o uso final do modelo estabelecerá o grau de complexidade (Simal *et al.*, 1994). Neste trabalho, o alvo a ser alcançado foi descrever, mediante um modelo matemático, o processo de secagem dos filés de Tilápia, considerando as evidentes mudanças que sofrem as propriedades como a massa específica (encolhimento) e a difusividade da umidade, com a diminuição do teor de água.

Realizando um balanço de massa, considerando uma fase formada de dois constituintes: água (1) e sólido (2), as equações de continuidade para cada um dos constituintes se escrevem:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \nabla (\rho_1 \bar{v}_1) = 0 \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \nabla (\rho_2 \bar{v}_2) = 0 \quad (3.14)$$

Escrevendo a Equação 3.13 em termos da velocidade do sólido (somando e subtraindo $\nabla (\rho_1 \bar{v}_2)$):

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \nabla (\rho_1 \bar{v}_2) = -\nabla (\rho_1 (\bar{v}_1 - \bar{v}_2)) \quad (3.15)$$

Por outro lado, o fluxo calculado a partir da lei de Fick (Eq.3.12) pode ser escrito também na forma:

$$\rho_1 (\bar{v}_1 - \bar{v}_2) = -\frac{\rho D_{12}}{1 - \omega_1} \nabla \omega_1 \quad (3.16)$$

não obstante, é apropriado trabalhar com frações mássicas, mas baseado na massa do sólido seco por que esta permanece constante ($X_1 = \rho_1/\rho_2$), onde X é a umidade, resultando:

$$\rho_1 (\bar{v}_1 - \bar{v}_2) = -\frac{\rho D_{12}}{1 + X_1} \nabla X_1 = \rho_2 D_{12} \nabla X_1 \quad (3.17)$$

Chamando o membro da esquerda da Eq. 3.15 como "A", em termos da umidade X ,

$$A = \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1 \bar{v}_2) = \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \nabla \cdot (X \rho_2 \bar{v}_2) \quad (3.18)$$

$$A = \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + X \nabla \cdot (\rho_1 \bar{v}_2) + \rho_2 \bar{v}_2 \cdot \nabla X \quad (3.19)$$

Substituindo a Eq. 3.13 na Eq.3.119, tem-se:

$$A = \frac{\partial \rho_1}{\partial t} - X \frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \rho_2 \bar{v}_2 \cdot \nabla X \quad (3.20)$$

substituindo ρ_1 por $\rho_2 X$, a equação 3.20 torna-se:

$$A = \frac{\partial X \rho_2}{\partial t} - X \frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \rho_2 \bar{v}_2 \cdot \nabla X \quad (3.21)$$

$$A = \rho_2 \frac{\partial X}{\partial t} + \rho_2 \bar{v}_2 \cdot \nabla X \quad (3.22)$$

finalmente,

$$A = \rho_2 \left[\frac{\partial X}{\partial t} + \bar{v}_2 \cdot \nabla X \right] \quad (3.23)$$

$$A = \rho_2 \frac{D^{(\bar{v}_2)} X}{Dt} \quad (3.24)$$

onde $\frac{D^{(\bar{v}_2)} X}{Dt}$ é a derivada material à velocidade do sólido \bar{v}_2 . Ela representa por definição a derivada temporal de X à velocidade \bar{v}_2 .

Em um espaço de referência, se Z é a distância entre um ponto dentro do sólido e a origem das coordenadas cartesianas, v_2 nesta referência é a variação temporal (dZ/dt). Se foram utilizadas as coordenadas lagrangianas, a distância a esse mesmo ponto será ξ dentro do material de referência, e como ξ é constante, $d\xi/dt$ é nulo. Assim se pode afirmar:

$$\left(\frac{DX}{Dt} \right)_z \equiv \left(\frac{\partial X}{\partial t} \right)_\xi \quad (3.25)$$

A equação de conservação para a umidade, considerando o sistema unidimensional, pode ser escrita então:

$$\rho_2 \left(\frac{\partial X}{\partial t} \right)_\xi = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\rho D_{12}}{1+X} \frac{\partial X}{\partial t} \right) \quad (3.26)$$

Transformando o membro direito da Equação 3.26 para efetuar as derivações espaciais relativas a ξ , tomando o caso particular correspondente a placa plana, com transferência de massa unidimensional em coordenadas cartesianas, onde $\xi = \int_0^z \frac{\rho_2}{\rho_2^0} dz$ e com $\left(\frac{\partial \xi}{\partial z}\right)_t = \frac{\rho_2}{\rho_2^0}$, resulta:

$$\rho_2 \left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_\xi = \frac{\rho_2}{\rho_2^0} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\rho D_{12}}{1+X} \frac{\rho_2}{\rho_2^0} \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_t \right) \right]_t \quad (3.27)$$

Sendo ρ_2^0 uma constante:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_\xi = \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\rho}{\rho_2^0} \left(\frac{D_{12}}{1+X} \frac{\rho_2}{\rho_2^0} \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_t \right) \right]_t \quad (3.28)$$

Substituindo a Eq. 3.6 na equação 3.28, temos:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_\xi = \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{D_{12}}{(1+\varepsilon X)^2} \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_t \right) \right]_t \quad (3.29)$$

que descreve a conservação da massa (umidade) em um sólido que se deforma (encolhe), durante o processo de secagem.

3.2.6. Coeficientes de difusão, definição e medida

O coeficiente de difusão de água é uma importante propriedade de transporte dos alimentos, usado no cálculo e modelagem de várias operações ou processamento de alimentos que envolvem movimento da umidade interna, como a desidratação, secagem, embalagem e armazenamento. Este é definido como a taxa de transferência de uma substância que se difunde através de um espaço com gradiente de concentração, por unidade de área (Crank, 1975). Crank (1975) descreve vários métodos experimentais para a medida deste coeficiente. Entre eles o método de fluxo em estado estacionário, através de membranas; um outro método não estacionário, mediante análise dos perfis de concentração e outros medidos por

comparação com as cinéticas de sorção e dessorção e a taxa de secagem. Este último método consiste em fazer coincidir os resultados de um modelo de secagem com os resultados experimentais de uma curva de secagem e ajustar o valor do coeficiente de difusão.

Uma das principais mudanças envolvidas na secagem de materiais biológicos é o encolhimento. Este fenômeno deve ser incluído nos modelos com a finalidade de melhorar a representação física do processo e melhorar a validade dos parâmetros como o coeficiente de difusão efetivo (Queiroz e Nebra, 1996). Simal *et al.* (1998) propuseram a determinação do coeficiente de difusão de umidade mediante uma relação entre este, a temperatura da amostra e a umidade local. Os coeficientes de difusão obtidos variaram com a posição e com o tempo de secagem.

Na literatura existem muitos trabalhos que reportam valores de coeficientes de difusão de inúmeros produtos, determinados por diferentes métodos e considerações. Zogzas *et al.* (1994) apresentaram uma revisão de coeficientes de difusão experimentais em materiais alimentícios bastante ampla, onde estes foram classificados por produtos, indicando a temperatura e a faixa de umidade. Além disso, esses autores publicaram os modelos empregados na determinação. Cabe indicar que ditos autores reportaram só dois trabalhos referidos a peixes.

3.3. MATERIAL E MÉTODOS

3.3.1 Matéria prima.

Foram utilizados filés de Tilápia (*Oreochromis niloticus*), com a seguinte composição centesimal: umidade, 81 - 82,6 %; proteína, 16,1 - 17,1 %; lipídios, 0,50 - 0,77 % e cinzas, 0,74 - 0,98 %, desidratados osmoticamente em soluções binárias e ternárias, durante 5 e 10 horas, como detalhado na Tabela 3.1. Os peixes foram adquiridos no mercado local, tomando-se cuidado para que fossem frescos (até 24 horas após a captura e mantidos em gelo).

Tabela 3.1. Massa dos solutos por massa de água nas soluções desidratantes.

NaCl (g)	sacarose (g)	água (g)
25,00	00,00	100
25,00	25,00	100
25,00	66,67	100
25,00	100,0	100
35,14	00,00	100
35,14	25,00	100
35,14	66,67	100
35,14	100,0	100

3.3.2 Equipamento

O equipamento para a secagem foi constituído por um (a) compartimento de secagem, um (b) sistema de ventilação com escoamento do ar forçado por um ventilador axial acionado por um motor de 7.0 CV, 220V, trifásico, 3440 rpm. Este sistema fornece uma vazão de ar cuja velocidade na seção da secagem é de 1,5 m/s, medida através de um anemômetro digital; valor suficiente para considerar desprezível a resistência externa à transferência de massa (Pinto, 1996); o (c) sistema de aquecimento que é constituído por 3 resistências

elétricas de 2000W acoplado a um controlador de temperatura, o qual estava conectado a um termopar, localizado no compartimento de secagem. Para as medidas das temperaturas, foram colocados termopares cobre-constantan no interior do secador, um na entrada e um na saída. A temperatura de bulbo úmido, no secador, foi determinada com um termômetro de mercúrio coberto por uma gaze umedecida, através de um orifício.

3.3.3 Procedimento experimental

Foram empregados no processo de secagem, filés de Tilápia desidratados osmoticamente, em dois diferentes tempos de processo: 5 e 10 horas. Os tempos de processo dos filés na D.O. para posterior submissão à secagem foram escolhidos pelas seguintes razões: o de 5 horas, porque os filés osmoticamente desidratados, nas várias concentrações de soluções ternárias estudadas, apresentavam umidades finais próximas e o de 10 horas, porque os valores de umidade dos filés osmoticamente desidratados tendiam a se estabilizar, como pode ser observado na Figura 2.3. Esses filés foram escorridos e secos superficialmente com papel absorvente, colocados num recipiente hermético e guardados numa geladeira a 4 °C durante 12 horas, com a finalidade de que a umidade no filé fosse uniformizada. Transcorrido o tempo, os filés tiveram as suas dimensões (área e espessura) medidas. Amostras para a caracterização inicial destes também foram retiradas. Foram determinados a umidade, a atividade de água, conteúdos de solutos e densidade.

Uma vez acondicionados, os filés foram pesados e suspensos numa bandeja, de tal forma que o ar escoasse paralelamente à sua superfície. A secagem foi conduzida a três temperaturas, 50, 55 e 60°C.

O encolhimento do filé foi acompanhado pelas medidas das espessuras inicial e final, com a utilização de um paquímetro.

3.3.4 Tratamento matemático.

A cinética de secagem foi determinada através das medições da massa (utilizando uma balança eletrônica de precisão marca Marte AM 5500), realizadas a intervalos de tempo crescentes, até um tempo total de 32 horas e com a Equação 3.30 determinou-se a umidade

média a cada tempo.

$$\bar{X}_t = X_0 - [(m_t - m_0) / \omega_2 * m_0] \quad (3.30)$$

onde X_0 é a umidade inicial em b.s., m_0 e m_t são as massas inicial e no tempo t , respectivamente e ω_2 é a fração mássica do sólido seco inicial, b.u.

Para a construção da curva de taxa de secagem como função da umidade média ($R=f(X)$), os valores de R foram obtidos utilizando a seguinte expressão:

$$R = \frac{S}{A} \frac{dX}{dt} \quad (3.31)$$

onde S é a massa de sólido seco em kg; A , área de transferência de massa, em m^2 ; X , umidade em b.s. (kg/kg) e t , tempo em horas. Os termos dX/dt foram obtidos pela derivação da curva $X=f(t)$, utilizando o programa Origin 3.5.

Não existindo taxa constante, o período de taxa decrescente foi tratado através de duas considerações: difusividade constante e difusividade dependente da umidade.

3.3.4.1. Período de taxa decrescente com a difusividade constante

A determinação do coeficiente de difusão de umidade foi realizada pelo ajuste aos dados experimentais da solução analítica da Equação 3.32 (forma adimensionalizada da Equação 3.29). Foi considerado o fenômeno de encolhimento que sofre o filé de Tilápia durante a secagem. Além disso foram feitas as seguintes considerações:

- geometria de placa plana;
- processo de secagem isotérmico*
- transferência unidimensional;
- encolhimento unidimensional

- sem resistência externa (equilíbrio na superfície)

*considera-se deste modo, quando o produto do numero de Biot e o número de Lewis é menor que 100 (Rovedo *et al.*, 1998).

$$\left(\frac{\partial X^*}{\partial t} \right)_{\xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{D_{\text{eff}}(X^*)}{(1 + \varepsilon X^*)^2} \left(\frac{\partial X^*}{\partial \xi} \right)_t \right) \quad (3.32)$$

Com as seguintes condições:

$$\text{Inicial} \quad : \quad t = 0; \quad 0 < \xi < L_s \quad X^* = 1$$

$$\text{Contorno} \quad : \quad \xi = 0; \quad t > 0 \quad \left(\frac{\partial X^*}{\partial \xi} \right) = 0$$

$$\xi = L_s; \quad t > 0 \quad \left(\frac{\partial X^*}{\partial t} \right) = 0$$

$$\text{onde } X^* \quad \text{é} \quad \left(\frac{X_t - X_{\infty}}{X_o - X_{\infty}} \right)$$

Sendo a solução analítica para umidade média (Crank, 1975):

$$\left(\frac{X_t - X_{\infty}}{X_o - X_{\infty}} \right) = \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{8}{(2n+1)^2} e^{\left(\frac{-D_{ap}(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L_s} \right)} \quad (3.33)$$

3.3.4.2. Período de taxa decrescente com difusividade dependente da umidade

Considerando que a difusividade aparente da umidade varia com o teor de água no filé (Del Valle e Nickerson, 1968; Balaban e Piggot, 1988; Pinto, 1996) e assumindo esta como função linear ou exponencial da umidade como mostra a Equação 3.34:

$$D_{ap}(X) = D_{apol} + k_1 X \quad \text{e} \quad D_{ap}(X) = D_{apoe} \exp(k_{1e} X) \quad (3.34)$$

(a) (b)

onde D_{apol} , k_1 , D_{apoe} e k_{1e} são os parâmetros a se determinar.

A Equação 3.29 adimensionalizada se apresenta a seguir:

$$\frac{\partial X^*}{\partial t/L_s^2} = \frac{\partial}{\partial \xi^*} \left(\frac{D_{ap}}{(1 + \varepsilon X)^2} \left(\frac{\partial X^*}{\partial \xi^*} \right)_t \right) \quad (3.35)$$

$$\text{onde } X^* = \left(\frac{X_t - X_\infty}{X_o - X_\infty} \right)$$

$$\xi^* = (\xi/L_s)$$

Derivando a Equação 3.35:

$$\frac{\partial X^*}{\partial t/L_s^2} = \left[\frac{(1 + \varepsilon X^*)^2 \frac{\partial(D_{ap}(X^*))}{\partial \xi^*} - D_{ap}(X^*) \frac{\partial(1 + \varepsilon X^*)^2}{\partial \xi^*}}{(1 + \varepsilon X^*)^4} \right] \frac{\partial X^*}{\partial \xi^*} + \frac{D_{ap}(X^*)}{(1 + \varepsilon X^*)^2} \frac{\partial^2 X^*}{\partial \xi^{*2}} \quad (3.36)$$

Para função exponencial: substituindo a Equação 3.34 (b) na Equação 3.36 e resolvendo:

$$\frac{\partial X^*}{\partial t/L_s^2} = \frac{[D_{apoe} k_{1e} \exp(k_{1e} X^*) (1 + \varepsilon X^*) - 2 \varepsilon (D_{apoe} \exp(k_{1e} X^*))]}{(1 + \varepsilon X^*)^3} \left(\frac{\partial X^*}{\partial \xi^*} \right)^2 + \frac{D_{apoe} k_{1e} \exp(k_{1e} X^*)}{(1 + \varepsilon X^*)^2} \frac{\partial^2 X^*}{\partial \xi^{*2}} \quad (3.37)$$

Discretizando por diferenças finitas, sendo N o número de intervalos $\Delta \xi^*$:

$$0 \leq i \leq N$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial X^*}{\partial t/L_s^2} = & \frac{[D_{\text{apoe}} k_{1e} \exp(k_{1e} X^*) (1 + \varepsilon X^*) - 2\varepsilon (D_{\text{apoe}} \exp(k_{1e} X^*))]}{(1 + \varepsilon X^*)^3} \left(\frac{X_{i+1}^* - X_{i-1}^*}{2\Delta\xi^*} \right)^2 \\ & + \frac{D_{\text{apoe}} k_{1e} \exp(k_{1e} X^*)}{(1 + \varepsilon X^*)^2} \left[\frac{X_{i+1}^* - 2X_i^* + X_{i-1}^*}{(\Delta\xi^*)^2} \right] \end{aligned} \quad (3.38)$$

A Equação 3.38 foi solucionada com as seguintes condições de contorno:

Condição de contorno (1):

$$P/ i=1 \Rightarrow \xi^* = 0 \rightarrow \frac{\partial X^*}{\partial \xi^*} = 0 \rightarrow \left[\frac{X_2 - X_0}{2\Delta\xi^*} \right] = 0 \Leftrightarrow X_2 = X_0$$

$$\frac{dX_1^*}{dt/L_s^2} = \frac{2 D_{\text{apoe}} \exp(k_{1e} X_1^*)}{(1 + \varepsilon X_1^*)^2 (\Delta\xi^*)^2} [X_2^* - X_1^*] \quad (3.39)$$

P/ $2 \leq i \leq N - 1$:

$$\frac{dX_i^*}{dt/L_s^2} = \frac{1}{(1 + \varepsilon X_i^*)^2 (\Delta\xi^*)^2} \left\{ \begin{aligned} & \left[\frac{D_{\text{apoe}} k_{1e} \exp(k_{1e} X_i^*) (1 + \varepsilon X_i^*) - 2\varepsilon (D_{\text{apoe}} \exp(k_{1e} X_i^*))}{4(1 + \varepsilon X_i^*)} \right] X \\ & (X_{i+1}^{*2} - 2X_{i+1}^* X_{i-1}^* + X_{i-1}^{*2}) + \\ & (D_{\text{apo}} \exp(k_1 X_1^*) (X_{i+1}^* - 2X_i^* + X_{i-1}^*)) \end{aligned} \right\} \quad (3.40)$$

Condição de contorno (2):

$$P/ \quad i = N \Rightarrow \xi^* = 1 \rightarrow X_{i=N}^* = 0$$

$$\frac{dX_N^*}{dt} = 0 \quad (3.41)$$

De forma similar (derivando e discretizando), quando se considera a difusividade aparente dá água como função linear da umidade, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{dX_i^*}{dt} = & \frac{[k_1(1 + \varepsilon X_i^*) - 2\varepsilon(D_{\text{apol}} + k_1 X_i^*)]}{(1 + \varepsilon X_i^*)^3} \left(\frac{X_{i+1}^* - X_{i-1}^*}{2\Delta\xi^*} \right)^2 + \\ & \frac{D_{\text{apol}} + k_1 X_i^*}{(1 + \varepsilon X_i^*)^2} \left[\frac{X_{i+1}^* - 2X_i^* + X_{i-1}^*}{(\Delta\xi^*)^2} \right] \end{aligned} \quad (3.42)$$

A substituição da Equação 3.34 (a) na Equação 3.35 e discretização da equação 3.37, que leva à Equação 3.42, considerando a difusividade como função linear do conteúdo de água no filé, encontra-se no Anexo 1. As condições de contorno que permitem a solução da Equação 3.42, encontram-se também no mencionado Anexo.

Um programa computacional em FORTRAN para solução numérica foi desenvolvido (Anexo 2), que constava de três partes. A primeira parte solucionou a equação diferencial parcial pelo método explícito de diferenças finitas, gerando o perfil de umidades; a segunda parte, integrou os valores dos perfis, determinando os valores médios para cada tempo. Finalmente essas médias foram comparadas com os valores experimentais, a partir dos quais se obtiveram os valores dos parâmetros (D_{ap} e k_1) das Equações 3.34 (a) e (b).

3.3.5. Planejamento experimental

Para analisar o efeito das soluções osmóticas na secagem foi utilizado um planejamento fatorial completo 2x4 (dois fatores e dois e quatro níveis de NaCl e sacarose, respectivamente), obtendo-se modelos estatísticos de segunda ordem, conforme a seguinte

equação:

$$Z = \theta + \theta_1 C_1 + \theta_2 C_2 + \theta_3 C_1^2 + \theta_4 C_2^2 + \theta_5 C_1 C_2 \quad (3.43)$$

onde Z são as respostas (umidade, taxa de secagem e difusividade efetiva); C_1 e C_2 são as concentrações de NaCl e sacarose na solução osmótica, respectivamente.

Os níveis das variáveis estudadas (por 100 ml de água) foram apresentadas na Tabela 3.1.

Este mesmo planejamento foi utilizado para os dois tempos de desidratação osmótica (5 e 10 horas) e para as três temperaturas (50, 55 e 60°C) de secagem.

3.3.6 Caracterização do material

Os procedimentos de análises para a caracterização do filé desidratado osmoticamente (umidade, a_w , conteúdo de NaCl e sacarose, densidade), submetido à secagem, foram descritos no capítulo anterior.

3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1. Caracterização dos filés de tilápia desidratados osmoticamente

Os filés de tilápia desidratados osmoticamente por 5 e 10 horas em soluções osmóticas com diferentes concentrações dos solutos, analisados antes do início da secagem quanto ao seu conteúdo de água, cloreto de sódio e sacarose, bem como o valor de a_w , apresentaram os resultados mostrados nas Tabelas 3.2 e 3.3, onde se observa que a umidade do filé foi menor quando a concentração da sacarose na solução osmótica aumentou, resultados estes concordantes com o já assinalado no capítulo anterior. No entanto, nota-se um ligeiro incremento da atividade de água com o aumento da concentração do açúcar na solução, embora também o conteúdo de cloreto de sódio tenha diminuído, o que justifica este incremento. Observa-se, também um lógico decréscimo da umidade e da atividade de água quando o tempo de desidratação osmótica variou de 5 para 10 horas.

Nas mesmas tabelas são apresentados os conteúdos de cloreto de sódio e de sacarose no início da secagem. Observa-se que o teor de cloreto de sódio é menor quando aumenta a concentração de sacarose na solução, mas estes valores são maiores, como esperado, a maiores tempos de D.O. O teor de sacarose aumenta com o aumento de sacarose na solução e diminui com o incremento de sal na solução osmótica, quando desidratado osmoticamente por 5 horas; porém aumenta ligeiramente quando o tempo de desidratação osmótica foi de 10 horas.

Tabela 3.2 Caracterização dos filés de tilápia desidratados osmoticamente por 5 horas, valores médios.

g NaCl/g sac. Em 100 ml água	umidade (g/g s.s.)	a_w	NaCl (g/100g s.u.)	Sacarose (g/100g s.u.)
25 / 0	2,300	0,8945	11,01	--
25 / 25	1,902	0,9095	8,80	5,82
25 / 66,67	1,496	0,9185	7,36	9,42
25 / 100	1,519	0,9225	5,21	11,20
35,14 / 0	2,039	0,8525	15,00	--
35,14 / 25	1,564	0,858	10,35	5,12
35,14 / 66,67	1,364	0,886	7,84	8,31
35,14 / 100	1,318	0,9005	6,05	9,42

Tabela 3.3 Caracterização dos filés de tilápia desidratados osmoticamente por 10 horas, valores médios.

G NaCl/g sac. Em 100 ml água	umidade (g/g s.s.)	a_w	NaCl (g/100g s.u.)	Sacarose (g/100g s.u.)
25 / 0	2,219	0,878	12,44	--
25 / 25	1,566	0,886	9,99	7,85
25 / 66,67	1,123	0,9025	9,09	9,9
25 / 100	1,07	0,893	6,53	11,16
35,14 / 0	1,703	0,823	17,09	--
35,14 / 25	1,302	0,827	11,73	6,06
35,14 / 66,67	1,079	0,873	9,33	10,85
35,14 / 100	1,059	0,900	7,30	12,11

3.4.2. Cinética de secagem.

A cinética da umidade (kg/kg s.s.) na secagem, para todas as concentrações das soluções e tempos de D.O. e para as três temperaturas de secagem, pode ser observada nas Figuras 3.1–3.6. Nota-se, como esperado, que a umidade decresceu com o tempo, em todos os casos, porém a descida é mais abrupta, para o mesmo tempo de D.O., a uma temperatura de secagem de 60 °C. Todas as curvas indicam que à medida que se incrementou a quantidade de sacarose na solução, menores tempos foram requeridos para alcançar uma determinada umidade no filé. Por exemplo, na Figura 3.1 observa-se que quando foi utilizada a solução com 100g de sacarose por 100 g de água, o tempo necessário para chegar a 0,5kg de água por kg sólido seco foi de, aproximadamente 5 horas, sendo o tempo menor quando o tempo de D.O. foi de 10 horas; já para soluções sem açúcar, o tempo requerido foi entre 15 e 21 horas, aproximadamente. Para temperaturas iguais de secagem, o tempo para alcançar o mesmo valor de umidade foi menor quando se desidrata osmoticamente por 10 horas; isto por que a umidade inicial foi menor, o que explica tempos menores para atingir a uma determinada umidade final.

Esta última observação está muito relacionada com o descrito por Nketsia-Tabiri e Sefa-Dedeh (1995), que relataram comportamento similar, encontrando que o tempo de salga foi a variável mais importante no processo de secagem, influenciando a umidade final do

pescado salgado-seco.

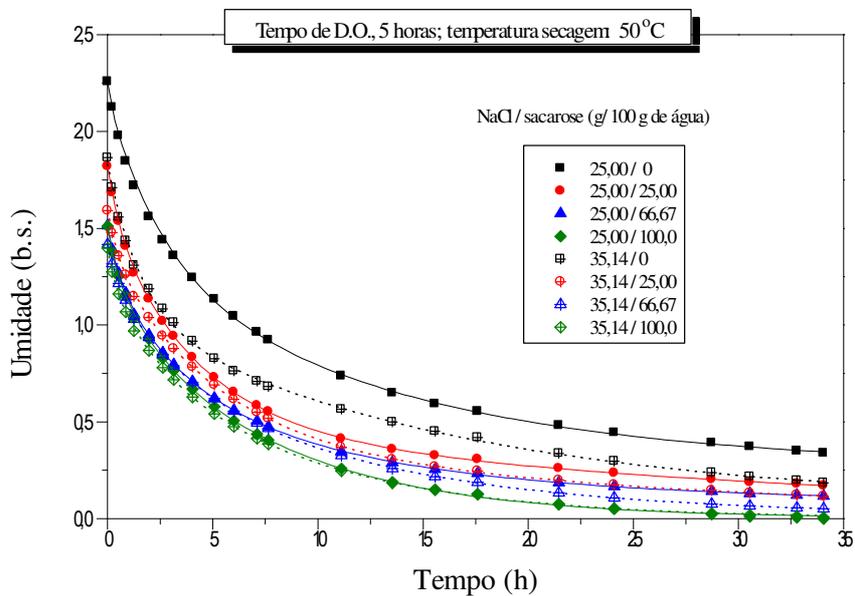


Figura 3.1. Umidade (b.s.) no filé de tilápia em função do tempo. Tempo de D.O., 5 horas; temperatura de secagem, 50°C.

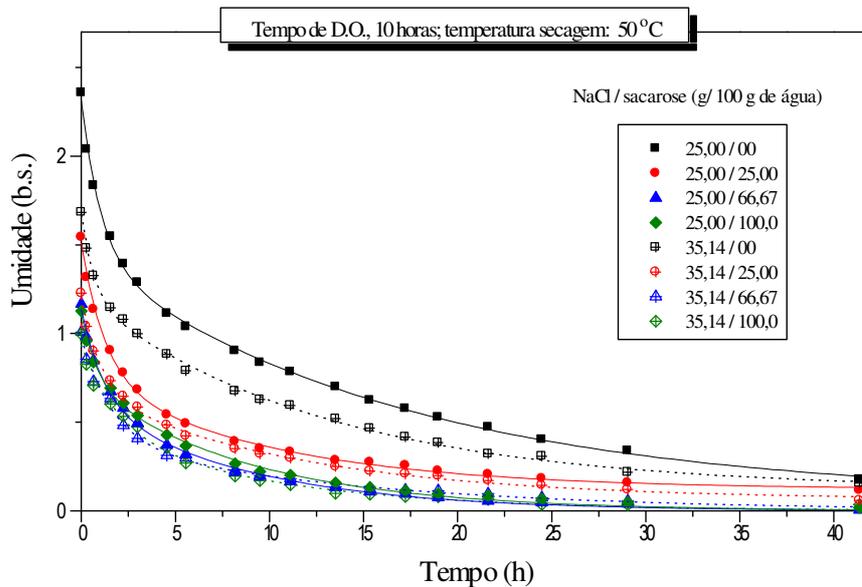


Figura 3.2. Umidade (b.s.) no filé de tilápia em função do tempo. Tempo de D.O., 10 horas; temperatura de secagem, 50°C.

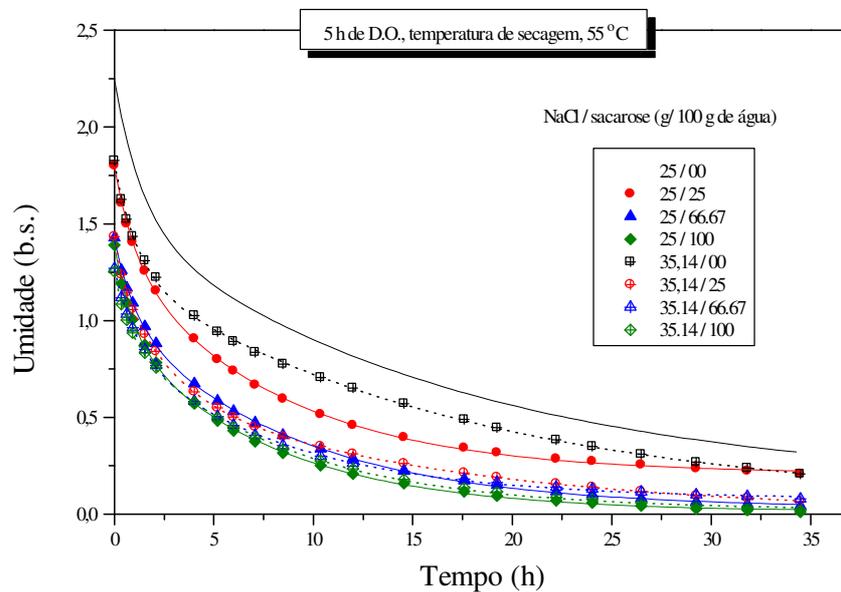


Figura 3.3. Umidade (b.s.) no filé de tilápia em função do tempo. Tempo de D.O., 5 horas; temperatura de secagem, 55°C.

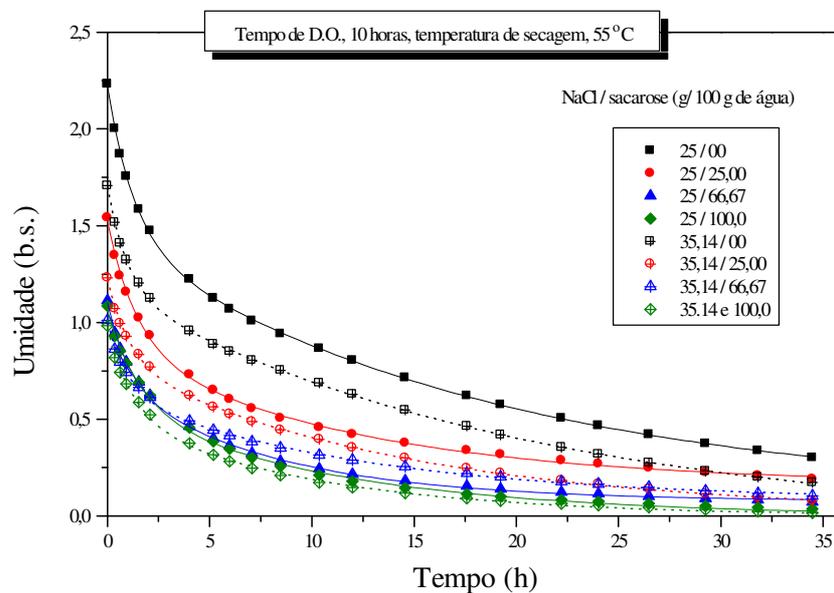


Figura 3.4. Umidade (b.s.) no filé de tilápia em função do tempo. Tempo de D.O., 10 horas; temperatura de secagem, 55°C .

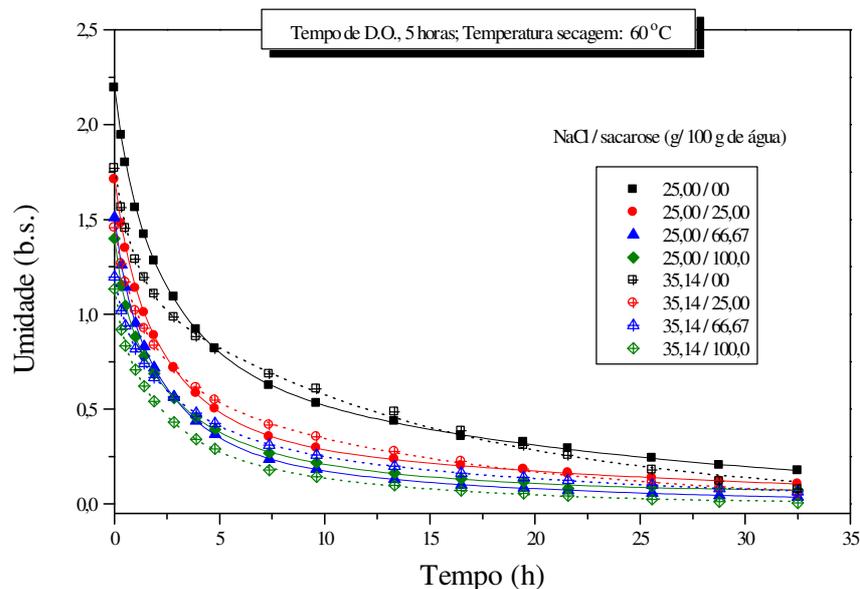


Figura 3.5. Umidade (b.s.) no filé de tilápia em função do tempo. Tempo de D.O., 5 horas; temperatura de secagem, 60°C

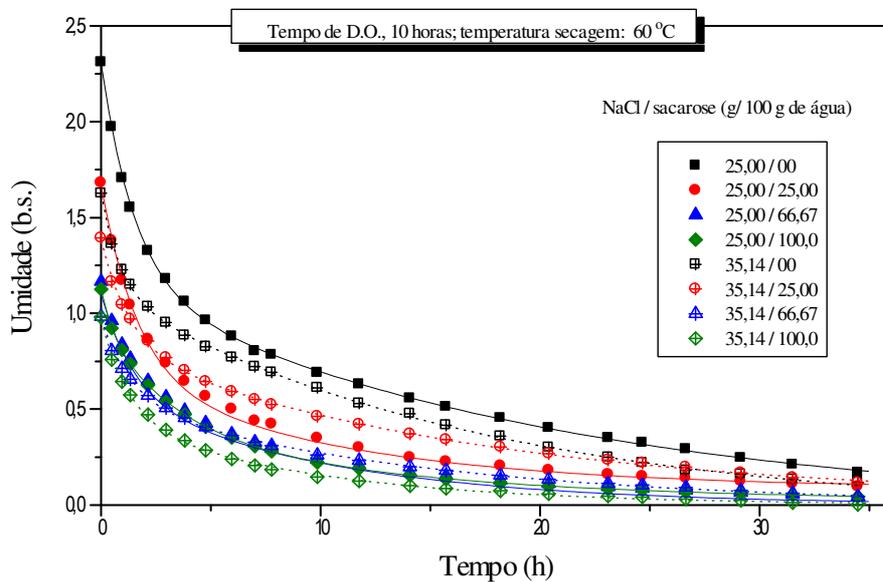


Figura 3.6. Umidade (b.s.) no filé de tilápia em função do tempo. Tempo de D.O., 10 horas; temperatura de secagem, 60°C.

A influência da concentração dos solutos na solução osmótica (pré-tratamento) sobre a

umidade, b.s., pode ser observada nas Figuras 3.7 e 3.8, onde são apresentados gráficos tridimensionais da umidade como função da concentração do cloreto de sódio e sacarose na solução. Essas superfícies de resposta foram construídas para os dois tempos de D.O e as três temperaturas de secagem, e todas com os dados de umidade após 10 horas de secagem. Escolheu-se esse tempo por considerar que a tendência da umidade nos filés, nessa hora, em todos os casos, era de se estabilizar. Observa-se que a umidade no filé é fortemente influenciada pela presença do açúcar na solução osmótica (o que indiretamente implica um menor conteúdo de NaCl no músculo); a umidade no filé foi menor à medida que o conteúdo de açúcar na solução foi maior, notando-se porém, valores mínimos desta para uma concentração de sacarose, na solução, de 66,67g em 100 de água. Esta informação é importante para a definição de futuros projetos, podendo ser estabelecida, portanto, a concentração máxima a ser utilizada. Infelizmente, este comportamento não pode ser comparado com outros produtos protéicos por não se ter encontrado referências na literatura.

Por outro lado, as menores umidades encontradas nos filés que foram submetidos à D.O. em soluções contendo sacarose, justificam-se pelo fato de que o processo de secagem inicia-se a menores umidades (Tabelas 3.2-3.3). Além disso observa-se que a baixas (ou nenhuma) concentrações de açúcar, o NaCl tem ligeira influência na umidade final alcançada, notando-se que para as menores temperaturas (50 e 55°C), para os dois tempos de D.O., a umidade no filé decresce com o aumento da concentração de NaCl na solução osmótica. Um comportamento diferente observa-se à temperatura de secagem de 60 °C, nos filés submetidos à D.O. durante 10 horas, onde a umidade não é influenciada pelo conteúdo de cloreto de sódio na solução. A influência do cloreto de sódio nas umidades obtidas na secagem é similar à encontrada por Nketsia-Tabiri e Sefa-Dedeh (1995).

A influência do cloreto de sódio na redução da umidade na secagem tem sido atribuída aos efeitos desnaturantes do sal nas proteínas do pescado (Shenouda, 1980). A desnaturação das proteínas poderia facilitar a difusão da água no filé, mas por outro lado, nas maiores concentrações e temperaturas de secagem altas (ex. 60°C) poderia favorecer uma maior interação entre o tecido e o sal, o que provocaria, como consequência, uma maior umidade final pela natural hidrofiliabilidade do sal (Nketsia-Tabiri e Sefa-Dedeh, 1995); estes autores

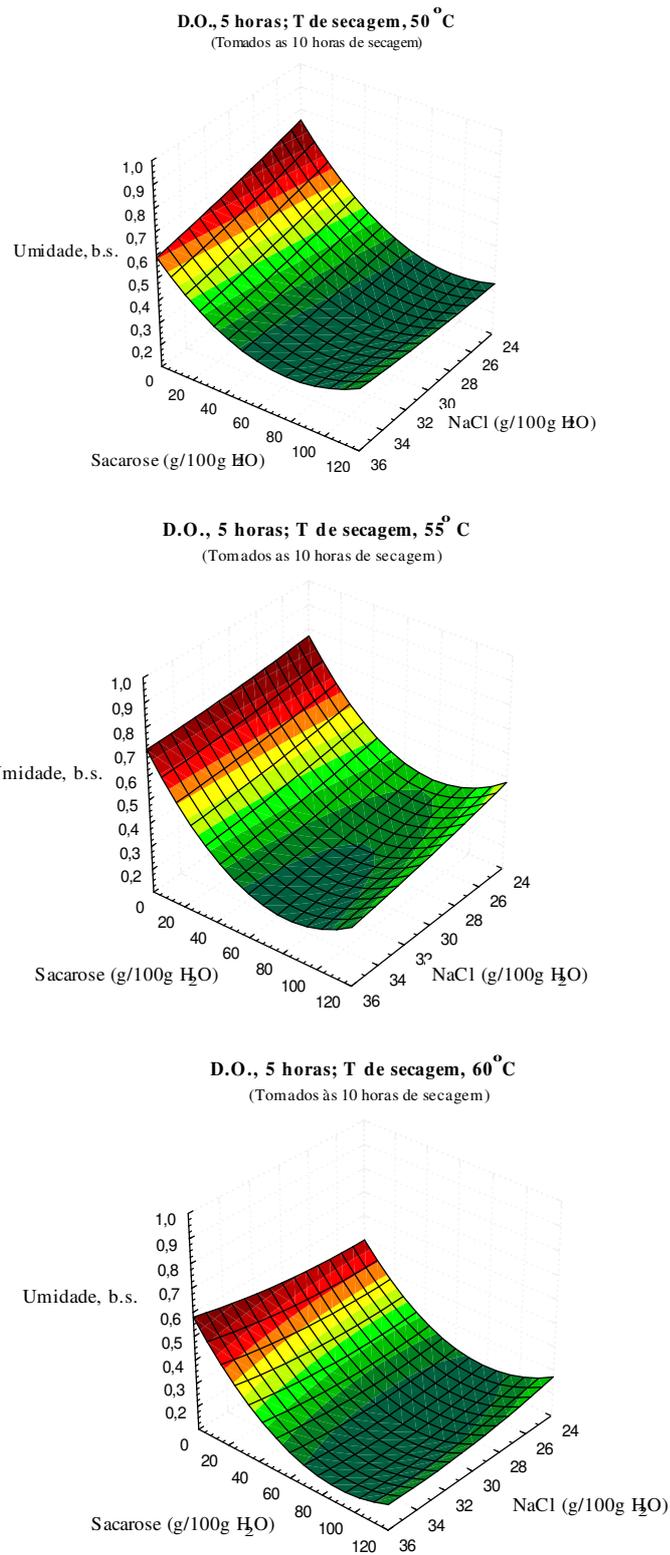


Figura 3.7. Influência dos solutos presentes na solução osmótica na umidade (b.s.) do filé de tilápia. Dados tomados às 10 horas de secagem.

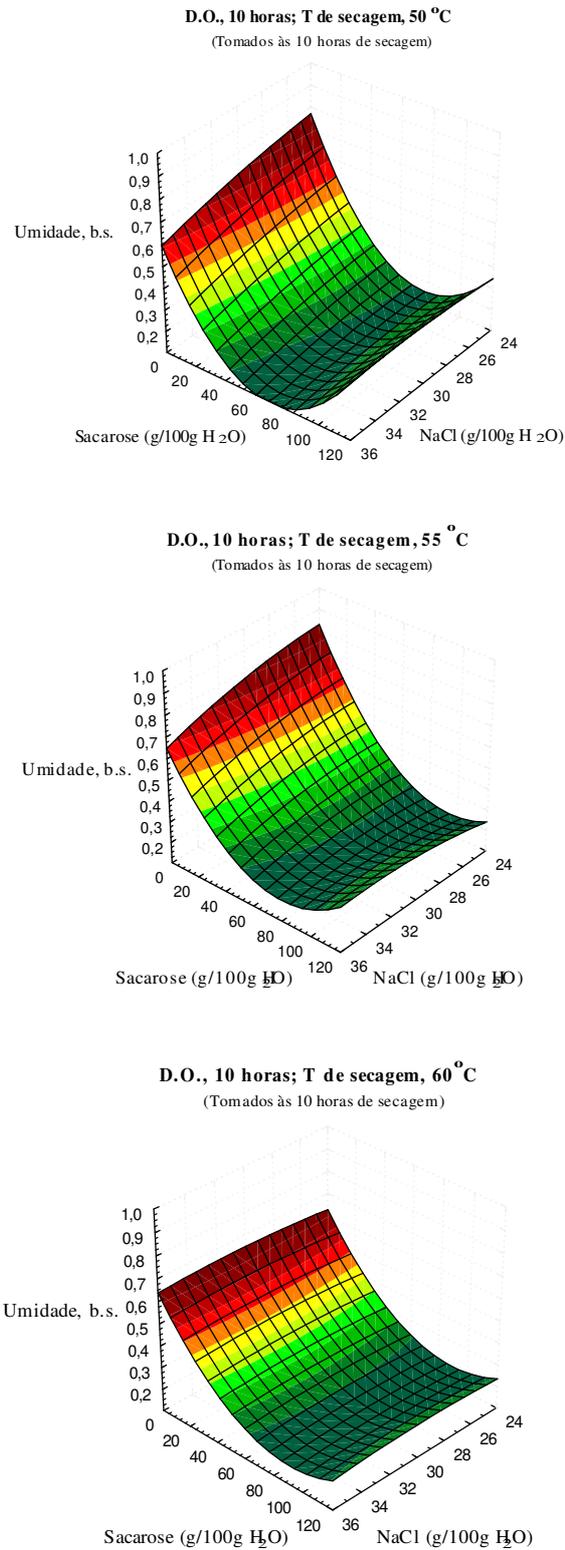


Figura 3.8. Influência dos solutos presentes na solução osmótica na umidade (b.s.) do filé de tilápia. Dados tomados às 10 horas de secagem.

também reportaram a existência de tempos de salga críticos (tempos a partir do qual a umidade, na secagem de pescado, tende a aumentar com o tempo de salga), que decresceram com o aumento da temperatura. Neste trabalho pode se falar de um comportamento similar, porém há necessidade de experimentos em outros tempos para afirmações mais conclusivas. Dado que as umidades iniciais nos filés utilizados neste estudo foram diferentes por que diferentes foram as condições do pré-tratamento, para observar a influência das condições de secagem, de forma independente da umidade inicial, foram graficadas a umidade

adimensional ($\frac{X_t - X_\infty}{X_0 - X_\infty}$) vs. tempo, para dois tempos de D.O. e três temperaturas, gráficos

apresentados nas figuras 3.9-3.14. Observa-se que, em todos os casos, para reduzir uma determinada percentagem de umidade, maiores tempos são requeridos para os filés pré-processados em soluções binárias de NaCl; além disso, observam-se menores tempos para os files pré-processados em soluções contendo açúcar. Isto acontece, possivelmente, por que se produz uma interação do sal com a proteína, formando uma crosta durante a secagem (Jason, 1965), que influencia a perda de umidade, considerando ademais que o conteúdo de sal no filé é menor, quando maiores quantidades de açúcar são adicionadas à solução de pré-tratamento.

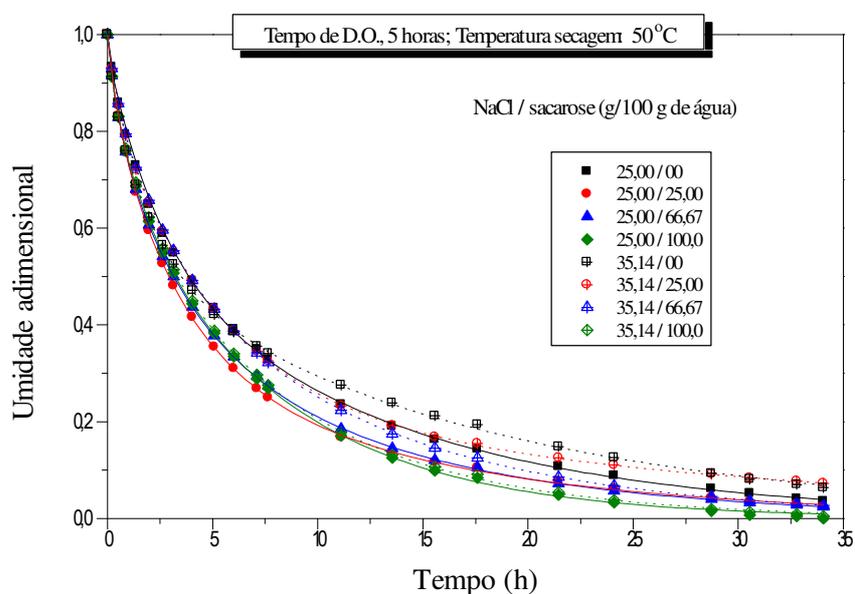


Figura 3.9. Umidade adimensional em função do tempo. Tempo de D.O., 5 horas; temperatura de secagem, 50°C.

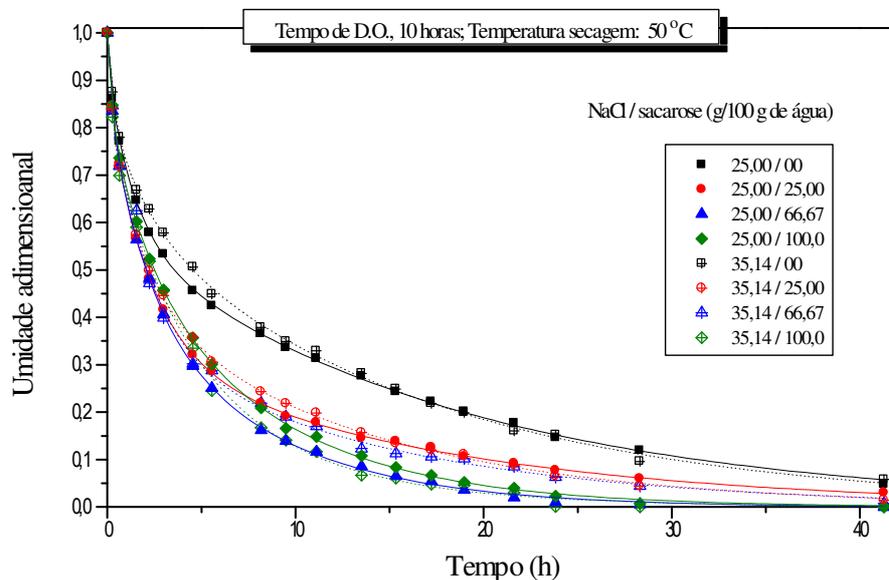


Figura 3.10. Umidade adimensional em função do tempo. Tempo de D.O., 10 horas; temperatura de secagem, 50°C.

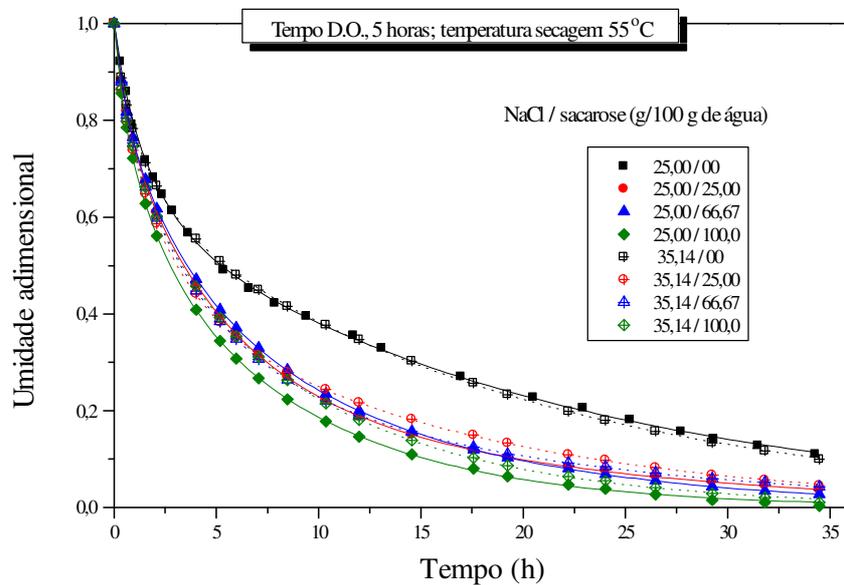


Figura 3.11. Umidade adimensional em função do tempo. Tempo de D.O., 5 horas; temperatura de secagem, 55°C.

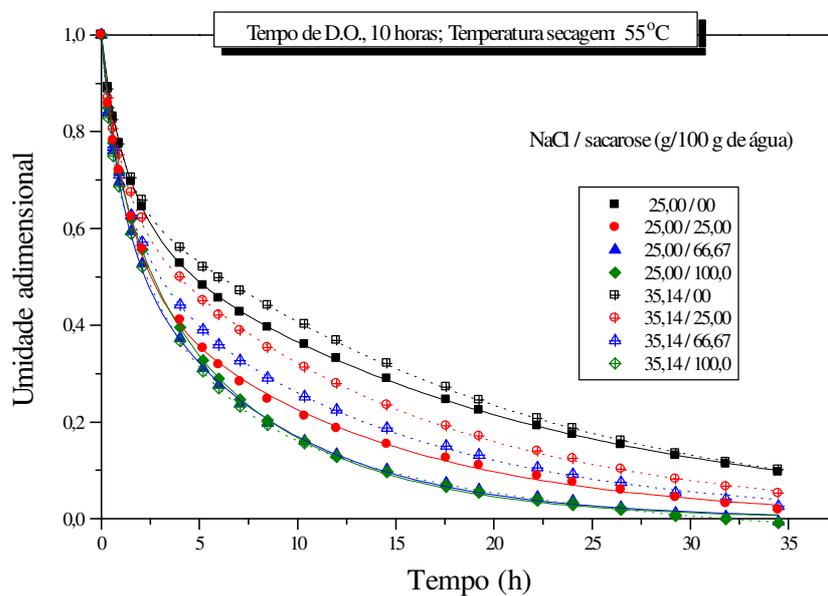


Figura 3.12. Umidade adimensional em função do tempo. Tempo de D.O., 10 horas; temperatura de secagem, 55°C.

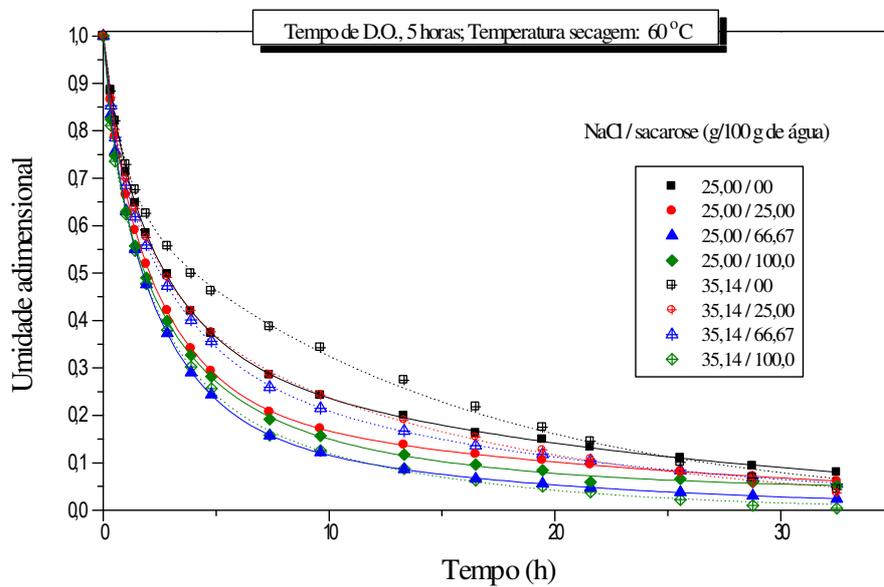


Figura 3.13. Umidade adimensional em função do tempo. Tempo de D.O., 5 horas; temperatura de secagem, 60°C.

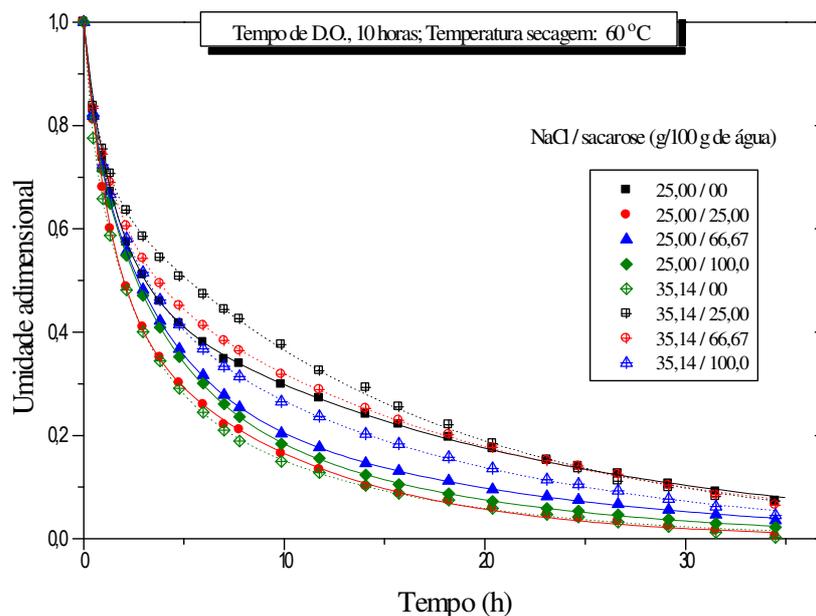


Figura 3.14. Umidade adimensional em função do tempo. Tempo de D.O., 10 horas; temperatura de secagem, 60°C

3.4.3 Taxa de secagem

Baixas velocidades do ar diminuem a taxa de evaporação superficial, ocasionando que na secagem se apresente o período de taxa constante; altas velocidades do ar, pelo contrário, fazem com que aumente a taxa de evaporação superficial, o que traz como consequência que a secagem aconteça na taxa de período decrescente. No presente estudo, a velocidade do ar e os menores conteúdos de água no filé de peixe previamente desidratado em soluções de cloreto de sódio, com ou sem sacarose, deram como resultado a inexistência do período de taxa constante. Assim, então, a secagem deste material aconteceu só no período de taxa decrescente, sendo controlada pela taxa de difusão interna do líquido até a superfície, onde acontece a evaporação.

O período de taxa decrescente foi analisado através das curvas de taxas de secagem em função da umidade (b.s.), Figuras 3.15 a 3.20, onde se pode observar que as taxas iniciais são altas para todos os filés, independente da umidade inicial. Observa-se, ademais, a existência de duas regiões; uma de altas e outra de baixas taxas de secagem, sendo que a transição entre a primeira e a segunda acontece, aproximadamente, a 50% da umidade inicial, para todos os filés, independente do pré-tratamento. Por outro lado, observa-se que a taxa de transição entre

as duas regiões aumenta com o conteúdo de açúcar na solução; o incremento de açúcar na solução ternária traz como consequência uma diminuição do conteúdo de NaCl no filé (Medina-Vivanco *et al.*, 2002; Bohuon *et al.*, 1998). Estas diferenças nas taxas de transição podem ser atribuídas às mudanças na composição do filé, tais como ganho de açúcar e a diminuição do conteúdo de NaCl, junto com a perda de água; isto é um indicativo de que o cloreto de sódio tem algum efeito especial sobre a taxa de difusão de água; Islam e Flink (1982) reportaram taxas menores de secagem para batatas desidratadas osmoticamente em soluções ternárias de sal-água-açúcar quando comparadas com batatas submetidas a D.O. em soluções binárias de sacarose. Watermann (1976) notou que a taxa de secagem decresce com o aumento do conteúdo de sal, indicando que a presença de sal no músculo faz com que a resistência interna para o movimento da umidade aumente, possivelmente devido às interações proteína-íons (cloro e sódio)-água que resulta numa diminuição da pressão do vapor de água, o que explicaria o decréscimo da taxa de secagem.

Em relação à temperatura, pode-se observar que esta tem menor influência sobre a taxa de secagem inicial dos filés, para todos os pré-tratamentos. Isto concorda com o observado por Del Valle e Nickerson (1968), na secagem de peixe espada (*Xiphias glaudis*) salgado, e com Islam e Flink (1982), na secagem de batatas desidratadas osmoticamente em soluções ternárias contendo sal e açúcar.

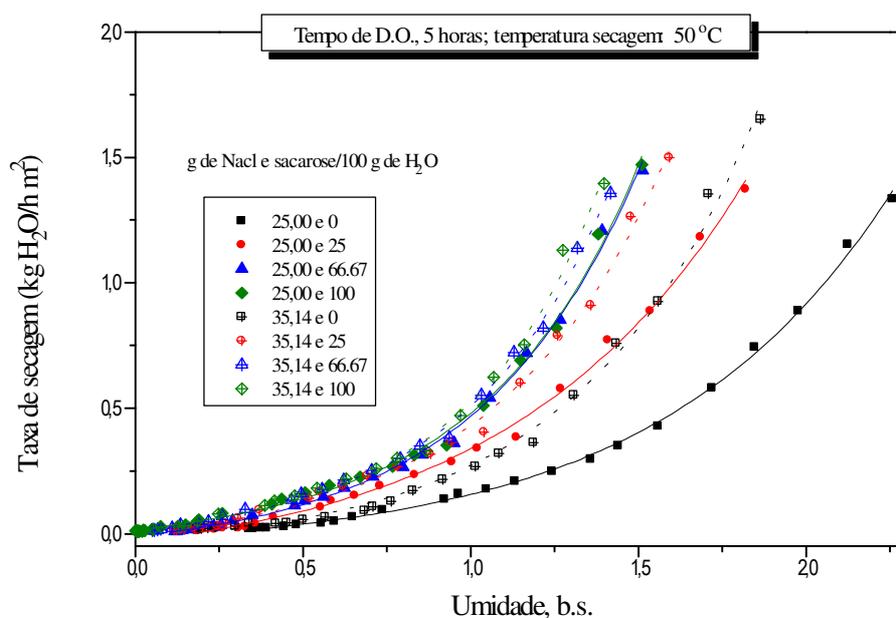


Figura 3.15. Taxa de secagem do filé de tilápia em função da umidade.

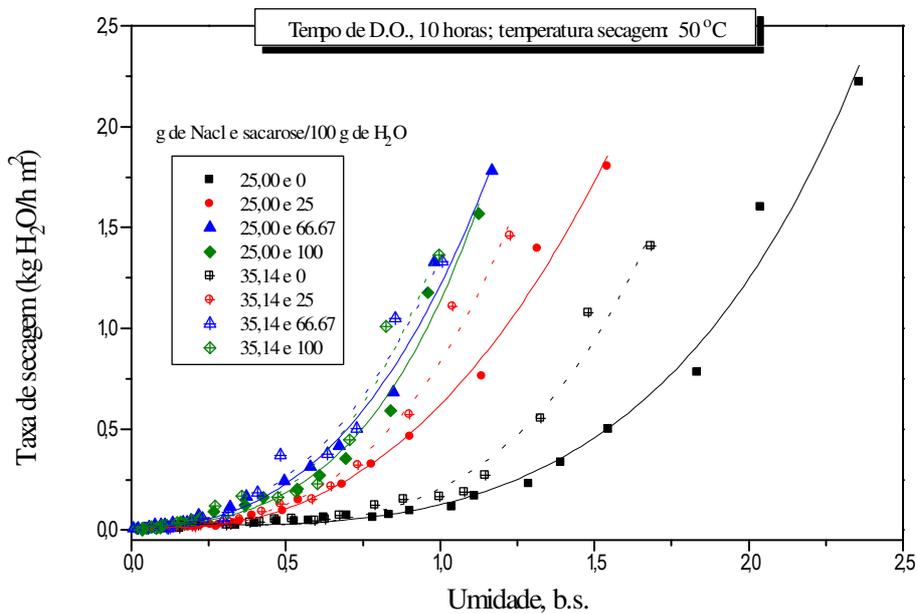


Figura 3.16. Taxa de secagem do filé de tilápia em função da umidade.

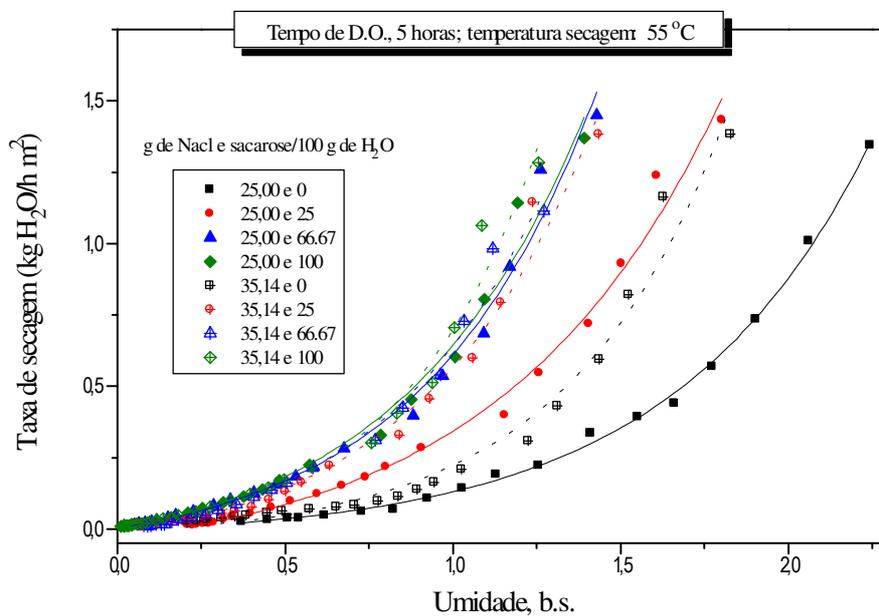


Figura 3.17. Taxa de secagem do filé de tilápia em função da umidade.

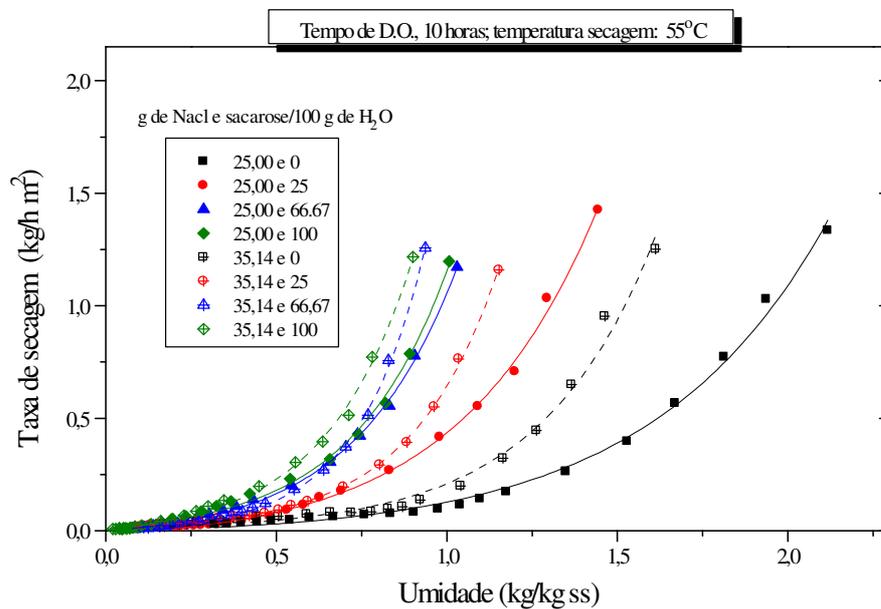


Figura 3.18. Taxa de secagem do filé de tilápia em função da umidade.

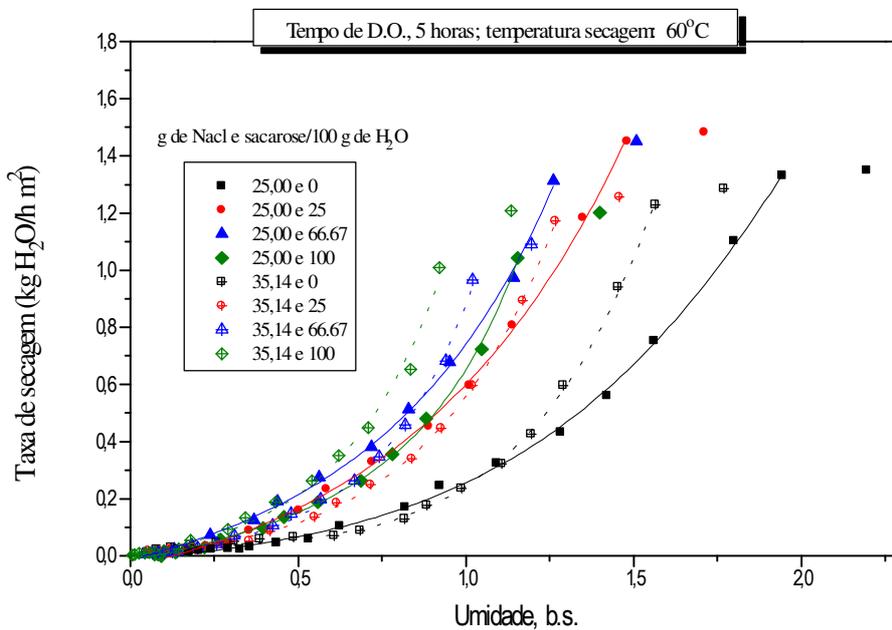


Figura 3.19. Taxa de secagem do filé de tilápia em função da umidade.

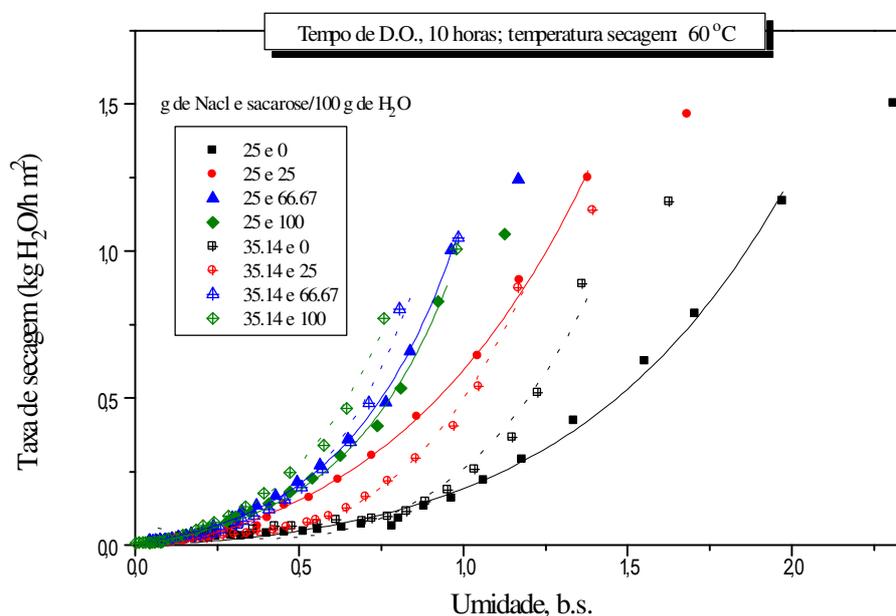


Figura 3.20. Taxa de secagem do filé de tilápia em função do tempo. Tempo de D.O., 10 horas; temperatura de secagem, 60°C

O efeito da concentração da solução osmótica na taxa de evaporação de umidade no filé, para uma mesma umidade no filé (1 kg água/kg s.s.), para as três temperaturas de secagem, pode ser observado na Figura 3.21, onde se nota que a concentração de sacarose na solução, em todos os casos estudados, mostrou um grande efeito sobre a taxa de secagem, aumentando com o aumento da concentração de açúcar na solução osmótica, alcançando valores constantes a partir de uma concentração na solução osmótica de 66,67g de sacarose por 100g de água. Estes resultados confirmam como a melhor concentração de sacarose, sob o ponto de vista da taxa de secagem, 66,67g de sacarose por 100g de água na solução osmótica. Cabe ressaltar que a análise dos gráficos em função dos solutos presentes na solução osmótica têm que ser realizada considerando os conteúdos de solutos e de água no filé, no início do processo de secagem. A influência do conteúdo de cloreto de sódio na solução sobre a taxa de secagem foi pequena. Por outro lado, se considera-se que o aumento da sacarose na solução leva à obtenção de filés com menor conteúdo de cloreto de sódio, poderia se presumir que menor conteúdo de NaCl no músculo estaria influenciando nas maiores taxas de secagem.

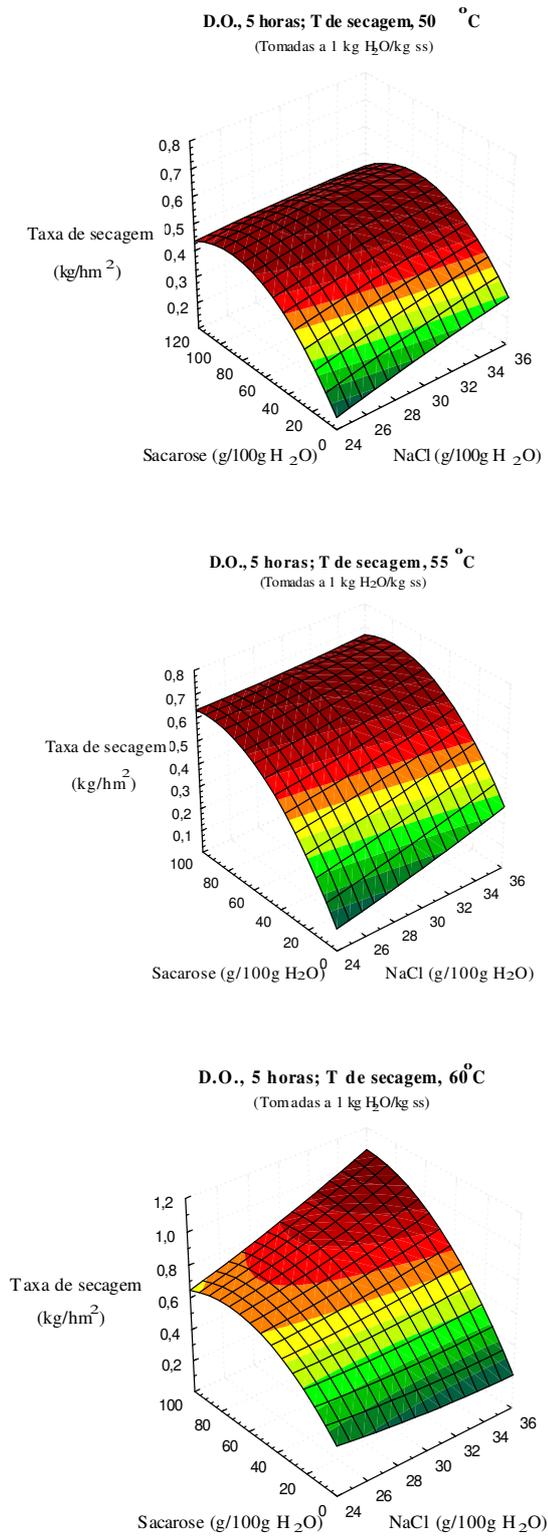


Figura 3.21. Influência dos solutos presentes na solução osmótica na taxa de secagem de filé de tilápia. Dados tomados quando a umidade do filé foi de 1 kg/kg s.s..

3.4.4 Coeficientes de difusão da umidade

3.4.4.1 Coeficiente de difusão constante, considerando encolhimento no filé

Nas Figuras 3.22-3.29 apresentam-se os resultados da variação da umidade adimensional no tempo calculados a partir da Equação 3.33, juntamente com os pontos experimentais da umidade do filé desidratado osmoticamente durante 5 horas em soluções binárias, (NaCl-água), e ternárias (NaCl-água-sacarose), e seco a uma temperatura de 55°C

As Tabelas 3.4 e 3.5 mostram os valores da difusividade aparente da água no músculo de Tilápia e os coeficientes de correlação. O ajuste aos dados experimentais apresentou coeficientes de correlação que flutuaram entre 0,968-0,998. Não foram encontrados na literatura valores de difusividade de água na secagem de músculo de peixe submetidos previamente a desidratação osmótica em soluções ternárias contendo sacarose para que se pudesse compará-los; assim mesmo, pode-se afirmar que estes valores são da mesma ordem de grandeza dos coeficientes de difusão de umidade publicados para secagem de peixe salgados.

Nas Figuras 3.22; 3.23; 3.26 e 3.27, que representam filés com maior conteúdo de cloreto de sódio e água, observam-se desvios entre a curva experimental e a calculada, indicando que a hipótese de difusividade constante, assumida nesse modelo, não é suficiente para descrever totalmente o fenômeno. A sub-estimação da taxa de secagem nas primeiras horas e a sobre-estimação depois de, aproximadamente, 12 horas de secagem, indicam a dependência que este coeficiente tem da umidade no filé. As tabelas e as figuras indicam um melhor ajuste para os filés submetidos previamente à D.O. em soluções contendo sacarose, isto possivelmente devido ao menor conteúdo de água no filé no início da secagem; sendo que, talvez, nestas condições a difusividade da água independa do conteúdo de água no filé.

Tabela 3.4 Valores da difusividade aparente da água calculada a partir do ajuste da Equação 3.33, aos dados experimentais, tempo de desidratação osmótica, 5 horas e três temperaturas de secagem.

Solutos na solução g/100g de água		$D_{ap} \times 10^9, m/s^2$					
NaCl	sacarose	50°C	R	55°C	R	60°C	R
25	0	0,1015	0,996	0,0988	0,987	0,1366	0,979
25	25	0,1187	0,995	0,1688	0,996	0,1696	0,982
25	66,67	0,1255	0,997	0,1720	0,997	0,1832	0,993
25	100	0,1342	0,998	0,1910	0,997	0,1816	0,986
35,14	0	0,1001	0,986	0,1024	0,990	0,1233	0,988
35,14	25	0,1243	0,993	0,1531	0,989	0,1701	0,986
35,14	66,67	0,1185	0,998	0,1650	0,994	0,1658	0,985
35,14	100	0,1275	0,998	0,1726	0,998	0,1818	0,995

Tabela 3.5 Valores da difusividade aparente da água calculada a partir do ajuste da Equação 3.33, aos dados experimentais, tempo de desidratação osmótica, 10 horas e três temperaturas de secagem.

Solutos na solução g/100g de água		$D_{ap} \times 10^9, m/s^2$					
NaCl	sacarose	50°C	R	55°C	R	60°C	R
25	0	0,0601	0,998	0,0815	0,986	0,1007	0,968
25	25	0,1256	0,978	0,0815	0,991	0,1634	0,991
25	66,67	0,1687	0,996	0,1901	0,996	0,1815	0,989
25	100	0,1356	0,997	0,1765	0,998	0,1660	0,994
35,14	0	0,0573	0,988	0,0788	0,990	0,0887	0,990
35,14	25	0,0971	0,982	0,1189	0,991	0,1207	0,979
35,14	66,67	0,1420	0,984	0,1490	0,989	0,1479	0,983
35,14	100	0,1278	0,997	0,1857	0,996	0,1874	0,991

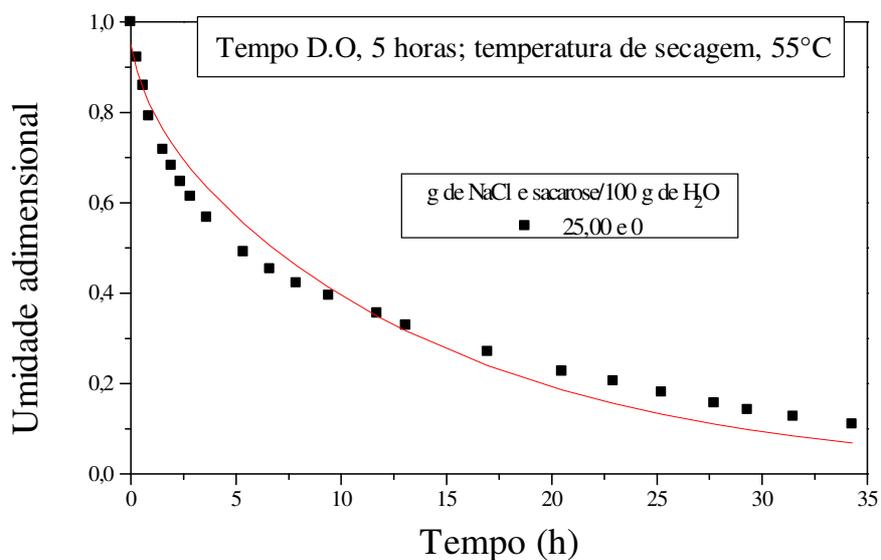


Figura 3.22. Umidade adimensional em função do tempo. Confrontação entre os dados experimentais e os dados calculados (linha contínua) com a Equação 3.31.

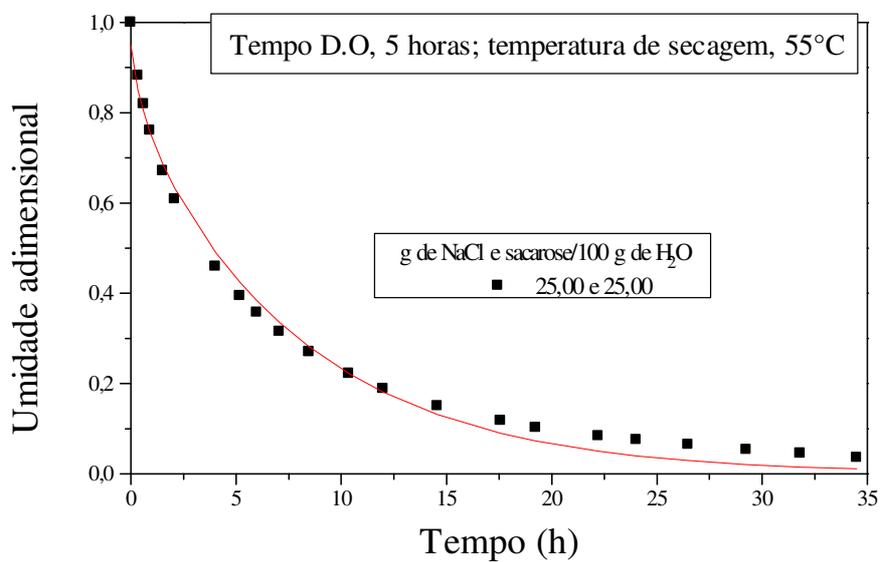


Figura 3.23. Umidade adimensional em função do tempo. Confrontação entre os dados experimentais e os dados calculados (linha contínua) com a Equação 3.31.

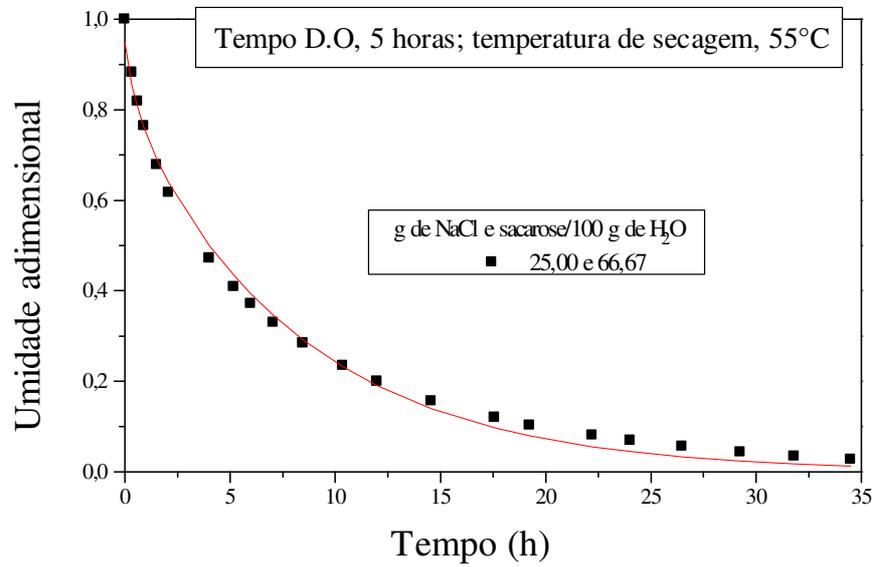


Figura 3.24. Umidade adimensional em função do tempo. Confrontação entre os dados experimentais e os dados calculados (linha contínua) com a Equação 3.31.

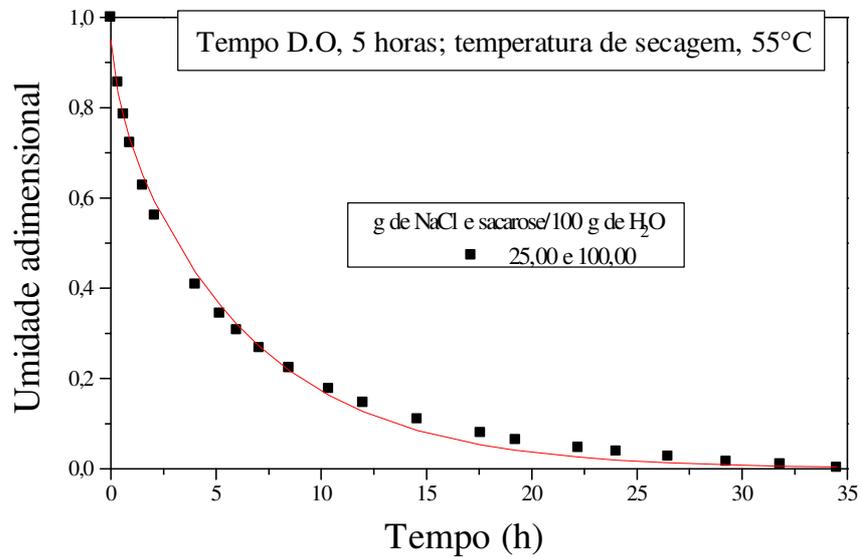


Figura 3.25. Umidade adimensional em função do tempo. Confrontação entre os dados experimentais e os dados calculados (linha contínua) com a Equação 3.31.

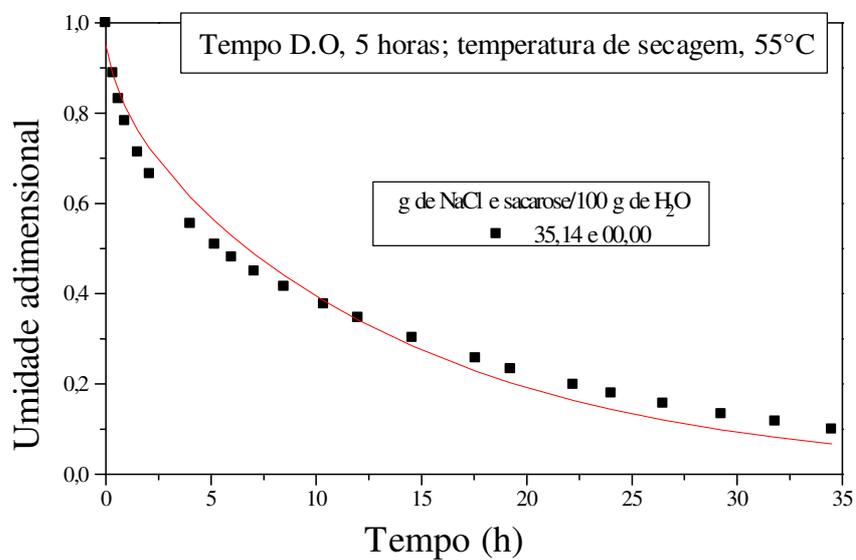


Figura 3.26. Umidade adimensional em função do tempo. Confrontação entre os dados experimentais e os dados calculados (linha contínua) com a Equação 3.31.

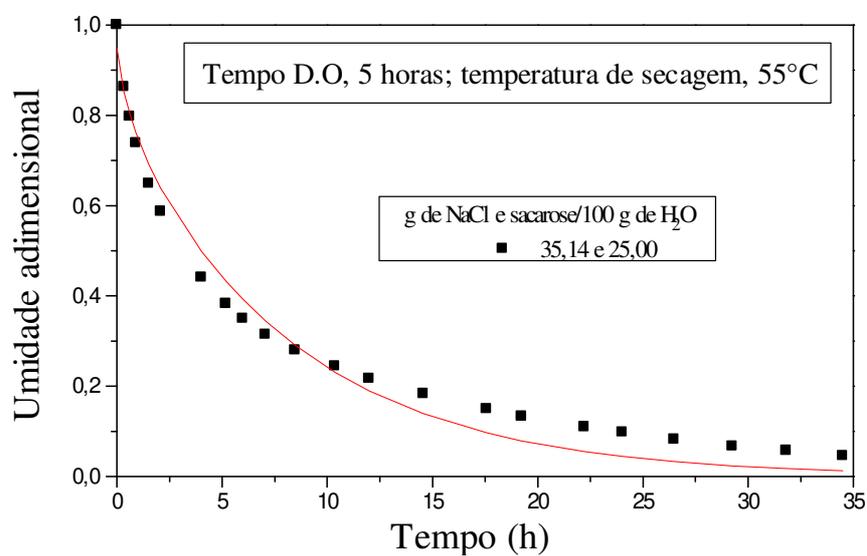


Figura 3.27. Umidade adimensional em função do tempo. Confrontação entre os dados experimentais e os dados calculados (linha contínua) com a Equação 3.31.

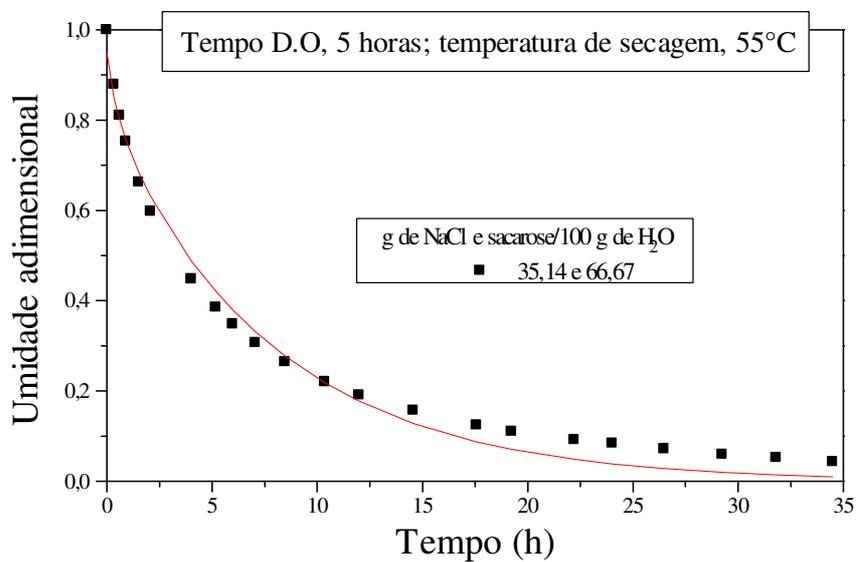


Figura 3.28. Umidade adimensional em função do tempo. Confrontação entre os dados experimentais e os dados calculados (linha contínua) com a Equação 3.31.

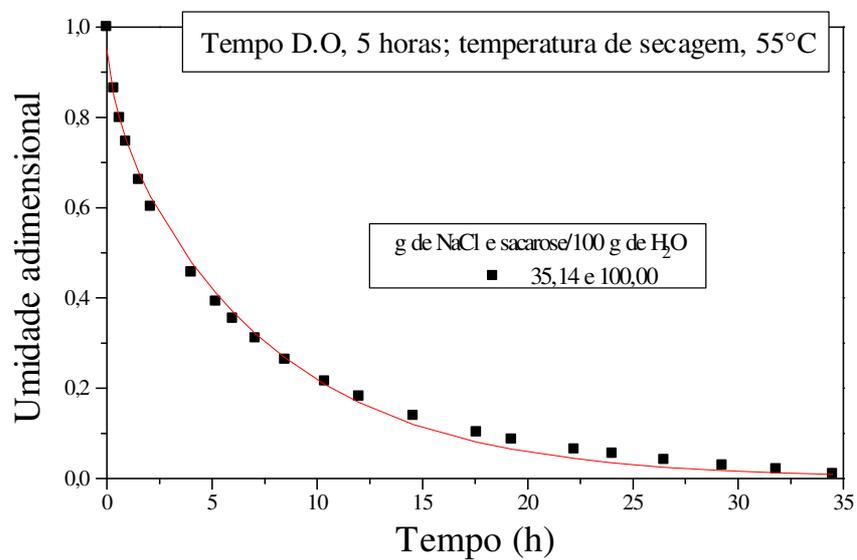


Figura 3.29. Umidade adimensional em função do tempo. Confrontação entre os dados experimentais e os dados calculados (linha contínua) com a Equação 3.31.

A influência da composição da solução osmótica utilizada no pré-tratamento na difusividade aparente de água na secagem pode ser observada nas figuras 3.30-3.35 e na tabela 3.5 (mostra os parâmetros de ajuste do modelo de segundo grau, Equação 3.40, e os coeficientes de correlação)

Pelas figuras, nota-se que a difusividade aparente aumenta com o incremento de açúcar na solução e, de forma geral, diminui com o aumento de sal na solução. Este comportamento da difusividade aparente pode ser atribuído às mudanças na composição que acontecem durante a desidratação osmótica. O ganho de açúcar, a diminuição do sal, junto com a perda da água, com o aumento da concentração de açúcar na solução osmótica do pré-tratamento, fazem com que a resistência interna para a difusão da água diminua, aumentando a difusividade. Islam e Flink (1982) mostraram que o coeficiente de difusão de água na secagem de batata, sem e com desidratação osmótica, no primeiro período de taxa decrescente diminuiu na seguinte ordem: sem tratamento > solução 60% sacarose > solução 45% sacarose/15% sal; Nieto *et al.* (1998), na secagem de maçã encontraram que os coeficientes de difusão de água diminuíram com o aumento de glicose. Estes resultados indicam que o cloreto de sódio desempenha um papel muito importante na difusão da água na secagem, tal como mostra este estudo.

Nas Figuras 3.30 a 3.37 e nas Tabelas 3.4 e 3.5 observa-se que o coeficiente de difusão, quando são utilizadas soluções binárias de NaCl (0 g de sacarose), permanece constante ou diminui com o aumento da concentração de cloreto de sódio. Del Valle e Nickerson (1968), reportaram que a difusividade da água na secagem, a baixas concentrações de NaCl, aumenta com o aumento de sal, e a maiores concentrações, diminui com o incremento de cloreto de sódio no filé. Esta diminuição, Del Valle e Nickerson (1968) explicaram da seguinte maneira: durante a secagem de filé salgado, as moléculas de água migram desde o interior para o exterior do músculo. Esta migração é, contudo, dificultada por um certo número de forças retardatárias, incluindo interações água-proteína e sal-água; é conhecido que o efeito destas interações, principalmente as primeiras, é fortemente dependente da concentração de água; como resultado do decréscimo do conteúdo de água, as moléculas de água aproximam as moléculas das proteínas e os íons do sal, incrementando as respectivas forças de interação, retardando adicionalmente a migração das moléculas de água. Desde que a difusividade é a medida da facilidade da migração, esta também deve decrescer com o

decréscimo da concentração de água. Mas eles também assinalam uma objeção na explicação; se o coeficiente de difusão é dependente da concentração da água, por que este foi encontrado essencialmente constante durante os ensaios de secagem? Esta objeção encontra base no atual estudo, onde os valores de difusividade reportados foram maiores para menores conteúdos de água no filé, ou seja, diminui com a diminuição do conteúdo de cloreto de sódio e com o incremento do conteúdo de açúcar na solução osmótica até um máximo tende a ser constante, do capítulo anterior sabe-se que o aumento da sacarose na solução implica em uma diminuição do conteúdo de NaCl no músculo de file. Este comportamento indicaria que a difusividade é fortemente dependente da interação dos íons do cloreto de sódio-água.

Os valores dos parâmetros da Tabela 3.6 indicam o efeito negativo (α_1), na maioria dos casos, da variável concentração de NaCl na solução. O parâmetro α_2 , por outro lado, mostra a influência positiva da variável sacarose na solução osmótica; α_4 indica a presença de valores máximos para a variável concentração de sacarose e α_5 a interação das duas variáveis, que em alguns casos é positiva e em outros negativa.

Tabela 3.6
Coeficientes do ajuste da Equação 3.40**

Ensaio		Coeficientes da Equação 40 ($\times 10^3$)					R	v.e.* (%)
t (D.O.)	T(sec.) °C	α	α_1	α_2	α_4	α_5		
5 h	50	97,637	0,1987	0,8195	-0,0029	-0,009	0,9122	83,21%
5 h	55	113,142	-0,1993	2,3426	-0,0118	-0,0151	0,9443	89,17
5 h	60	163,977	-0,9894	1,1078	-0,0082	0,0052	0,9321	86,88
10 h	50	103,265	-1,529	2,852	-0,0204	-0,002	0,9867	97,36
10 h	55	186,535	-3,3442	1,7878	-0,015	0,0207	0,9272	85,97
10 h	60	196,643	-3,2839	0,7063	-0,0097	0,0342	0,9436	89,03

* variância explicada

$$**D_{ap} = \alpha + \alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2 + \alpha_4 C_2^2 + \alpha_5 C_1 C_2 \quad (C_1=\text{NaCl}; C_2=\text{sacarose})$$

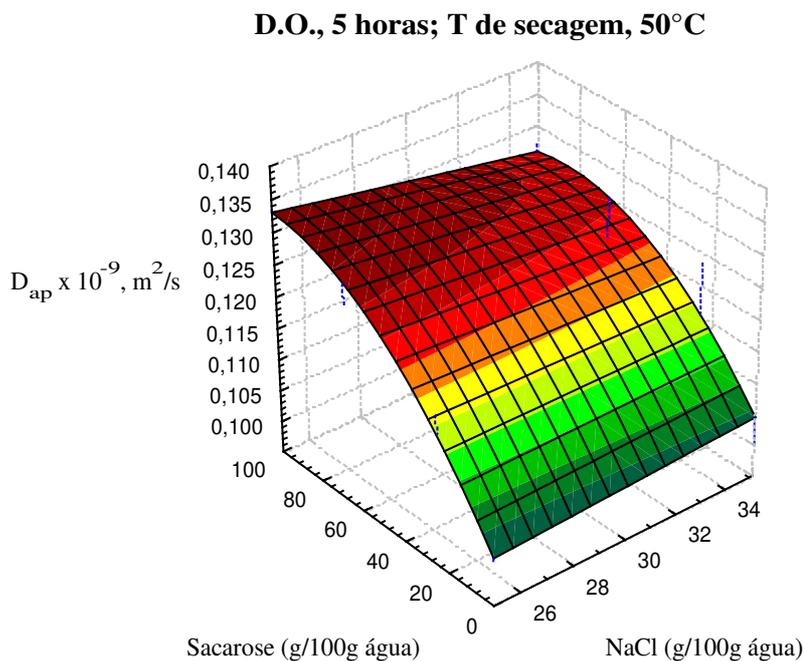


Figura 3.30. Efeito das concentrações dos solutos na solução osmótica na difusividade da água na secagem do filé de tilápia.

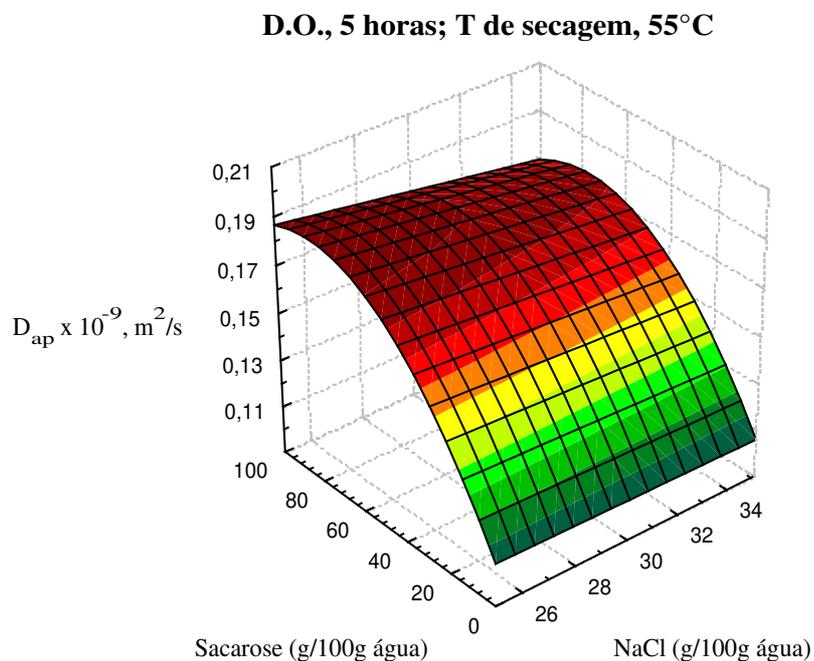


Figura 3.31. Efeito das concentrações dos solutos na solução osmótica na difusividade da água na secagem do filé de tilápia.

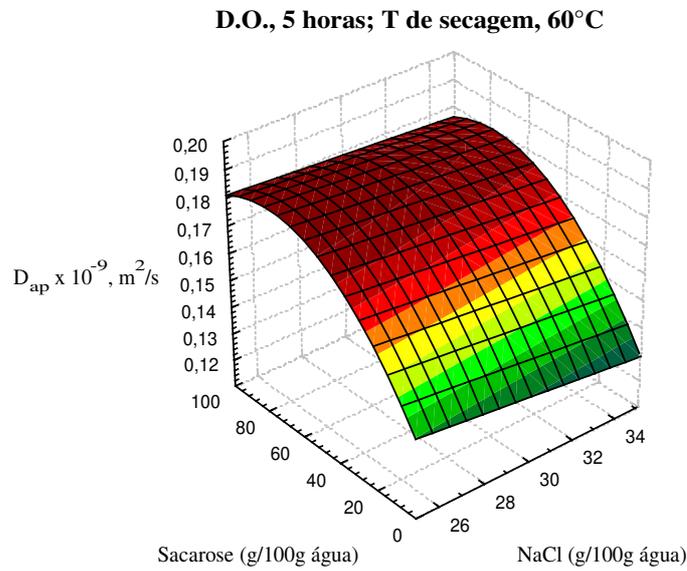


Figura 3.32. Efeito das concentrações dos solutos na solução osmótica na difusividade da água na secagem do filé de tilápia.

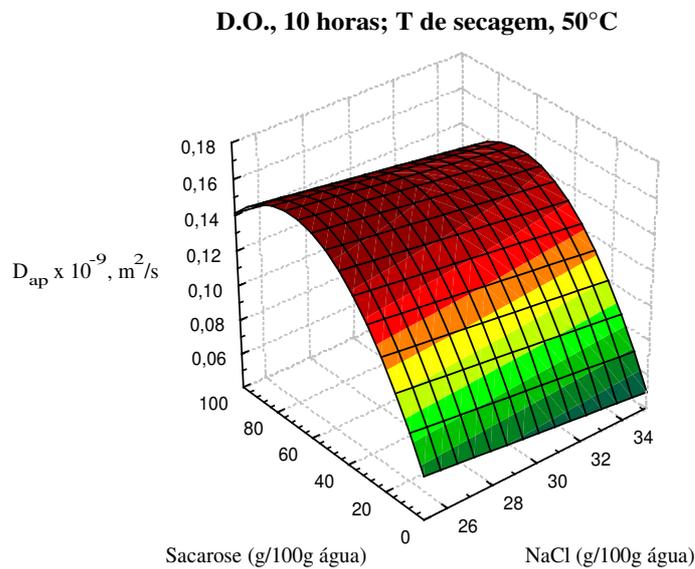


Figura 3.33. Efeito das concentrações dos solutos na solução osmótica na difusividade da água na secagem do filé de tilápia.

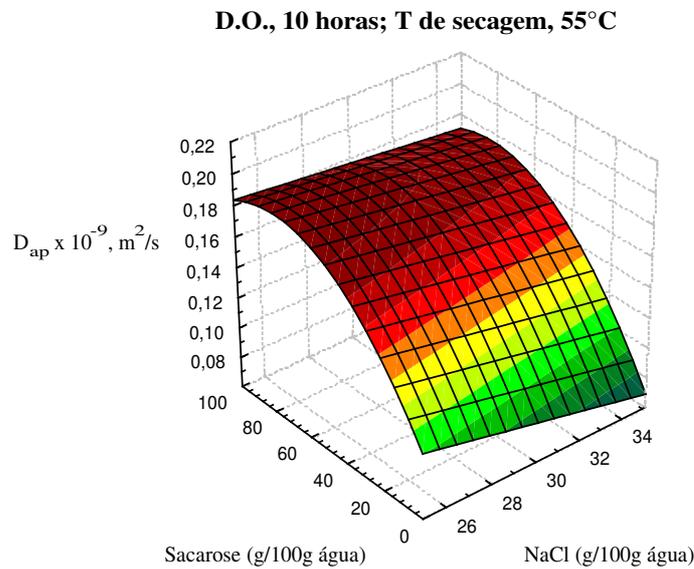


Figura 3.34. Efeito das concentrações dos solutos na solução osmótica na difusividade da água na secagem do filé de tilápia.

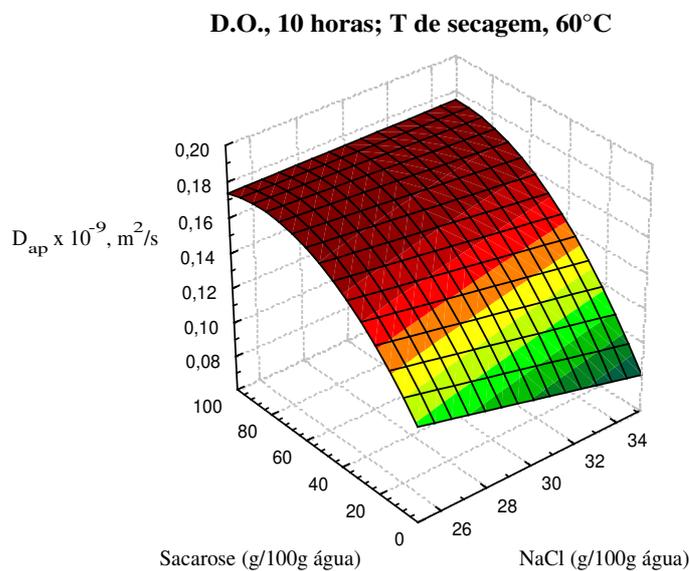


Figura 3.35. Efeito das concentrações dos solutos na solução osmótica na difusividade da água na secagem do filé de tilápia.

O efeito da temperatura e do tempo de desidratação osmótica na difusividade da umidade na secagem pode ser observado nas Figuras 3.36-3.43. O efeito positivo sobre a difusividade nos filés tratados osmoticamente em soluções binárias de NaCl está claramente mostrado nas Figuras 3.36 e 3.40, a difusividade aumenta com o aumento da temperatura e para uma temperatura constante, a difusividade diminui com maiores tempos de D.O. ou seja, com maior conteúdo de NaCl no músculo. Este comportamento é concordante com o reportado por outros autores (Del Valle e Nickerson, 1968).

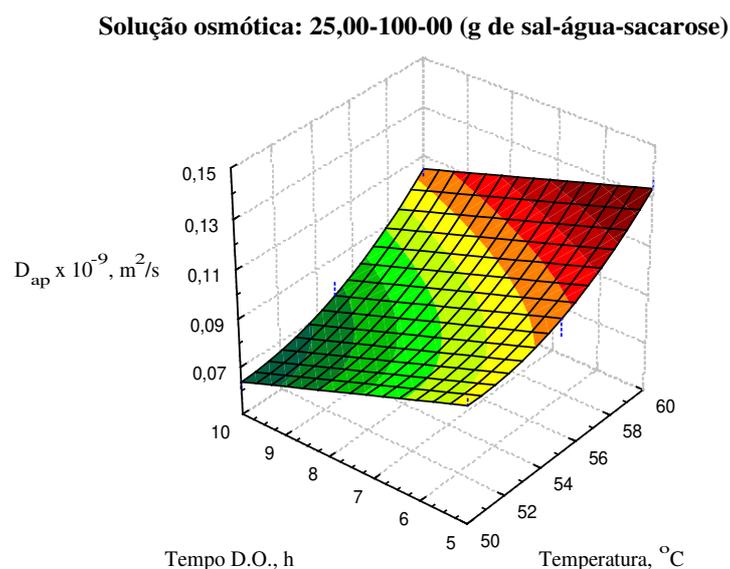


Figura 3.36. Efeito da temperatura de secagem e o tempo de desidratação osmótica na difusividade da água na secagem do filé de tilápia.

No entanto, o comportamento da difusividade de água com a temperatura de secagem, quando desidratada em soluções contendo sacarose, ou seja o aumento da difusividade com o aumento da temperatura até alcançar um máximo e depois decrescer com o aumento desta variável (Figs. 3.37 a 3.39 e 3.42 a 3.43), poderia explicar-se pela ocorrência da caramelização do açúcar presente no filé; a caramelização é uma transformação química que envolve açúcares e se produz pelo aquecimento destas substâncias. Esta reação tem certo paralelismo com a reação de Maillard e em ambos os casos ocorrem reações de hidrólise, degradação, eliminação e também de condensação (Bobbio e Bobbio, 1984). Ao hidrolisar-se a sacarose, aumenta o número de radicais a reagir com a água, dificultando a difusão da mesma. Como não foram encontrados trabalhos publicados de secagem de músculo desidratado osmoticamente em soluções contendo sacarose, estes resultados não puderam ser comparados.

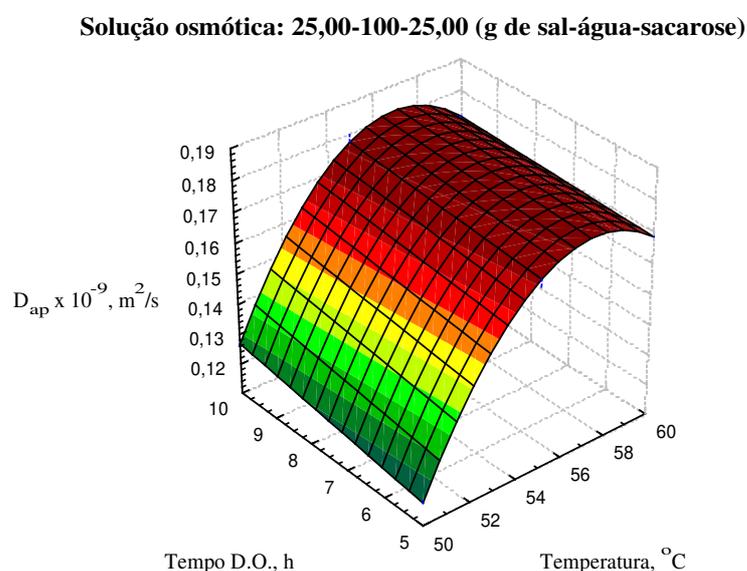


Figura 3.37. Efeito da temperatura de secagem e o tempo de desidratação osmótica na difusividade da água na secagem do filé de tilápia.

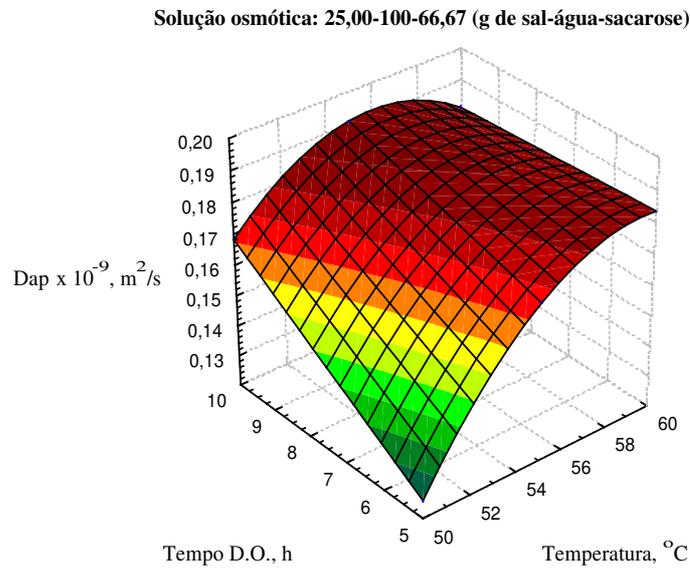


Figura 3.38. Efeito da temperatura de secagem e o tempo de desidratação osmótica na difusividade da água na secagem do filé de tilápia.

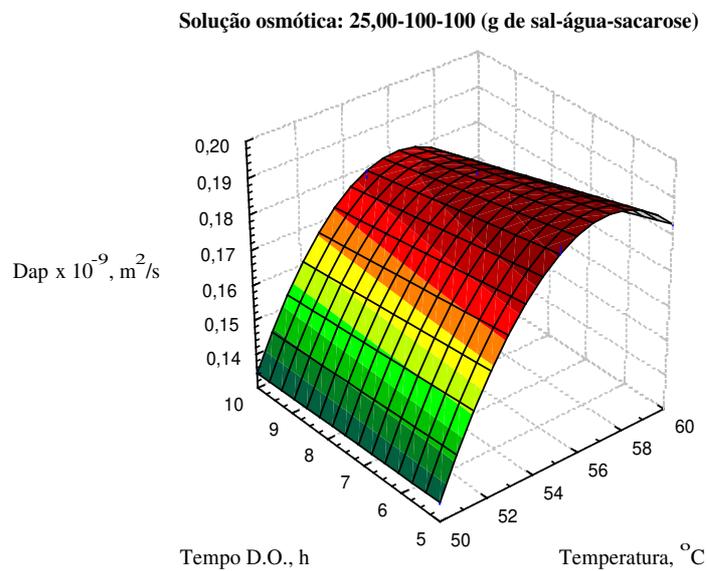


Figura 3.39. Efeito da temperatura de secagem e o tempo de desidratação osmótica na difusividade da água na secagem do filé de tilápia.

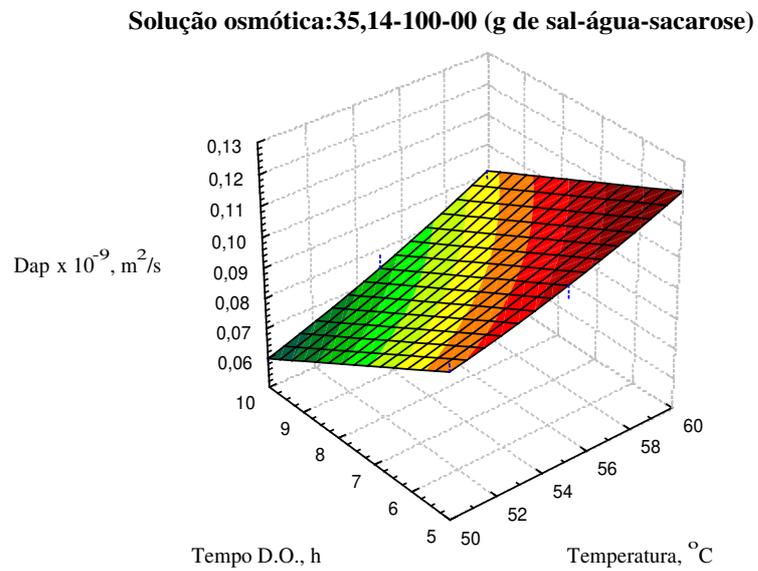


Figura 3.40. Efeito da temperatura de secagem e o tempo de desidratação osmótica na difusividade da água na secagem do filé de tilápia.

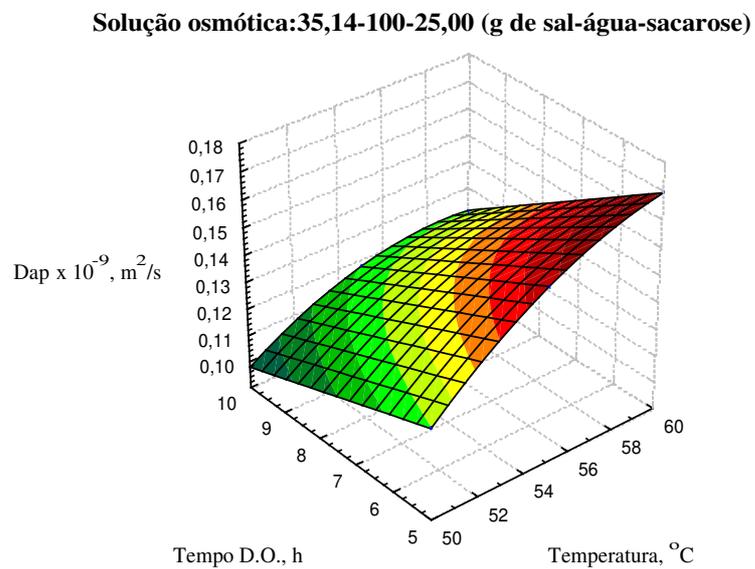


Figura 3.41. Efeito da temperatura de secagem e o tempo de desidratação osmótica na difusividade da água na secagem do filé de tilápia.

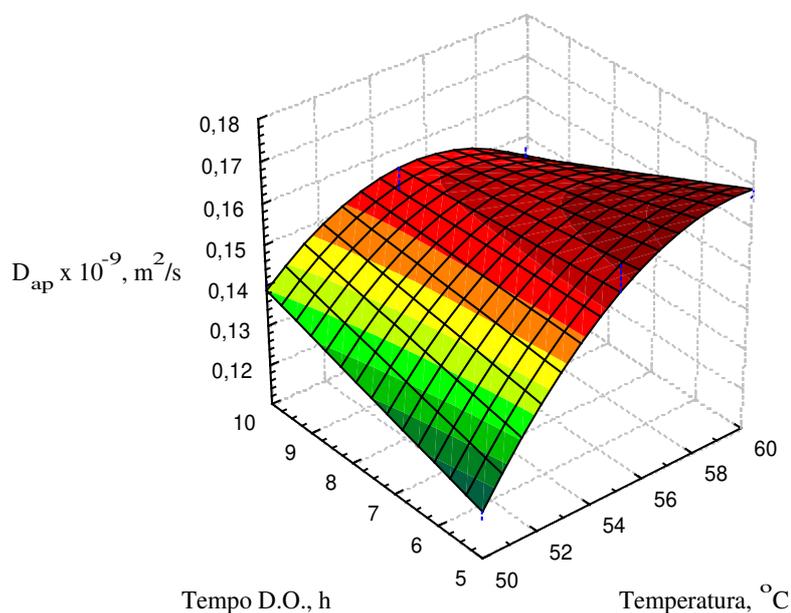
Solução osmótica:35,14-100-66,67 (g de sal-água-sacarose)

Figura 3.42. Efeito da temperatura de secagem e o tempo de desidratção osmótica na difusividade da água na secagem do filé de tilápia.

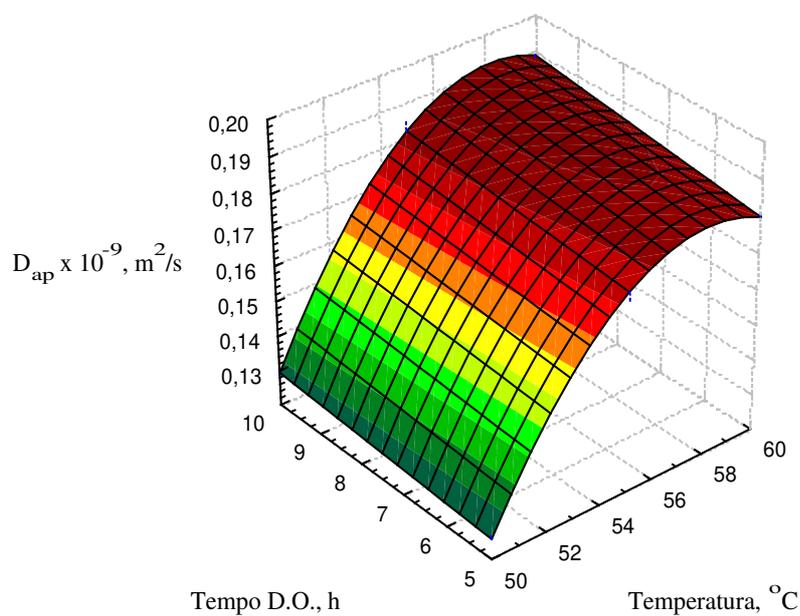
Solução osmótica:35,14-100-100 (g de sal-água-sacarose)

Figura 3.43. Efeito da temperatura de secagem e o tempo de desidratção osmótica na difusividade da água na secagem do filé de tilápia.

3.4.4.2 Coeficiente de difusão, considerando encolhimento, com difusividade dependente da umidade

Nas Figuras 3.44 a 3.47 apresentam-se os resultados da variação da umidade adimensional em função do tempo, nelas pode-se observar que conseguiu-se um melhor ajuste quando foi considerada a difusividade como função linear da umidade, especialmente depois de duas horas de processo. Esta falta de ajuste, nas primeiras horas, deveu-se, possivelmente, às condições de fronteira utilizadas para resolver a equação diferencial. Por outro lado, estes resultados corroborariam o sugerido no anterior item, que a difusividade varia com o conteúdo de umidade, sendo esta variação linear. Os valores dos parâmetros das Equações 3.34 a e b, que consideram a difusividade dependente da umidade, assim como o erro percentual dos valores de umidade ajustados à Equação 3.36, são apresentados na Tabela 3.7. Observa-se um menor erro percentual no caso de ajuste à equação que considera uma dependência linear da difusividade aparente da água do teor de água no filé.

Tabela 3.7. Coeficientes do ajuste da Equação 3.36

gr NaCl/gr sac. em 100gr H ₂ O	Função linear			Função exponencial		
	$D_{apoi} \times 10^6$	$k_l \times 10^5$	ERM(%)	$D_{apoe} \times 10^6$	$k_e \times 10^5$	ERM(%)
25/00	1,64	3,06	6,61	8,33	7,50	10,65
25/25	6,07	4,86	6,97	12,22	21,11	17,54
25/66,67	7,78	9,72	6,57	12,22	24,72	12,72
25/100	9,72	5,287	6,64	14,44	30,55	17,49
35,14/00	2,47	3,30	6,28	8,06	23,47	9,29
35,14/25	1,40	7,05	6,75	5,00	119,44	6,27
35,14/66,67	2,27	7,32	6,64	8,33	71,11	13,58
35,14/100	8,64	4,56	6,33	10,83	55,00	7,50

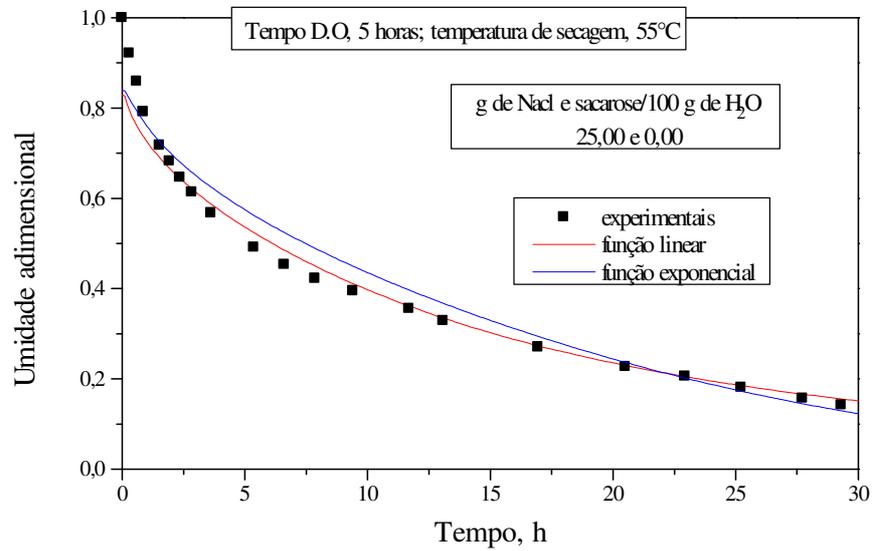


Figura 3.44. Umidade adimensional em função do tempo, confrontação entre os dados experimentais e os dados calculados a partir da solução numérica, considerando $D=f(X)$.

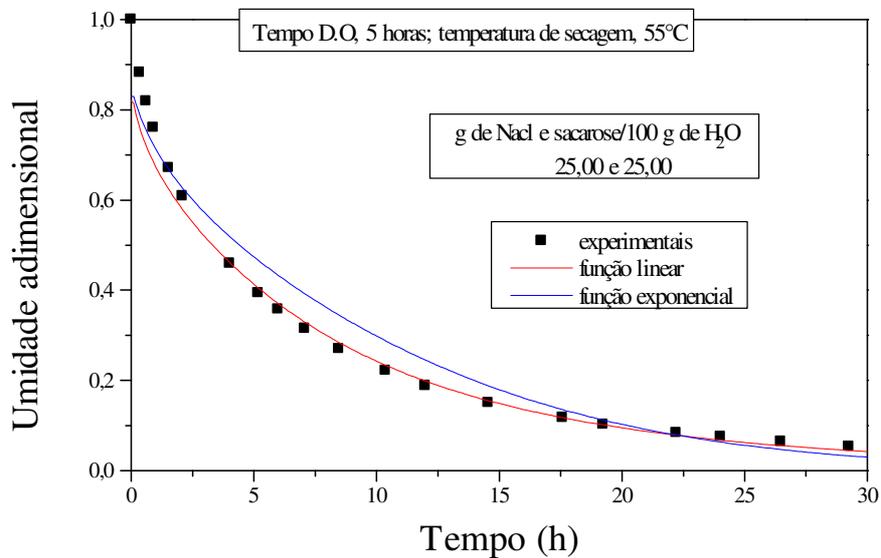


Figura 3.45. Umidade adimensional em função do tempo, confrontação entre os dados experimentais e os dados calculados a partir da solução numérica, considerando $D=f(X)$.

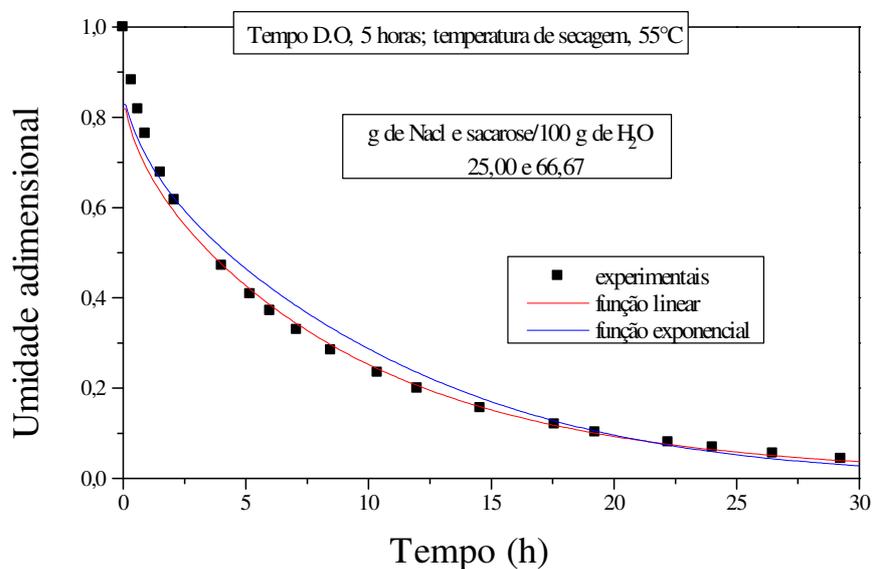


Figura 3.46. Umidade adimensional em função do tempo, Confrontação entre os dados experimentais e os dados calculados a partir da solução numérica, considerando $D=f(X)$.

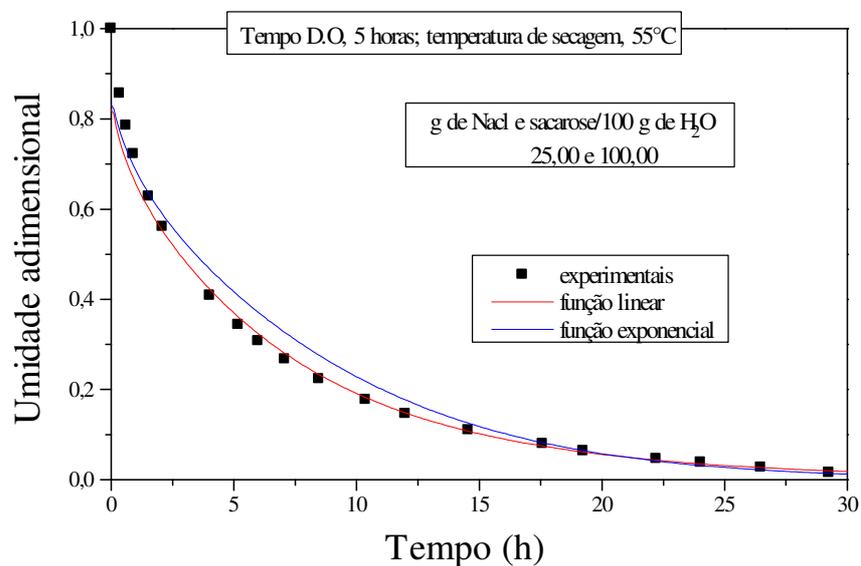


Figura 3.47. Umidade adimensional em função do tempo, Confrontação entre os dados experimentais e os dados calculados a partir da solução numérica, considerando $D=f(X)$.

3.5 CONCLUSÕES

- i) As cinéticas de secagem permitem observar que à medida que se incrementa a quantidade de sacarose na solução no pré-tratamento (D.O.), ou seja com menores conteúdos de cloreto de sódio no filé, menores tempos são requeridos para alcançar uma determinada umidade no filé.
- i) Para iguais temperaturas de secagem, o tempo para alcançar o mesmo valor de umidade é menor quando se desidrata osmoticamente por 10 horas, por Ter menor conteúdo de umidade inicial
- ii) Da análise após 10 horas de secagem, pode-se observar que a umidade no filé é fortemente influenciada pela presença do açúcar na solução osmótica, diminuindo de forma assintótica com aumento da concentração de açúcar na solução.
- iii) Duas regiões de taxas de secagem puderam ser observadas, uma de altas e outra de baixas taxas, sendo que a transição entre a primeira e a segunda acontece, aproximadamente, à 50% da umidade inicial, independente do pré-tratamento.
- iv) As taxas de transição entre as duas regiões são maiores quando o conteúdo de açúcar na solução é maior; o incremento de açúcar na solução traria como consequência uma diminuição do conteúdo de NaCl no filé, fator que seria determinante no comportamento da taxa de secagem.
- v) Quando é assumida difusividade constante, os dados experimentais de secagem dos filés com maior conteúdo de cloreto de sódio e água apresentam desvios entre a curva experimental e a calculada, indicando que esta hipótese não é suficiente para descrever totalmente o fenômeno.
- vi) A difusividade aparente da umidade, quando os filés foram desidratados em soluções contendo sacarose, aumenta com o aumento da temperatura, até alcançar um máximo e depois decresce com o aumento desta; isto poderia ser explicado pela ocorrência de caramelização do açúcar presente no filé.
- vii) Um bom ajuste aos dados experimentais foi obtido quando no modelo foi considerada a difusividade aparente da água como função linear da umidade.

3.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALABAN, M.; PIGOTT, G. Mathematical model of simultaneous heat and mass transfer in food with dimensional changes and variable transport parameters. **Journal of food Science**, v. 53, n. 3, p. 935-939, 1988.

BIRD, R. B., STEWART, W.E, and LIGHFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. John Wiley; New York; 1960.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. **Química do Processamento de Alimentos**. Fundação Carril, Campinas, 1984, 239p.

BOHUON, P.; COLLIGNAN, A.; RIOS, G. M.; RAOULT-WACK, A. L. Soaking Process in Ternary Liquids: Experimental Study of Mass Transport Under Natural and Forced Convection. **Journal of Food Engineering**, v. 37, p. 451-469, 1998.

COLLIGNAN, A.; RAOULT-WACK, A. L. Dewatering and Salting of Cod by Immersion in Concentrated Sugar/Salt Solutions. **Lebensm,-Wiss, u,-Technol**, v. 27, p. 259-264, 1994.

COLLIGNAN, A.; BOHUON, P.; DEUMIER, F. and POLIGNÉ, I. Osmotic treatment of fish and meat products. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 153-162, 2001.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2ed. Great Britain. Clarendon Press, Oxford, 1975.

Del VALLE, F. R. and NICKERSON, J. T. Studies on salting and drying fish II: Dynamic Aspects of the Salting of Fish. **Journal of Food Science**, v. 32, p. 218-224, 1967.

Del VALLE, F. R, and NICKERSON, J. T. R. Salting and Drying Fish 3: Diffusion of water. **Journal of Food Science**, v. 33, p. 499-503, 1968.

HERNANDEZ, J. A.; PAVÓN, G. and GARCÍA, M. A. Analytical solution of mass transfer equation considering shrinkage for modelling food-drying kinetics. **Journal of Food Engineering**, v. 45, p. 1-10, 2000.

ISLAM, M. N.; FLINK, J. N. Dehydration of potato, II, Osmotic concentration and its effect on air drying behaviour. **Journal of Food Technology**, v. 17, p. 387-403, 1982.

JASON, A. C. A study of evaporation and diffusion processes in the drying of fish muscle, **The fundamentals aspects of dehydration of foodstuffs**. Soc Chem Ind., London, p. 103-135, 1958.

JASON, A. C. Drying and dehydration. **Fish as Food**. New York, Academic Press, 1965, v.3, p.1-54.

KARATHANOS, V, T.; VILLALOBOS, G. and SARAVACOS, G. D. Comparison of the two methods of estimation of the effective moisture diffusivity from drying data. **Journal of Food Science**, v. 55, n. 1, p. 218-231, 1990.

KECHOU, N. **Séchage des gels fortement déformables: étude de la diffusion interne de l'eau et modélisation**. Thèse de Doctorat, I.N.P.L., NANCY, 1989.

LOZANO, L.; ROTSTEIN, E. and URBICAIN, M. Shrinkage, porosity and bulk density of foodstuffs at changing moisture content. **Journal of Food Science**, v. 48, p.1496-1552, 1983.

MAROULIS, Z.B.; KIRANOUDIS, C. T.; MARINOS-KOURIS, D. Heat and mass transfer modeling in air drying foods. **Journal of Food Engineering**, v. 26, p. 113-130, 1995.

MEDINA-VIVANCO, M.; SOBRAL, J. P. and HUBINGER, M. Mass transfer during dewatering and salting of tilapia for different volume ratios of brine and fillets. **Proceeding of 11th International Symposium Drying**, Greece, v. A, p. 852-859, 1998.

MEDINA-VIVANCO, M.; SOBRAL, J. P. and HUBINGER, M. Osmotic dehydration of tilapia fillets in limited volume of ternary solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 86, p. 199-205, 2002.

MULET, A. Drying of carrots. I. Drying models. **Drying technology**, v. 7, p. 537-557, 1994.

NEMENYI, M.; CZABA, I.; KOVACS, A. and JÁNI, T. Investigation of simultaneous heat and mass transfer whitening maize kernels during drying. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 26, p. 123-135, 2000.

NEVES, E. S. **Estudo da transferência de massa em carne bovina salgada desidratada**. Tese, Mestrado em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1998.

NIETO, A.; SALVATORI, D.; CASTRO, M. A.; ALZAMORA, S. M. Air drying behaviour of apples as affected by blanching and glucose impregnation. **Journal of Food Engineering**, v. 36, p. 63-79, 1998.

NKETSIA-TABIRI, J. and SEFA-DEDEH, S. Optimisation of process conditions and quality of salted dried tilapia (*Oreochromis niloticus*) using response surface methodology. **J. Sci, Food Agric.**, v. 69, p. 117-127, 1995.

OKOS, M. R.; NARSIMHAN, G.; SINGH, R. and WEITNAUER, A. **Food dehydration, Handbook of Food Engineering**, D.R, Heldman & D, B (eds.), Lund, Marcel Dekker, New York, 1992.

PARK, K. J. Diffusional model with and without shrinkage during salted fish muscle drying. **Drying Technology**, v. 16, n. 3-5, p. 889-905, 1998.

PERRE, P.; MAY, B. K. A numerical Drying mode; that account for the shape modification of highly deformable products. INTERNATIONAL DRYING SIMPOSIUM (IDS'2000). **in C.D. do Proceeding**, 2000.

PINTO, L. A. **Cinética da Secagem de Filés de Peixes: Uso de um Modelo Difusivo com Variação de Volume**. Tese Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de San Carlos, 1996.

PINTO, L.; TOBINAGA, S. Encolhimento na secagem de músculos de peixes. In CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 1992, Salvador, Bahia. **Anais do 9º COBEQ**, v.1, p. 191-198.

QUEIROZ, M.R.; NEBRA, S. A. Theoretical and experimental analysis of the drying kinetics of bananas. In: **Drying** 96, v. B, p 1045-1052.

RIBEIRO, S. da C. A. **Secagem e defumação líquida de filé de peixe “matrichá” (Brycon cephalus)**. Tese Mestrado, Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 2000.

RODRIGUES, A. M. C. **Secagem e defumação de filé de peixe de água doce “tambacu” (*Colossoma macropum* e *colossoma mitrei*)**. Tese Mestrado, Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 1996.

ROVEDO, C. O.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P. Analysis of moisture profiles, mass Biot number and driving forces during drying of potato slabs. **Journal of Food Engineering**, v.36, p. 211-231, 1998.

SHENOUDA, S. Y. K. Theories of protein denaturation during frozen storage of fish flesh. **Adv. Food Research**, v. 26, p. 275-311, 1980.

SIMAL, S.; ROSELLÓ, C.; BERNA, A.; MULET, A. Heat and mass transfer model for drying. **Journal of Science of Food and Agriculture**, v. 49, n.22, p. 3739-3744, 1994.

SIMAL, S.; MULET, A.; TARRAZO, J. and ROSSELLÓ, C. Drying models for green peas. **Food Chemistry**, v. 55, n. 2, p. 121-128, 1996.

SIMAL, S.; ROSSELLÓ, C. and, MULET, A. Drying of shrinking cylinder-shaped bodies. **Journal of Food Engineering**, v. 37, p. 423-435, 1998.

SOBRAL, P. J. **Diffusivite de l'eau dans le gel polyacrylamide-eau autour de la transition vitreuse**. These de Doctorat, I.N.P.L., NANCY, 1992.

TEXEIRA, M.; TOBINAGA, S. A diffusion model for describing water transport in round squid mantle during drying with a moisture-dependent effective diffusivity. **Journal of Food Engineering**, v. 36, p. 169-181, 1998.

UZMAN, D.; SAHBAZ, F.; Drying kinetics of hydrated and gelatinised corn starches in the presence of sucrose and sodium chloride. **Journal of Food Science**, v. 65, n.1, p. 115- 122, 2000.

VEGA-MERCADO, H.; GONGORA-NIETO, M. and BARBOSA-CÁNOVAS, G. Advances in dehydration of foods. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 271-289, 2001.

VIOLLAZ, P.; SUAREZ, C. Drying of shrinking bodies. **A.I.Ch.E. Journal**, v. 31, n. 9, p. 1566-1569, 1985.

WANG, N.; BRENNAN, J. G. A mathematical model of simultaneous heat and moisture transfer during drying of potato. **Journal of Food Engineering**, v. 24, p. 47-60, 1995.

WATERMANN, J. J. Fisheries technical paper; **FAO**, No 160; FAO Rome, 1976.

ZOGZAS, N.; MAROULIS, Z.; MARINOS-KUORIS, D. and SARAVACOS, G. Densities, shrinkage and porosity of some vegetables during air drying, **Drying'94**, v. B, p. 863-870, 1994.

ZOGZAS, N.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KUORIS, D. Moisture diffusivity methods of experimental determination a review. **Drying Technology**, v. 12, n. 3, p. 483-515, 1994.

CAPÍTULO IV:

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA DE FILÉS DE TILÁPIA DESIDRATADOS OSMOTICAMENTE EM SOLUÇÕES TERNÁRIAS: DESNATURAÇÃO E TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

RESUMO

Foi estudado o efeito do conteúdo de cloreto de sódio e sacarose no filé de Tilápia nas temperaturas de desnaturação e de transição vítrea. O conhecimento dessas propriedades é importante porque permite determinar as temperaturas máximas de secagem e as melhores condições de armazenamento. Foi utilizada a calorimetria diferencial de varredura (DSC) no modo convencional para determinar as temperaturas de desnaturação (T_d) e calorimetria diferencial de varredura com temperatura modulada (TMDSC) para determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g). No presente estudo observou-se que a temperatura de desnaturação das proteínas miofibrilares diminuiu com o aumento do conteúdo de cloreto de sódio e aumentou com o aumento do conteúdo de sacarose no filé. Quando utilizada solução ternária, NaCl-água-sacarose, a T_d diminuiu com o aumento do conteúdo de cloreto de sódio no filé, sendo a influência da sacarose muito pequena. As temperaturas de transição vítrea (T_g) no filé, nos casos estudados, diminuiram com o aumento da umidade no filé. Na presença de cloreto de sódio no músculo, em relação ao filé sem tratamento, a T_g teve um valor maior a baixa atividade de água e um valor menor a altas atividades de água. Nos casos estudados, a presença de sacarose não influenciou sobre a T_g do filé.

4.1 INTRODUÇÃO

As mudanças no estado físico dos materiais podem ser observadas através das variações das propriedades termodinâmicas, que podem ser medidas por técnicas calorimétricas (Roos, 1995). A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma das técnicas mais utilizadas na análise térmica dos materiais. Uma ampla variedade de sistemas alimentares tem sido estudados com esta técnica, freqüentemente usada em estudos de transição de fase, no estudo da desnaturação de proteínas (Wright *et al.*, 1977; Hastings *et al.*, 1985, Park e Lanier, 1989; Sobral *et al.*, 1998; entre outros), biopolímeros (Roos e Karel, 1991; Cuq *et al.*, 1997) e biomateriais (Tomasi *et al.*, 1996; Mazzobre *et al.*, 1997;

McPhillips *et al.*, 1999). Tais medidas fornecem informações quantitativas e qualitativas sobre processos endotérmicos e exotérmicos associados a variações químicas e físicas, ou a variações na capacidade calorífica (Coleman e Craig, 1996).

Uma extensão da técnica convencional de DSC foi introduzida em 1993 por Reading em conjunção com TA Instruments: a calorimetria diferencial de varredura com temperatura modulada (TMDSC). Dito equipamento usa temperatura modulada como sinal de entrada, ou seja aplica uma perturbação do tipo senoidal à taxa de aquecimento, possibilitando a obtenção de informação complementar, que permite a decomposição do sinal de fluxo de calor total em contribuições reversíveis e não reversíveis, dando lugar a um estudo mais detalhado de sistemas complexos como, por exemplo, os alimentos em geral. A TMDSC vem sendo bastante utilizada na determinação da capacidade calorífica (Boller *et al.*, 1994; Varma-Nair e Wunderlich, 1996), na determinação da temperatura de transição vítrea (Baroni *et al.*, 2003) e de estudo sob ponto de vista matemático (Cao, 1999).

Duas transições são muito importantes de ser estudadas num alimento com grande conteúdo de proteínas, como é o caso do filé de Tilápia desidratado osmoticamente e posteriormente seco: a desnaturação das proteínas miofibrilares e a transição vítrea. A proteína, depois da água, é o maior componente do filé de peixe, o seu estudo passa pelo estudo da desnaturação das proteínas miofibrilares. Por outro lado, o estudo da estabilidade e a determinação das melhores condições de estocagem do filé seco passam, por sua vez, pelo estudo de uma outra transição, determinada pela temperatura de transição vítrea (T_g), um sólido vítreo (estável) que passa para o estado borrachento (menos estável) (Roos, 1987). Como a estabilidade dos alimentos é principalmente dependente do conteúdo de água e porque a temperatura de transição vítrea (T_g) é também altamente sensível a este parâmetro, o conceito de transição vítrea é importante para a compreensão dos mecanismos dos processos que envolvem mudanças no seu conteúdo de água e sua vida de prateleira (Champion *et al.*, 2000).

Neste trabalho foram utilizadas a calorimetria diferencial de varredura convencional e a modulada para o estudo da influência dos solutos, NaCl e sacarose, presentes nos filés de

Tilápia na desnaturação das proteínas e na temperatura de transição vítrea. Este estudo foi feito com a finalidade de compreender, mediante o estudo do principal componente do filé, as proteínas miofibrilares, os diferentes comportamentos encontrados nos processos de desidratação osmótica, utilizando soluções aquosas binárias de NaCl e sacarose e ternárias (NaCl-água-sacarose), e a secagem dos mesmos.

Assim, os objetivos deste trabalho foram os seguintes:

OBJETIVOS

1. Estudar a influência do conteúdo de cloreto de sódio e da sacarose, sós ou conjuntamente, na temperatura e entalpia de desnaturação das principais proteínas do filé de Tilápia.
2. Determinar a temperatura de transição vítrea do filé sem tratamento, bem como do filé impregnado com cloreto de sódio ou sacarose ou ambos os solutos, depois de ser imersos em soluções binárias, e de cloreto de sódio ou sacarose ou soluções ternárias (NaCl-água-sacarose), respectivamente.

4.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.2.1 A Calorimetria

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica usada para caracterizar eventos físicos e químicos através das mudanças na entalpia ou calor específico da amostra (Coleman e Craig, 1996) ou para, segundo Xu *et al.* (2000), estudar as propriedades térmicas dos materiais e eventos cinéticos.

A análise por calorimetria diferencial de varredura consiste em se colocar uma amostra e uma referência simetricamente num forno. As cápsulas da amostra e a referência são aquecidas e a diferença de temperatura é medida. O sinal resultante é convertido em taxa de calor usando a Equação 4.1 (derivada da Lei de Newton de resfriamento e pode ser considerada como uma analogia térmica da Lei de Ohm) (Coleman e Craig, 1996).

$$\Delta Q = (T_s - T_r)/R_T \quad (4.1)$$

onde Q (J) é o calor, R_T (KJ^{-1}), a resistência térmica; T_s (K) e T_r , a temperatura da amostra e da referência, respectivamente

No caso da calorimetria diferencial de varredura com temperatura modulada (TMDSC) ao invés de se trabalhar com taxas de aquecimento e resfriamento constantes, uma perturbação do tipo senoidal é aplicada à taxa de aquecimento, como no exemplo mostrado na Figura 4.1 (Reading *et al.*, 1994). Nesse caso, a modulação na temperatura é a combinação de uma rampa de aquecimento linear com uma oscilação senoidal, com amplitude e frequência definidas. Como resultado desta combinação, tem-se uma taxa de aquecimento modulada, onde é possível distinguir porções nos ciclos relativos a resfriamento e aquecimento, embora a resultante seja sempre o aquecimento (Sauerbrunn e Thomas, 1995).

Para se entender o princípio do TMDSC é necessário considerar a teoria básica do DSC convencional. A resposta do fluxo de calor deste último é a combinação da “cinética” e da “capacidade calorífica”. A ocorrência e a taxa de um evento irreversível controlado cineticamente é dependente da temperatura absoluta, embora o fenômeno reversível “capacidade calorífica” tenda a ser proporcional à taxa de mudança de temperatura.

Durante um programa de aquecimento linear típico, em ausência de qualquer reação física ou química, o sinal da taxa de calor é ditado pela capacidade calorífica. Quando a temperatura atinge certos valores, onde ocorrem eventos químicos controlados cineticamente (ex. fusão, reorganização dos cristais), o sinal do fluxo de calor resultante é a combinação do fluxo de calor associado com a capacidade calorífica e essa associada com o evento químico. Há uma diferença fundamental na natureza da energia dos fenômenos, em que o anterior é reversível e o último é irreversível. A TMDSC é capaz de separar estes dois processos, enquanto que em um DSC convencional o sinal da taxa de calor representa a soma dos dois tipos de processos. A TMDSC separa o fluxo de calor em dois sinais; o primeiro representa a componente do fluxo de calor em fase com a temperatura modulada, sendo designada como componente da capacidade calorífica ou fluxo de calor reversível. O segundo, fora de fase com a temperatura modulada, é dependente somente da temperatura e do tempo e está associado ao fator cinético de fluxo de calor, sendo designado, portanto, como fluxo de calor irreversível (Coleman e Craig, 1996).

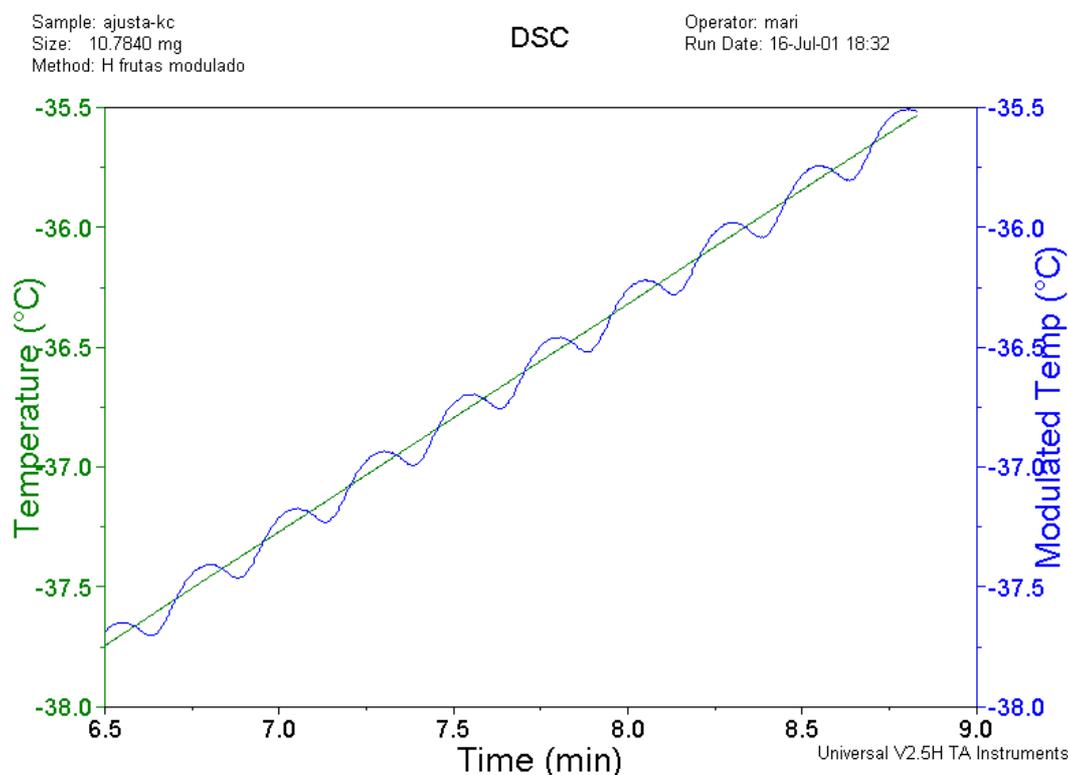


Figura 4.1. Perfil típico da temperatura modulada. A linha verde indica a taxa de aquecimento linear.

A TMDSC é uma excelente ferramenta para a caracterização de sistemas alimentícios pela habilidade de separar os eventos térmicos, como mencionado, permitindo assim um melhor entendimento dos mesmos e contribuindo para um conhecimento sistemático de tópicos como processos de vitrificação e devitrificação, a influência do conteúdo de água, diagramas de fase, mudanças estruturais em função do tempo, temperatura e composição, processos de cristalização, etc. (De Meuter *et al.*, 1999).

Na TMDSC, a temperatura da amostra (T_s), sob condições de imposição de uma temperatura modulada do forno sobre a taxa de aquecimento linear (q), é expressa pela Equação 4.2.

$$T_s(t) = T_0 + qt - \frac{qC_s}{K} + A_T \sin(\omega t - \varphi) \quad (4.2)$$

onde T_0 é a temperatura inicial, A_T é a amplitude da oscilação, ω é a frequência da oscilação ($\omega = 2\pi/p$; p = período de modulação em s), φ é o ângulo de fase em relação à temperatura do forno, t é o tempo, K é a conectividade no equipamento e C_s é a capacidade calorífica da amostra.

A resposta do fluxo de calor em um DSC convencional pode ser expressa por (Reading *et al.*, 1994):

$$\frac{dQ}{dt} = C_{p\Lambda} \frac{dT}{dt} + f(t, T) \quad (4.3)$$

onde Q é a quantidade de calor absorvido pela amostra, $C_{p\Lambda}$ é capacidade calorífica termodinâmica e $f(t, T)$ é a função de tempo e temperatura que governa a resposta cinética (irreversível) de um processo, sob condições estáveis.

Substituindo-se a Equação 4.2 na Equação 4.3 e resolvendo-se a derivada indicada, a resposta de fluxo de calor modulado é deconvolucionada. Um algoritmo da transformada discreta de Fourier é aplicado aos dados resultantes para deconvolucionar a resposta da amostra em fluxo de calor reversível e irreversível (Coleman e Craig, 1996; Reading *et al.*, 1994) e esta é dada por:

$$\frac{dQ}{dt} = C_{p\Lambda} [q + A_T \omega \cos(\omega t)] + f(t, T) + C \sin(\omega t) \quad (4.4)$$

Na análise do fluxo de calor modulado, o termo $C \sin(\omega t)$ não é significativo quando a amplitude de oscilação da temperatura é tão pequena que a resposta cinética, em um ciclo, é aproximadamente linear. Os resultados são expressos em termos de fluxo de calor total ou reversível, sendo o primeiro obtido através da amplitude do primeiro harmônico, enquanto que o último é a diferença entre o fluxo de calor total e o reversível (Wunderlich *et al.*, 1997; Simon e McKenna, 2000).

Dois tipos de ensaios tem sido usados na análise térmica; ensaios quase-isotérmicos e ensaios não isotérmicos. Boller *et al.* (1995), na determinação da capacidade calorífica, escolheram o modo de operação quase-isotérmico para alcançar maior precisão, em adição a uma taxa de aquecimento constante. Este método é capaz de dar informação adicional de fenômenos, em processos de não-equilíbrio, que ocorrem durante a transição vítrea (encolhimento, por exemplo). Wunderlich *et al.* (1997) também utilizaram este tipo de ensaio para determinar o C_p por TMDSC, mantendo a temperatura média constante nas suas determinações. Para cobrir certa faixa de temperaturas, vários experimentos devem ser realizados a diferentes temperaturas. Esta forma de análise consome mais tempo, em compensação é possível obter condições de estado estável.

Ensaio não-isotérmicos foram utilizados por Tomasi *et al.* (1996) na caracterização de materiais amorfos com TMDSC. Neste caso, a taxa de aquecimento linear é controlada com a leitura da temperatura no forno, enquanto que a modulação é controlada através da temperatura registrada no termopar da amostra.

Segundo Simon (2001), as condições experimentais para se operar o TMDSC dependem do tipo de transição que vai ser medida, o que tem um impacto sobre a reprodutibilidade e a exatidão do significado dos resultados obtidos. O mais importante conceito para avaliar as melhores condições do experimento são a linearidade e o atingimento do estado estável, dado que a deconvolução do sinal do fluxo de calor é realizada através da transformada de Fourier, que se baseia no princípio de linearidade entre a perturbação e a resposta. As condições experimentais, portanto, devem ser escolhidas de forma que a resposta fornecida (fluxo de calor modulado) se aproxime a um

comportamento linear em relação à perturbação (temperatura modulada). Dessa forma, evitam-se erros provenientes de condições fora do equilíbrio devido a eventos cinéticos (Xu *et al.*, 2000, Braga, 2002).

Alden e Hillgren (1998) estudaram os efeitos dos parâmetros operacionais, usando TMDSC, em soluções aquosas; e como conclusões apresentaram: 1) A frequência, na faixa estudada, teve um grande impacto na forma da curva do componente do Cp e sobre a dimensão da entalpia medida. Os períodos estudados não influenciaram nas características do fluxo de calor total; porém, um pico duplo no fluxo de calor reversível, na fusão, só se manifestou quando períodos curtos foram utilizados; isto foi explicado como um possível efeito da modulação da temperatura induzindo uma fase de retardamento na fusão. Em períodos mais longos, a fase de retardamento pode ser menor. Segundo esses mesmos autores, uma outra explicação pode ser, que os cristais de diferentes tamanhos são fundidos e re-cristalizados, de tal modo que são introduzidas fases com diferentes temperaturas de fusão. Se os períodos foram mais longos, a frequência durante a fusão seria pouca para separar as fases, assim a fusão aparece como um pico amplo e simples. Na cristalização é observado somente um pico amplo, provavelmente pela sobreposição de eventos. 2) Taxa de aquecimento e amplitude, os picos individuais são identificados melhor quando a taxa de aquecimento é alta. A amplitude da temperatura é o fator mais importante na escolha das condições experimentais de medidas quasi-isotérmicas. Quando esta é grande, permite, por exemplo, que os núcleos de cristais se reorganizem após a fusão. Isto reflete na falta de linearidade devido a um estado termodinamicamente metaestável. Em ensaios não-isotérmicos, a modulação da temperatura deve ser do tipo aquecimento permanente. A linearidade, portanto, em regiões de transição está relacionada a quanto o sistema está em equilíbrio. Segundo Reading *et al.* (1994), para investigar a extensão da reversibilidade em processos de mudança de fase, requer-se que uma modulação esteja passando pela faixa de temperatura do evento estudado, pelo menos cinco vezes.

A distorção das senóides é um indicativo da falta de linearidade. As figuras de Lissajous (taxa de aquecimento, dT/dt versus o fluxo de calor instantâneo) são usadas como um critério visual para demonstrar a linearidade do sistema (Xu *et al.*, 2000). Elipses estáveis e simétricas indicam linearidade e atingimento de estado estável. Exemplos de

figuras de Lissajous, mostradas como uma representação gráfica da relação da temperatura modulada e da resposta (fluxo de calor modulado), podem ser observadas nas Figuras 4.1 e 4.2. Estas figuras foram resultado de testes prévios em que se buscava as melhores condições de modulação para a determinação da temperatura de transição vítrea de filé de peixe. Ambos os ensaios foram feitos no estado quasi-isotérmico e as Figuras 4.1 e 4.2 indicam falta de linearidade (distorção da elipse) e linearidade, respectivamente. Segundo Boller *et al.* (1994), o lado direito da elipse representa o segmento de resfriamento da modulação, que é pobremente controlado, e o lado esquerdo representa o segmento de aquecimento.

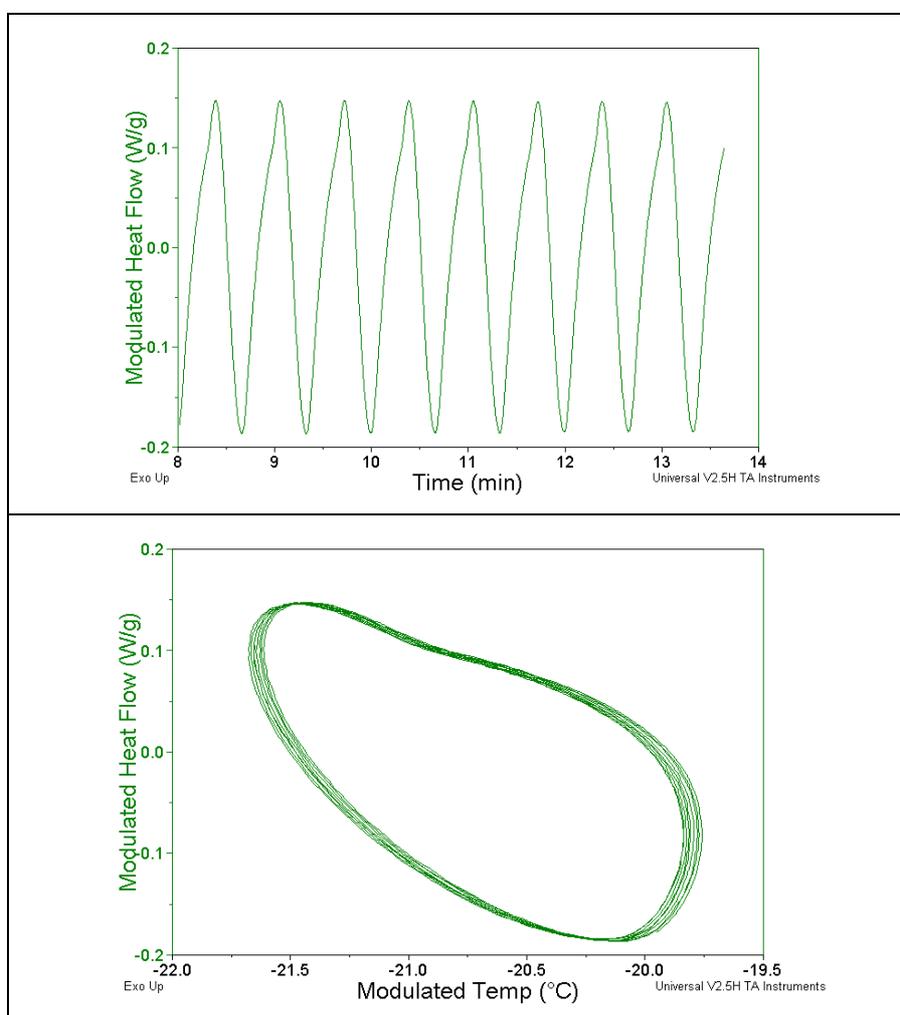


Figura 4.1. Modulação: amplitude, $\pm 0,9^{\circ}\text{C}$; período = 40 s; $T = -20^{\circ}\text{C}$

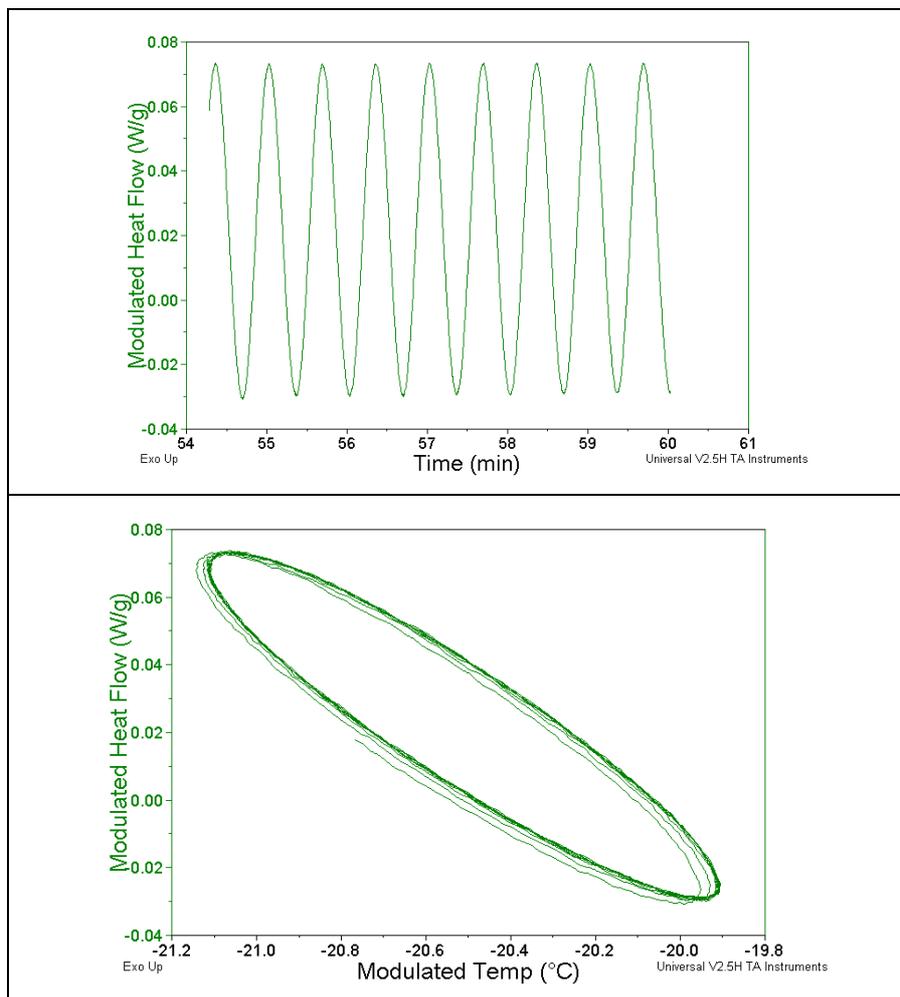


Figura 4.2. Modulação e: amplitude, $\pm 0,6^{\circ}\text{C}$; período = 40 s; $T = -20^{\circ}\text{C}$

A calorimetria diferencial de varredura (DSC), convencional e modulada foi usada em estudos sobre transições de primeira e segunda ordem, em proteína hidrolisada de peixe, batata desidratada osmoticamente, globulina de soja, pão branco e atuns, entre outros (Aguilera *et al.*, 1993; Anglea *et al.*, 1993; Morales e Kokini, 1997; Buera *et al.*, 1998 e Inoue e Ishikawa, 1997).

4.2.2 Transição de Fase

O pescado é um alimento rico em proteínas e gorduras de boa qualidade sendo ainda uma de suas mais populares de preservação o pescado seco-salgado. As propriedades

estudadas neste trabalho dependem da estrutura do músculo do peixe e das mudanças que acontecem nas proteínas que o conformam. Nesse contexto, serão descritos brevemente o músculo e as proteínas que o conformam. As proteínas musculares podem ser classificadas em 1) proteínas sarcoplasmáticas, 2) proteínas miofibrilares e 3) filamentos intermediários. A maior percentagem pertence às proteínas miofibrilares, que por sua vez podem ser classificadas em contráteis (75-80%): actina e miosina, e reguladoras (20%) (Motarjemi, 1988). Morfologicamente, o músculo tem uma estrutura fibrosa e a Figura 4.3 descreve sucintamente a estrutura do músculo e das partes que o conformam.

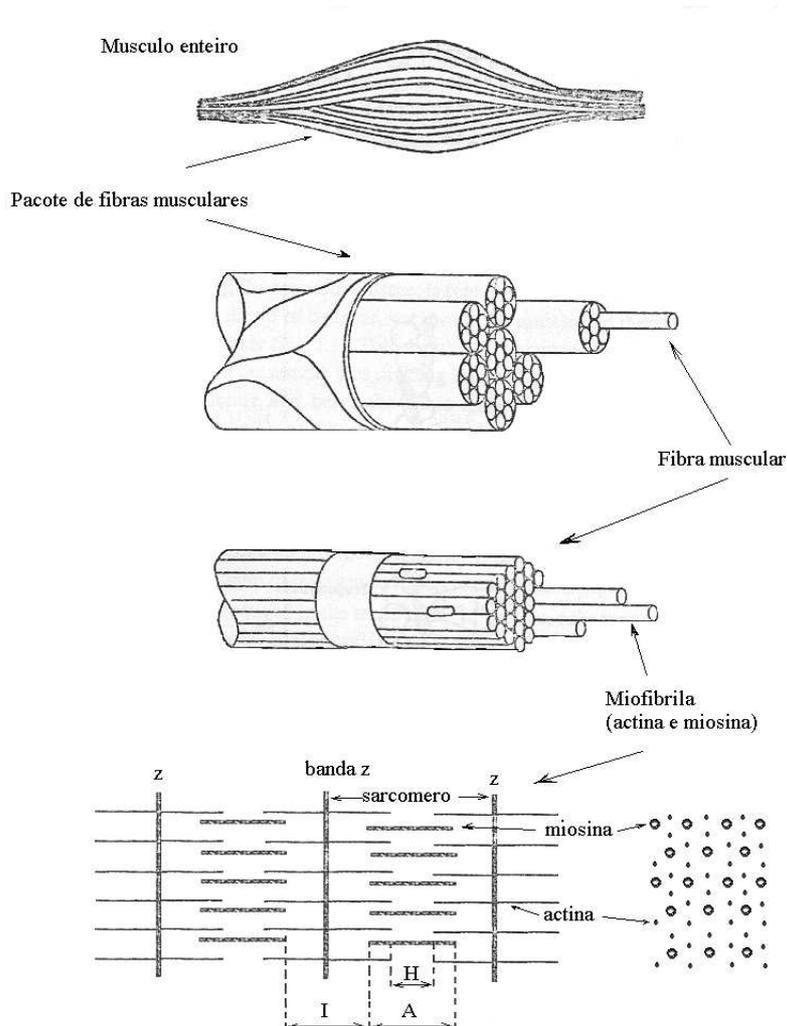


Figura 4.3. Representação do músculo com os seus elementos celulares.

4.2.2.1 Proteínas e Temperatura de Desnaturação (T_d)

As proteínas, em geral, são macromoléculas complexas que contam com uma estrutura primária (seqüência dos aminoácidos unidos por enlaces covalentes ou peptídicos), secundária (disposição espacial adotada pela cadeia peptídica ao longo do eixo, termodinamicamente estável, com mínima energia livre, ΔG , múltiplas pontes de hidrogênio são estabelecidas), terciária (organização tridimensional de uma ou várias cadeias polipeptídicas através do estabelecimento de pontes de hidrogênio, enlaces S-S) e quaternária (associações não covalentes de unidades protéicas). As forças ou ligações que estabilizam as estruturas quaternárias são idênticas às que estabilizam as estruturas terciárias.

O sistema “actomiosina” do músculo é um exemplo de estrutura quaternária. A miosina e a actina são as proteínas fundamentais das miofibrilas. A miosina representa entre 50 a 60 % das proteínas miofibrilares (Cheftel e Cuq, 1984) e consta de 6 subunidades que contribuem para sua estrutura quaternária, sendo que duas são cadeias polipeptídicas pesadas e as outras quatro são cadeias leves. A actina representa 20% (em peso) da miofibrila, existindo duas formas de actina; uma globular (actina-G) e outra fibrilar (actina-F). Outras proteínas, como a tropomiosina, diversas troponinas, α e β -actinina estão localizadas ao longo da hélice da actina-F. A actomiosina é o resultado da associação de numerosos filamentos de miosina e actina, e representa a estrutura quaternária do sistema protéico muscular, tem atividade biológica e é a base da contração muscular.

A conformação da proteína, ligada à sua estrutura secundária, terciária e quaternária, é lábil. Por esta razão, o tratamento das proteínas com soluções salinas concentradas, temperaturas elevadas e radiações, entre outros, pode modificar essas estruturas. A desnaturação é entendida como qualquer modificação da conformação (secundária, terciária e quaternária) sem a ruptura dos enlaces peptídicos, implicados na estrutura primária (Cheftel e Cuq, 1984).

Os efeitos da desnaturação são diversos. Fennema (1985) menciona os seguintes:

1. A queda da solubilidade, conseqüência da liberação dos grupos hidrofóbicos.
2. A modificação da capacidade de fixação de água.

3. A perda de atividade biológica.
4. O aumento da susceptibilidade ao ataque por protease.
5. O aumento da viscosidade intrínseca.
6. A incapacidade de cristalizar.

A desnaturação pode acontecer por agentes físicos (calor, frio, tratamentos mecânicos, irradiação, etc.) e/ou químicos (ácidos, álcalis, metais, solventes orgânicos, etc.). A desnaturação pode ser irreversível, por exemplo, quando são rompidas as pontes dissulfetos que contribuem à conformação da proteína.

A mais importante transição que acontece nas proteínas é a desnaturação. A desnaturação pode ser considerada como uma transição irreversível que inclui um calor endotérmico de desnaturação, quantificável mediante o uso do calorímetro diferencial de varredura (DSC). A temperatura de desnaturação das proteínas, e a intensidade desta, pode ser influenciada por diversos fatores. Hermansson em 1978 estudou a influência do pH na temperatura de desnaturação de proteínas de soja utilizando DSC, podendo observar que a temperatura e a entalpia de desnaturação diminuem à medida que o pH foi se distanciando do ponto isoelétrico. Ma e Harwalkar (1991), referendo-se às conclusões de vários autores, relataram que o teor de umidade no produto afetou o comportamento térmico das proteínas e que 0,3g de água/g proteína foi o teor de umidade crítico.

Park e Lanier (1989) estudaram, com o calorímetro diferencial de varredura, o comportamento das proteínas do músculo de Tilápia, miosina e actina, durante o processamento de surimi e durante a purificação destas. Esses autores encontraram que a temperatura de desnaturação da miosina permaneceu razoavelmente constante, no entanto a actina foi deslocada para valores menores depois da redução a partículas e posterior lavagem do músculo, no processo de obtenção de surimi. Na análise dos termogramas para o músculo grosseiramente moído, dois picos endotérmicos claramente visíveis foram reportados. Os valores das T_{max} das transições foram 58,7 e 74 °C, correspondentes à miosina e à actina. O efeito do sal, comumente usado no processamento do surimi (3%), foi observado: deslocamento da T_d para temperaturas menores, encontrando-se três estágios

de transição (42,9; 54,3 e 63,2 °C). A entalpia dos dois primeiros picos (miosina) caiu à metade do seu valor, no entanto o terceiro pico (actina) decresceu ligeiramente.

Hastings *et al.* (1985), utilizando DSC, estudaram a desnaturação das proteínas de músculo de bacalhau durante o congelamento, descongelamento, armazenamento e secagem; e de sardinha, na marinagem. Também estudaram a desnaturação de miofibrilas isoladas de Tilápia e de pescados do Ártico. No estudo dos filés de sardinha, estes foram imersos em soluções agitadas com diferentes concentrações de sal e ácido acético, inclusive combinação de ambos os solutos. Os autores encontraram que a miosina foi a proteína mais susceptível à desnaturação pelo armazenamento congelado e pela desidratação. As transições térmicas, no termograma, foram totalmente perdidas quando a temperatura de bulbo úmido, durante a secagem, foi maior que a temperatura de desnaturação, embora ambas (actina e miosina) fossem muito sensíveis ao tratamento em soluções com 14 % de sal, diminuindo a temperatura de desnaturação entre 5 e 10°C. Em soluções de pH 4,0, as transições nos termogramas foram quase totalmente perdidas.

4.2.2.2 Temperatura de Transição Vítreia (T_g)

A temperatura de transição vítrea (T_g) é definida como a temperatura de mudança de fase, na qual um sólido vítreo é transformado em uma forma líquida ou gomosa; como tem sido presumido que os alimentos amorfos são estáveis em seu estado vítreo, sólido, a estabilidade decresce no estado gomoso, pelo aumento da diferença da temperatura ambiental com a temperatura de transição vítrea ($T-T_g$) (Buera *et al.*, 1998).

Segundo Slade e Levine (1994) na década de 1980, a ciência dos polímeros aproximou o estudo dos fenômenos do estado vítreo e de sua importância nas interações estruturais água-alimento. O estudo da temperatura de transição vítrea (T_g) é relevante para o processamento de alimentos em operações tais como congelamento, secagem e extrusão, assim como para os atributos que afetam a qualidade tais como textura, estabilidade, liberação do sabor e perda enzimática em sistemas de baixa umidade (Noel *et al.*, 1990).

Segundo Kokini *et al.* (1994), quando uma substância ou um alimento sólido é aquecido a temperaturas próximas da temperatura de transição vítrea (T_g), a matriz amorfa sofre uma mudança de estado físico, desde um “vítreo” viscoso a um estado menos viscoso denominado “borrachento”. Em T_g , a mobilidade molecular é incrementada, dando lugar primeiro à diminuição da viscosidade. No estado vítreo, o módulo de armazenamento (G') que representa a aparência sólida ou resposta elástica do material se encontra no intervalo de 10^9 - 10^{11} Pa. Na transição de estado amorfo vítreo a estado borrachento, é observada uma diminuição característica de 10^3 - 10^5 Pa em G' , como também uma mudança nas propriedades reológicas. O módulo de perda (G''), que representa a aparência líquida ou a resposta viscosa do material, apresenta um máximo característico. A temperatura e o conteúdo de umidade na qual estas mudanças ocorrem dependerá de cada proteína, em particular.

Polissacarídeos e proteínas podem ter uma estrutura substancialmente desordenada, em solução ou em forma seca, e são portanto diretamente comparáveis a polímeros sintéticos. A natureza polar dos grupos funcionais nestes biopolímeros significa que as interações entre moléculas são relativamente fortes. Como resultado espera-se que as temperaturas de fusão e de transição vítrea, se encontrem ao redor de 200 °C. Na prática, tais temperaturas causarão degradação térmica das moléculas e então não é possível observar o comportamento da transição vítrea diretamente. Para isto, duas aproximações têm sido adotadas: o estudo do comportamento oligomérico, seguido de uma extrapolação a pesos moleculares altos, e o estudo dos efeitos plasticizantes de diluentes sobre a T_g como uma função do conteúdo do diluente. Estas últimas aproximações permitem observar a modificação do comportamento da transição vítrea por mudanças na composição. Ambas as aproximações têm sido usadas no estudo da transição vítrea de amidos. O limite de T_g para altos pesos moleculares foi encontrado em 227°C, tendo a água um forte efeito plasticizante, originando uma queda da T_g até 100°C com uma adição de 10% (p/p) de água, e até à temperatura ambiente com a adição de 20 % de água (Kokini *et al.* 1994).

Roos e Karel (1991a) estudaram a relação entre o conteúdo de umidade para sacarose no estado amorfo e em soluções congeladas; concluíram que a sacarose amorfa

apresentou uma transição térmica típica dos materiais amorfos. As temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão decresceram com o aumento do conteúdo de umidade.

Aguilera *et al.* (1993) estudaram a temperatura de transição vítrea e o colapso da estrutura de proteína hidrolisada e liofilizada de pescado e observaram que com o aumento da a_w de 0 a 0,64 a T_g diminuiu de 79,1 a -42,8 °C. Esses autores encontraram também que o colapso da estrutura foi iniciado a $a_w = 0,44$, o que correspondia a uma diferença de temperaturas ($T-T_g$) de 35,8 °C, sendo o escurecimento evidente ao redor da $a_w = 0,55$. Inoue e Ishikawa (1997) estudaram a transição vítrea de carne fresca de atum do tipo olhos grandes (*Thunnus obesus*) e de seu filtrado, encontrando influência do conteúdo de sal na temperatura de transição vítrea.

A equação de Gordon-Taylor (Gordon e Taylor, 1952) (Equação 4.5), relaciona a T_g de polímeros miscíveis, com as frações mássicas de seus constituintes e a T_g dos compostos puros.

$$T_{g\ m} = \frac{w_{g1} T_{g1} + w_{g2} T_{g2}}{w_1 + kw_2} \quad (4.5)$$

onde T_{gm} , T_{g1} e T_{g2} , são as temperaturas de transição vítrea da mistura binária e dos componentes puros, respectivamente; w_1 e w_2 , são as frações mássicas dos componentes puros e k , uma constante. Esta equação foi usada com sucesso para prever o efeito da plasticização da água na matriz de glutenina (Cocero e Kokini, 1991) e em proteína hidrolisada e liofilizada de pescado (Aguilera *et al.*, 1993, Baroni *et al.*, 2003).

A temperatura de transição vítrea à máxima formação do gelo (T_g') e o começo da fusão do gelo (T_m') ocorrem à temperatura constante e são independentes da concentração inicial do soluto. Teoricamente T_g' e T_m' deveriam coincidir, embora uma temperatura exata não seja típica da transição vítrea, que ocorre sobre um intervalo de temperatura de 10 a 20 °C (Roos e Karel, 1991a).

4.3 MATERIAL E MÉTODOS

4.3.1 Material

Utilizaram-se neste trabalho, filés de Tilápias (*Oreochromis niloticus*) adquiridas no mercado local e processadas antes das 24 horas da captura, com peso médio de 300-350 gramas; comprimento, 23-25 cm. Os filés de Tilápia, de espessura 1,3-1,5 cm e peso específico médio de 1,06 g/cm³, foram obtidos segundo a seguinte seqüência: lavagem, evisceração, filetagem, eliminação da pele e espinhas da zona ventral.

Soluções binárias aquosas de sacarose (40 % p/p) e de cloreto de sódio (26 % p/p) e solução ternária (66,67 g de NaCl mais 35,14 g de sacarose em 100 g de água) foram utilizadas para o presente estudo. Estas concentrações foram escolhidas por resultarem como as melhores, sob o ponto de vista da transferência de massa, no estudo da desidratação osmótica de filé de Tilápia em soluções aquosas binárias de sal e açúcar (NaCl e sacarose) e ternária (NaCl-água-sacarose).

4.3.2 Métodos

4.3.2.1 Procedimento experimental na determinação da temperatura de desnaturação

Os filés, sem pele, foram imersos nas soluções descritas no item anterior a uma temperatura constante de 20°C; foi usada uma relação pescado/solução de 1/10. As amostras de filés foram retiradas em tempos crescentes, com a finalidade de se obter filés com concentrações crescentes de solutos; estes foram escorridos e secos superficialmente com papel e posteriormente armazenados por 12 horas a 4°C, com a finalidade de uniformizar o conteúdo de água e solutos nos filés. A seguir, os filés foram triturados e alíquotas para a determinação de conteúdo de água e solutos foram tomadas. O teor de cloreto de sódio foi determinado por quantificação de íons Na⁺ usando um fotômetro de chama Analyser 910M. O conteúdo de sacarose foi determinado pelo método de Lane e Eynon (Ranganna, 1977), o conteúdo de água pelo método clássico.

Para as análises por calorimetria diferencial de varredura, alíquotas de 10-15 gramas foram tomadas e colocadas em panelinhas TA de alumínio, fechadas hermeticamente e pesadas ($\pm 0,01$ mg) numa microbalança (CAHAN C35). Essas análises foram realizadas em um calorímetro diferencial de varredura com temperatura modulada TMDSC-TA2920 (TA Instruments Inc.), utilizando hélio como gás de purga com um fluxo 25 mL/min, com sistema de refrigeração mecânico (RCS) (TA Instruments), operado com fluxo de 55 mL/min de N₂, taxa de aquecimento de 10°C/min, entre 15 e 90°C e com uma panelinha vazia como referência. O aparelho foi calibrado com índio ($T_{\text{(fusão)}}=156,6^{\circ}\text{C}$ e $\Delta H_{\text{(fusão)}}=28,71$ J/g) e água milli-Q ($T_{\text{(fusão)}}=0,01$ e $\Delta H_{\text{(fusão)}}=335$ J/g). Considerou-se como temperatura (T_d) e entalpia (ΔH_d) de desnaturação, a temperatura onde ocorreu o pico e a área sobre as endotermas, respectivamente, ambos calculados com o emprego do programa Universal Analysis V.2.5H (TA Instruments). As análises foram realizadas em triplicatas.

4.3.2.2 Procedimento experimental na determinação da T_g

Os filés, obtidos como descrito no item anterior, foram imersos nas soluções anteriormente mencionadas, utilizadas para desidratação osmótica, por 5 horas sob agitação constante. A relação de volumes da solução e o filé foi de 10/1. Depois do processo, as amostras foram lavadas com água destilada e posteriormente secas com papel absorvente para remover a umidade superficial.

Os filés frescos e osmoticamente desidratados foram congelados com nitrogênio líquido e colocados em liofilizador (Bench Freeze-dryer Heto-FD3, Germany, -55°C , 0.05 bar) por 48 horas, ao final das quais, as amostras foram moídas e guardadas em dessecador contendo P₂O₅ até peso constante. Estas amostras foram consideradas livres de água. Depois disso, as amostras foram colocadas em cápsulas de alumínio do TMDSC, pesadas ($\pm 0,01$ mg) numa microbalança (CAHAN C35), e condicionadas em dessecadores com soluções super-saturadas que proporcionaram ambientes de umidades relativas diferentes

(Tabela 4.1) à 25°C, até que o equilíbrio foi alcançado. O conteúdo de água foi calculado pela variação da massa da amostra.

Tabela 4.1 Relação das soluções saturadas de sais e umidades relativas proporcionadas

Sal	Umidade Relativa (%)
LiCl	11,30
CH ₃ COOK	23,40
MgCl ₂ ·6H ₂ O	32,90
K ₂ CO ₄	44,30
Mg(NO ₃) ₂	53,40
NaNO ₂	61,10
NaCl	76,40
KCl	84,60

O equipamento empregado foi um calorímetro diferencial de varredura com temperatura modulada TMDSC-TA2920 (TA Instruments Inc.). As amostras foram hermeticamente fechadas nas cápsulas de alumínio, utilizou-se uma cápsula vazia como referência. O aparelho foi calibrado com índio ($T_{\text{(fusão)}}=156,6^{\circ}\text{C}$ e $\Delta H_{\text{(fusão)}}=28,71 \text{ J/g}$) e água milli-Q ($T_{\text{(fusão)}}=0,01$ e $\Delta H_{\text{(fusão)}}=335 \text{ J/g}$). Para o resfriamento da amostra, foi empregado nitrogênio líquido, quando temperaturas menores de -60°C foram necessárias; quando não, foi utilizado o sistema de refrigeração mecânico (RCS).

Depois do resfriamento das amostras à uma taxa de $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até -130°C , a temperatura de transição vítrea (T_g) foi medida sobre o termograma obtido pelo aquecimento da amostra a uma taxa de $3.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (período de 40s e amplitude de 0.5°C) até, em alguns casos, de 200°C . As condições adequadas de modulação (frequência e amplitude) foram selecionadas, mediante testes prévios, utilizando o método das figuras de Lissajous.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 Temperatura de desnaturação

Os termogramas do filé fresco, sem tratamento, assim como os imersos em solução de cloreto de sódio estão apresentados na Figura 4.4. Pode-se observar na curva do filé fresco, como relatado por diversos autores no estudo de proteínas miofibrilares de diferentes espécies animais (Wright *et al.*, 1977; Park e Lanier, 1989; Ma e Harwalkar, 1991; Monterrey-Quintero e Sobral, 2000; Furukawa *et al.*, 2003; entre outros) a ocorrência de duas nítidas endotermas e uma inflexão (“shoulder”) após o primeiro pico. A primeira endoterma ($T_d=54,69\pm 0,22^\circ\text{C}$) está associada à desnaturação da miosina e a segunda ($75,19\pm 0,11^\circ\text{C}$), a da actina. Esse resultado é similar ao obtido por Monterrey e Sobral (2000), que determinaram $T_d= 54,4\pm 0,2$ da miosina e $T_d =75,90\pm 0,2$ da actina da Tilápia, embora diferente do relatado por Park e Lanier (1989) para a miosina ($T_d=58,7\pm 0,5^\circ\text{C}$), mas similar ao valor determinado para a actina ($T_d=74^\circ\text{C}$), ambos os trabalhos realizados com músculo de Tilápia.

Na mesma figura, observa-se uma mudança do perfil das curvas de DSC com a presença do cloreto de sódio no músculo, consequência da alteração da estabilidade térmica das proteínas. A diminuição dessa estabilidade implicou na redução da temperatura de desnaturação (Park e Lanier, 1989). A presença do sal no músculo provocou o deslocamento da temperatura de desnaturação, T_d , da miosina e a actina para menores valores (em torno de 6 e 5°C para miosina e actina, respectivamente) com o aumento do conteúdo de cloreto de sódio e que ocorreu redução das áreas dos picos, ou seja, as entalpias de desnaturação diminuíram. Observou-se ainda o desaparecimento da endoterma que indicava a presença da miosina, nas amostras com 11,4 % de NaCl. Este comportamento foi o esperado, dado que o cloreto de sódio tem a particularidade de fazer decrescer significativamente a estabilidade térmica das proteínas miofibrilares, provocando desnaturação a menores temperaturas com requerimento de menor quantidade de energia (Park e Lanier, 1989). No entanto, um aumento na temperatura de desnaturação com o au-

mento de cloreto de sódio na globulina de aveia foi reportado por Harwalkar e Ma, 1987. A melhora da termoestabilidade deste tipo de proteína foi atribuída ao aumento das interações hidrofóbicas na conformação nativa desta proteína (Danilevko *et al.*, 1985). Cabe mencionar a diferença na estrutura destes dois tipos de proteínas, por um lado, a estrutura estável e uma elevada hidrofobia superficial (maior quantidade de grupos apolares) das proteínas globulares e por outro, uma alta hidrofiliçidade das proteínas miosina e actina (maior quantidade de grupos polares) (Cheftel e Cuq, 1984).

Na Figura 4.4, observa-se que a diminuição da temperatura de desnaturação da miosina, presente no filé de Tilápia com o aumento do conteúdo de cloreto de sódio no filé tem um comportamento linear.

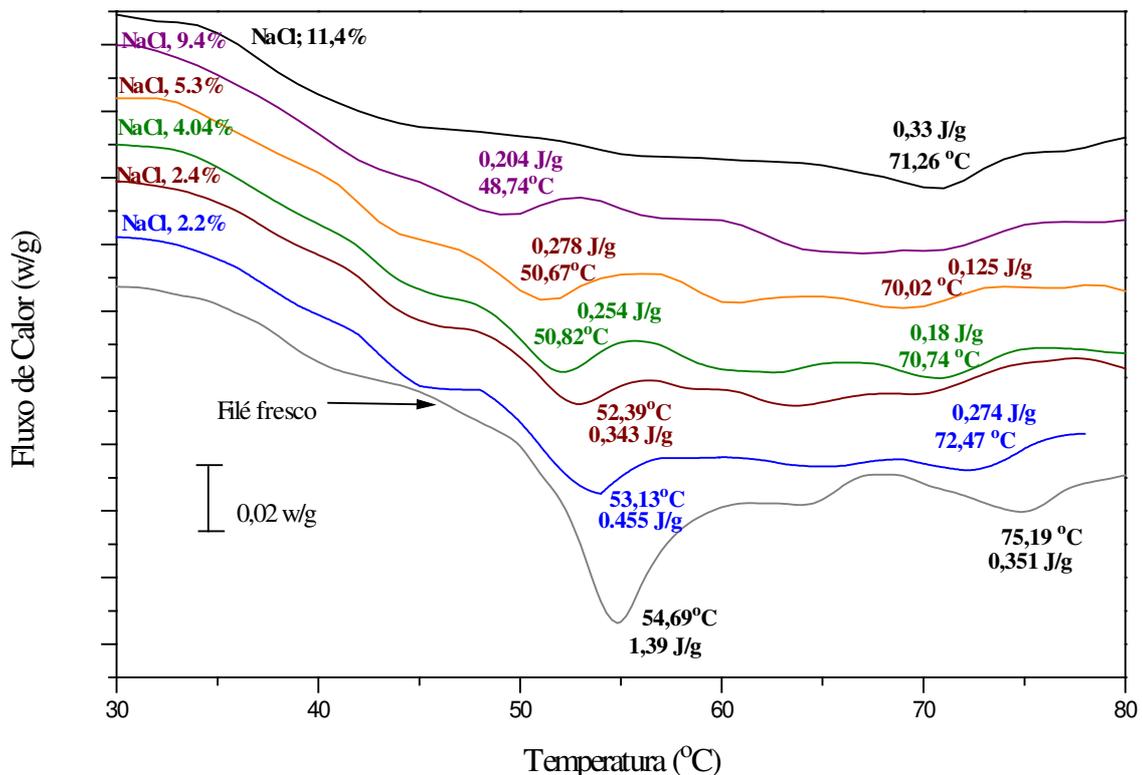


Figura 4.4. Termogramas de músculo de Tilápia com diferentes conteúdos de cloreto de sódio.

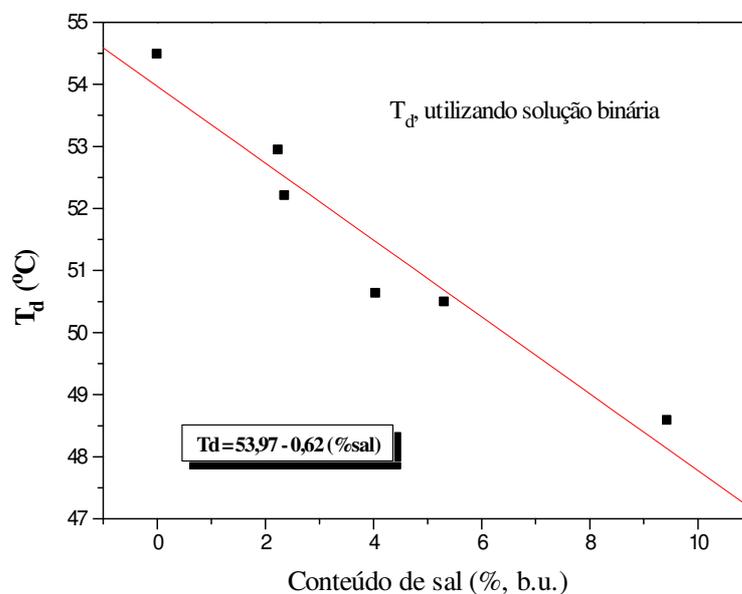


Figura 4.5. T_d em função do conteúdo de sal no filé, quando utilizada solução binária NaCl-água.

Na Figura 4.6 apresentam-se as curvas obtidas da análise calorimétrica do filé impregnado com sacarose. A presença de sacarose no músculo fez aumentar o pico da miosina, escondendo o pico que aparece no termograma do filé fresco entre as duas principais proteínas. A influência do conteúdo de sacarose na temperatura de desnaturação da miosina e da actina pode ser observada nessa figura. Os termogramas gerados indicam que a temperatura de desnaturação aumentou com o aumento do conteúdo de sacarose (aproximadamente 3°C para um ganho de 9,6 % de açúcar no filé), por sua vez assinala um efeito estabilizante das proteínas, mais pronunciado na miosina. Esse efeito estabilizante, também observado por Park e Lanier (1989) no estudo calorimétrico de músculo de Tilápia com 8 % de sacarose, aumentando a T_d da miosina em 2,5°C, é explicado por Wimmer *et al.* (1997): o aumento da T_d é produto do ordenamento do solvente em torno das moléculas de proteínas, provocando consequentemente, aumento das interações hidrofóbicas nessas

macromoléculas. Segundo Ismond *et al.*(1988) a sacarose provocou uma diminuição da hidrofobicidade na superfície, sugerindo que a influência do açúcar sobre a conformação da proteína foi principalmente através de um efeito indireto nas interações hidrofóbicas. Uma variação linear da temperatura de desnaturação da miosina em relação ao aumento do conteúdo de sacarose no filé de Tilápia pode ser observada na Figura 4.7.

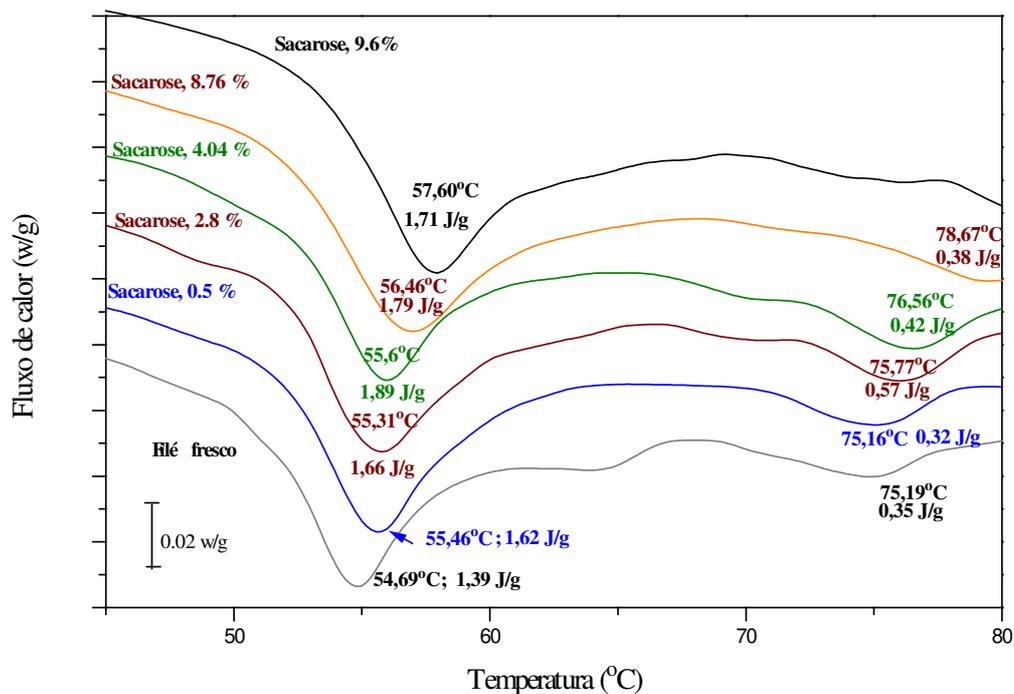


Figura 4.6. Termogramas de DSC de músculo de Tilápia com diferentes conteúdos de sacarose

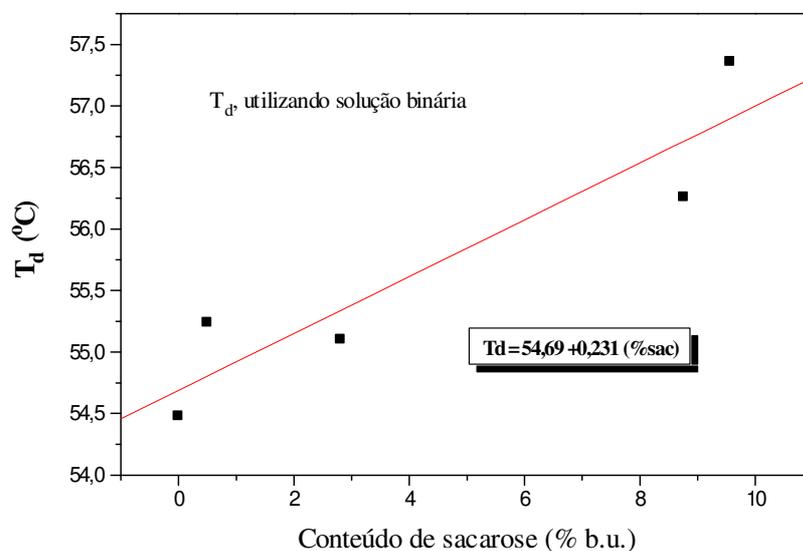


Figura 4.7. T_d em função do conteúdo de sacarose no filé, quando utilizada solução binária sacarose-água

Os termogramas, resultado da análise calorimétrica, quando foram utilizadas soluções ternárias e o músculo foi impregnado com cloreto de sódio e sacarose, podem ser analisados na Figura 4.8. As temperaturas de desnaturação foram deslocadas para menores valores com o aumento do cloreto de sódio e as entalpias de desnaturação diminuíram, observando-se pouca influência da sacarose sobre a estabilidade térmica da proteína. Este comportamento pode ser observado com clareza nas curvas verde (4,9 e 4,5% de conteúdo de NaCl e sacarose, respectivamente) e roxa (4,9 e 6,2% de conteúdo de NaCl e sacarose, respectivamente) que, para similar conteúdo de NaCl e diferentes conteúdo de sacarose apresentaram similares temperaturas de desnaturação. Park e Lainer (1990) relataram que a adição de açúcar não restaura a perda da estabilidade da proteína induzida pelo sal, fato observado quando comparou-se o tempo necessário para desnaturar as proteínas com adição do cloreto de sódio e açúcar, encontrando um tempo maior para a desnaturação das proteínas com a adição de açúcar, no entanto os tempos para a desnaturação das proteínas com a adição de sal foram ligeiramente modificados na presença do açúcar. A influência da sacarose na estabilidade da proteína pode ser analisada por comparação das retas nas Figuras 4.5 e 4.9, observando-se nas mesmas, uma pequena mudança nos valores das

tangentes das retas, quando graficadas as temperaturas de desnaturação versus o conteúdo de cloreto de sódio no músculo de peixe (-0,62 e-0,56, para os filés tratados com solução binária aquosa de NaCl e com solução ternária, NaCl-água-sacarose, respectivamente). Ou seja ocorre uma pequena diminuição deste valor, quando utilizada solução ternária, indicando a pouca influência da sacarose, considerando a tangente positiva (0,23) quando foi o único soluto presente no filé (Figura 4.7).

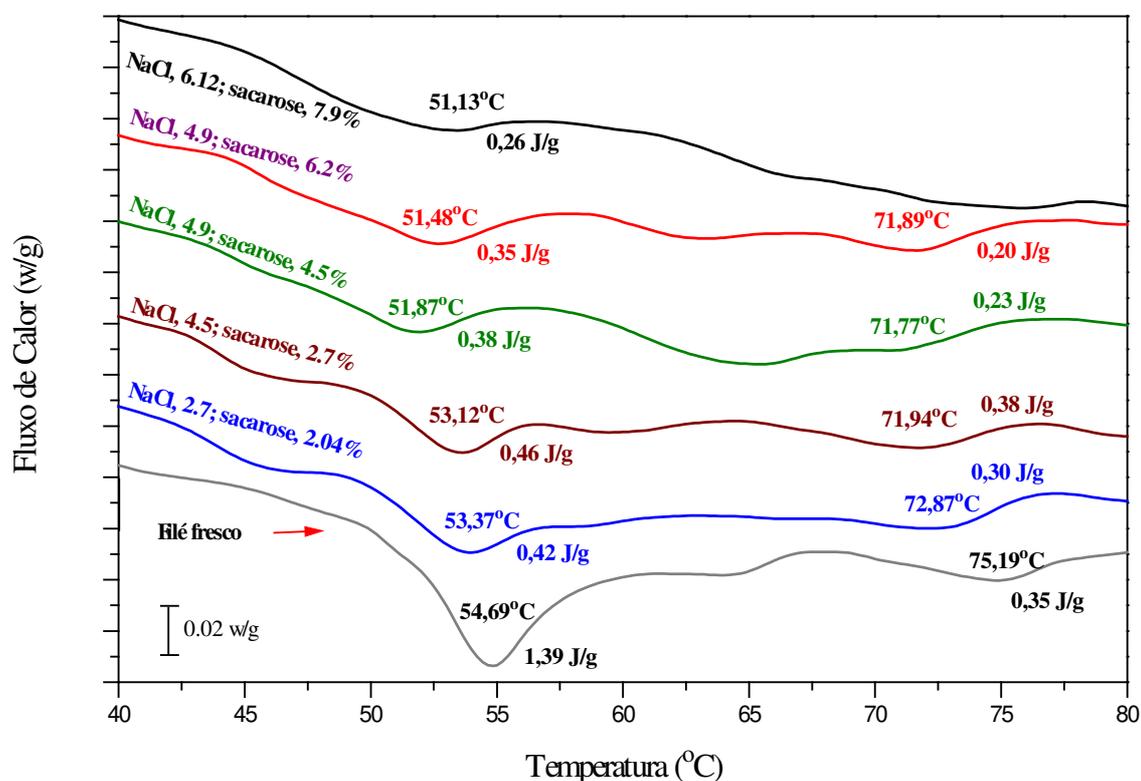


Figura 4.8. Termogramas de DSC de músculo de Tilápia com diferentes conteúdos de NaCl e sacarose

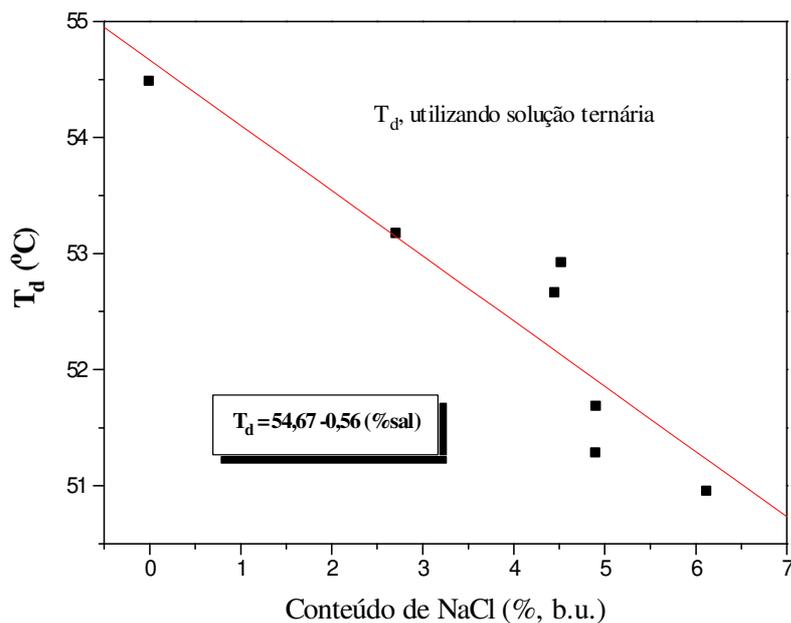


Figura 4.9. T_d em função do conteúdo de NaCl no filé, quando utilizada solução ternária NaCl-água-sacarose

4.4.2 Temperatura de transição vítrea

Os filés de Tilápia, após a imersão em soluções aquosas binárias, de cloreto de sódio e sacarose, e ternária (NaCl-água-sacarose) alcançaram a seguinte composição em solutos:

Solução aquosa de NaCl : 14,3 % b.u. ; 45,7 % b.s.

Solução aquosa de sacarose : 11,7 % b.u. ; 38,6 % b.s

Solução ternária :- NaCl =7,1 % b.u.; 17,54 % b.s.

- Sacarose =7,6 %b.u.; 18,8 % b.s.

A figura de Lissajous, com formação de elipses simétricas junto a ondas perfeitas, é apresentada na Figura 4.10. Para o caso específico de filé de peixe, a modulação adequada resultou: amplitude, 0,5; período, 40 s e taxa de aquecimento de 3,5°C/min. Segundo Boller *et al.* (1994), Braga (2002), Baroni *et al.* (2003), entre outros, estas duas características indicam um comportamento linear entre a perturbação (temperatura

modulada) e a resposta (fluxo de calor modulado) e que o estado estável foi alcançado, visto que a deconvolução do sinal do fluxo de calor é realizada através da transformada de Fourier, que se baseia nestes princípios. Em testes prévios de calorimetria se experimentaram diversas condições, encontrando-se que a distorção das figuras de Lissajous vai aumentando com o aumento da amplitude da temperatura, de acordo com Braga (2002) e Baroni *et al.* (2003). Segundo Baroni *et al.* (2003), o uso de grandes períodos favorece a forma elíptica da figura de Lissajous, embora comprometa o requerimento de um mínimo de ciclos, na faixa da transição térmica.

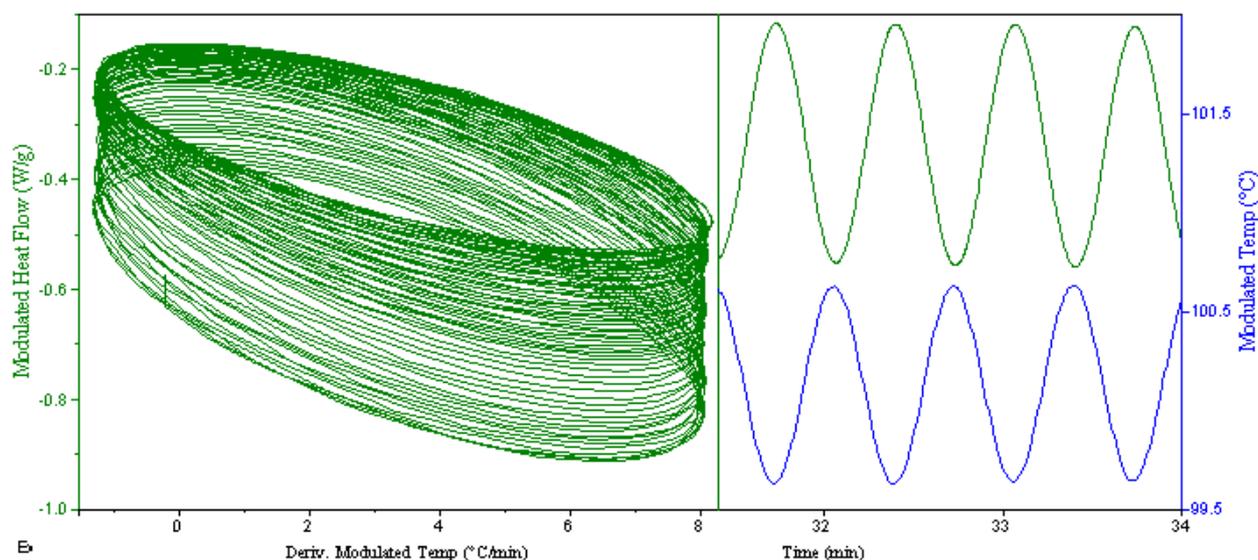


Figura 4.10. Figura de Lissajous obtida durante o aquecimento dos filés de Tilápia (3,5 °C/min; amplitude, $\pm 0,5$ °C e período, 40 s)

Curvas da umidade de equilíbrio nos filés sem tratamento e submetidos à desidratação osmótica com soluções aquosas de NaCl, sacarose e com ambos os solutos, versus a sua atividade de água, isotermas de adsorção, são apresentadas na Figura 4.11. As características de sorção são muito importantes para avaliar a influência dos tratamentos osmóticos na transição vítrea do material, dado que a água é um dos mais importantes plasticizantes (Baroni *et al.*, 2003). Os dados experimentais foram ajustados ao modelo de

GAB, modificação do modelo de BET que é baseado no conceito de adsorção em multicamadas, aplicável à ampla faixa de atividade de água. Esta equação, recomendada pelo projeto COST90 para isotermas de sorção de alimentos (Spiess e Wolf, 1987) é apresentada a seguir:

$$X_w = \frac{MCKa_w}{(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CKa_w)} \quad (4.6)$$

onde C e K são constantes e M é a umidade de monocamada. Os parâmetros obtidos e os coeficientes de determinação são mostrados na Tabela 4. 2.

Na Figura 4.11, observa-se que até, aproximadamente uma a_w de 0,5, todos os filés sem e com tratamentos, tem um comportamento similar, em relação ao conteúdo de água para uma mesma atividade de água, já a partir desse valor o filé sem tratamento se apresenta como menos higroscópico; notando-se que a higroscopicidade aumenta com o conteúdo do soluto, sendo maior na presença do NaCl e observando-se uma clara sinergia, quando os dois solutos estão presentes no filé.

Tabela 4.2 Parâmetros da equação de GAB para filés de Tilápia

Filé	M	C	K	R ²
Não tratado	0,04956	7,06883	0,95653	0,95582
contendo NaCl	0,05216	7,89706	1,08376	0,99962
contendo sacarose	0,08102	1,0568	0,94607	0,98873
contendo NaCl e sacarose	0,09831	0,93545	1,04895	0,99028

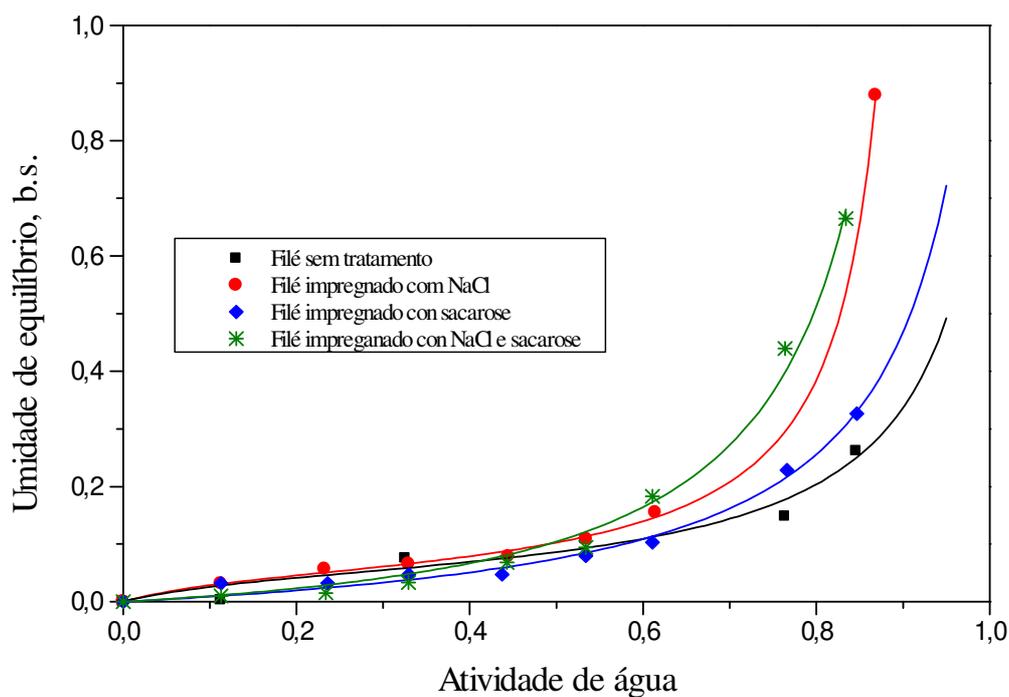


Figura 4.11. Isotermas de adsorção de filés de Tilápia com diferentes tratamentos

Nas Figuras 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 apresentam-se os termogramas de filé sem tratamento, filé contendo NaCl, sacarose e ambos os solutos, respectivamente. Observa-se nestas o fluxo de calor total e os fluxos de calores reversível e irreversível. Estes gráficos mostram, como mencionado por Reading *et al.*, (1993), Bell e Touma (1996), Baroni *et al* (2003), que quando se usou TMSDC, ocorre a separação dos picos de relaxação irreversível (em curva de fluxo de calor irreversível) dos de transição vítrea reversível (em curva de fluxo de calor reversível) que se encontram sobrepostos na curva de fluxo de calor total,

permitindo, desta forma, distinguir e identificar facilmente estes fenômenos. A temperatura (ou mais propriamente dito a faixa de temperatura) de transição vítrea, T_g , é observada com uma mudança de nível endotérmico da linha base, ou seja, ocorre uma mudança no fluxo de calor reversível produzida por uma mudança no calor específico (C_p) do filé.

Transições de fase nos filés desidratados osmoticamente em soluções contendo cloreto de sódio (Figuras 4.13 e 4.15) notam-se com maior clareza, indicando um ΔC_p maior. Inowe e Ishikawa (1997), no estudo da influência do NaCl e umidade na transição vítrea de um tipo de atum, encontraram que o ΔC_p aumentava com o aumento de NaCl, isto possivelmente por que o cloreto de sódio reage com as proteínas, precisando de maior energia para uma mudança da mobilidade molecular (MM). Segundo Brake e Fennema (1999), a MM é estimada a partir da T_g' (temperatura de transição vítrea sob condição de concentração de congelamento máximo) e vem a ser uma medida potencial para avaliar a estabilidade dos alimentos que se deterioram, como resultado de eventos limitados pela difusão. A MM pode decrescer a uma temperatura específica, com o correspondente aumento da estabilidade dos produtos alimentares que são dependentes de tais eventos. As T_g são ligeiramente menores que a T_g' , usualmente não mais que 1°C (Brake e Fennema, 1999). Segundo Baroni *et al.* (2003), como o ΔC_p é relacionado à MM durante a transição vítrea, amostras com alto conteúdo de água apresentam altos valores de ΔC_p . Não obstante, ΔC_p está também relacionado ao nível de agregação/reorganização das moléculas; o alto valor encontrado de ΔC_p para amostras perto da água livre significa que são, provavelmente vitrificados com um maior desordem (Brake e Fennema, 1999).

Além disso, na Figura 4.12 observa-se, nas curvas de fluxo total de calor e fluxo de calor irreversível, um grande pico endotérmico a altas temperaturas (aproximadamente 130°C), que, provavelmente, representam uma ruptura das ligações de hidrogênio dentro das proteínas a baixo conteúdo de umidade, fato também observado por Bell e Touma (1996), que reportaram este mesmo comportamento para gelatina com 10,6% de umidade (b.u).

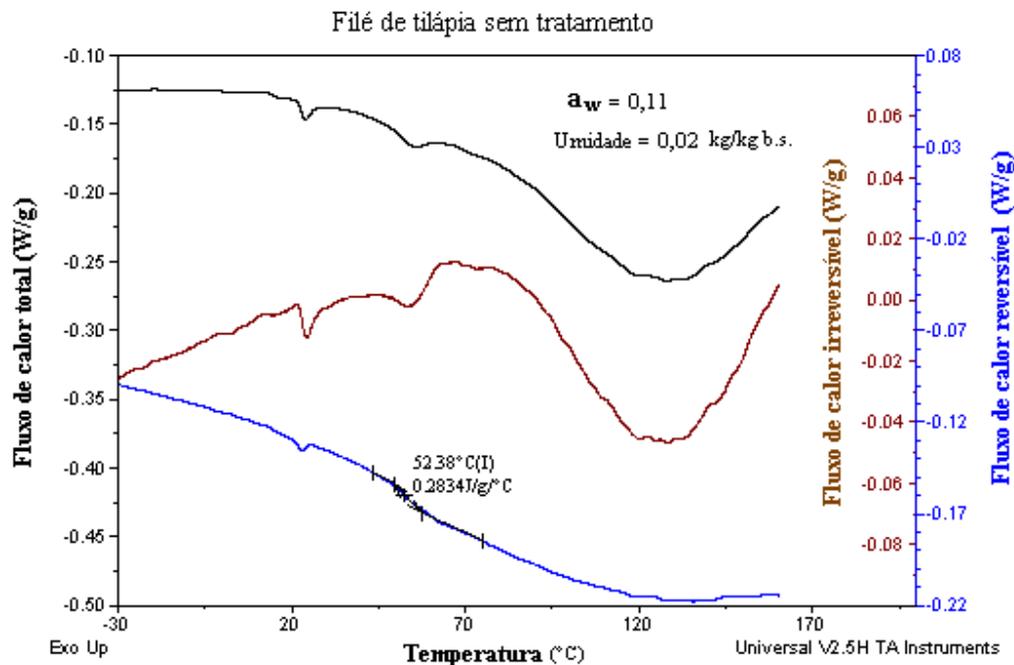


Figura 4.12. Termogramas do filé de Tilápia sem tratamento.

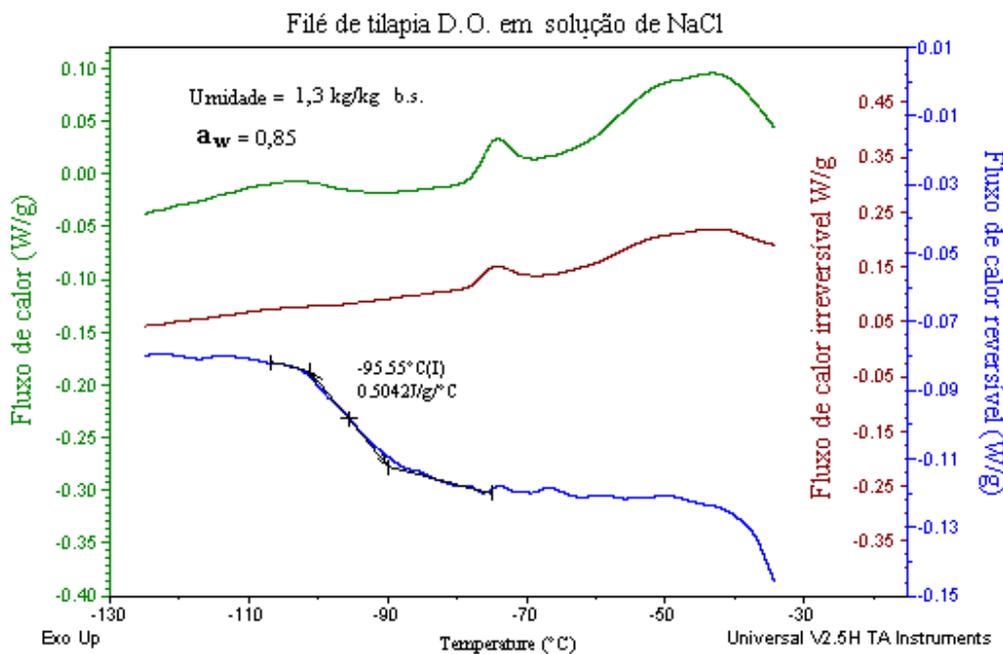


Figura 4.13. Termogramas de filé de Tilápia desidratado osmoticamente em solução de NaCl.

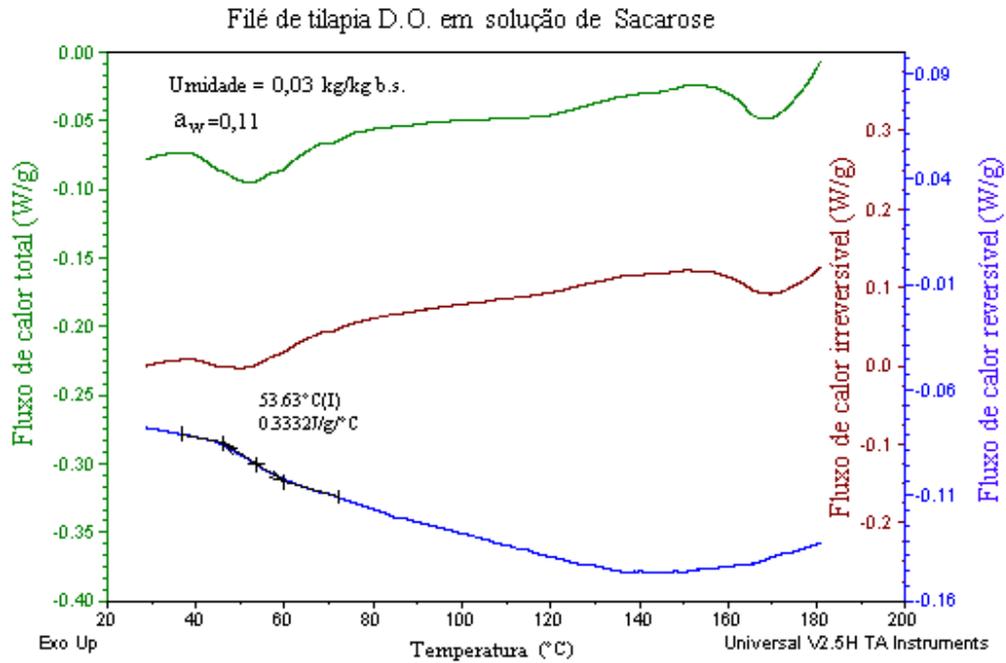


Figura 4.14. Termogramas de filé de Tilápia desidratado osmoticamente em solução de sacarose.

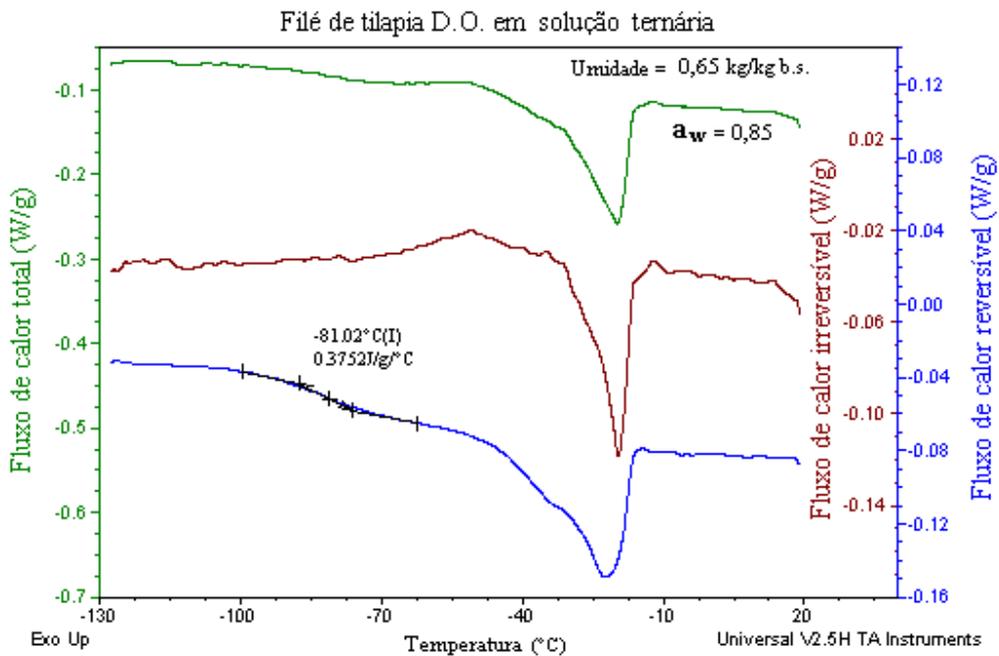


Figura 4.15. Termogramas de filé de Tilápia desidratado osmoticamente em solução ternária (NaCl-água-sacarose).

Os valores de T_g obtidos apresentam-se nas próprias figuras (4.16-4.19), mostrando que dado a ampla faixa de atividade de água, estes valores também flutuaram em ampla faixa de valores. Os fluxos de calor reversíveis para filé de Tilápia sem tratamento, para diferentes atividades de água, onde é possível observar as temperaturas de transição vítrea, são apresentados na Figura 4.16. Observa-se que, de modo geral, a T_g vai se deslocando para valores menores com o aumento da atividade de água, comportamento, esperado por ter a água uma função plasticizante (Roos, 1995). Embora isto não tinha acontecido para o filé com $a_w=0,44$, este comportamento contraditório poderia ser explicado-se pelo fato que as umidades para as atividades de água de 0,11 e 0,44 foram relativamente próximas (0,03 e 0,07 kg/kg, b.s.), conforme pode ser observado na Figura 4.11. No entanto, Inohue e Ishikawa (1997), no estudo calorimétrico de um tipo de atum, encontraram, para uma faixa de umidade de 68,2 a 90,3%, que a T_g independeu da umidade inicial das amostras. Estes autores também observaram que o ΔC_p diminuiu com o aumento da umidade; esta última observação foi parcialmente reproduzida neste trabalho. Nos termogramas do filé com impregnação de sacarose (Figura 4.18) foi observado similar comportamento, embora não conclusivo nos casos do filé sem tratamento (Figura 4.16) e com impregnação de NaCl (Figura 4.17) e contrario no outro caso, filés desidratados osmoticamente com solução ternária NaCl-água-sacarose (Figura 4.19).

Os valores de T_g encontrados neste trabalho foram maiores que os reportados por Aguilera *et al.* (1993) para proteína hidrolizada de pescado; isto, possivelmente, porque na proteína hidrolizada se incrementa a exposição dos radicais hidrófilicos presentes nos aminoácidos, que determinariam uma maior higroscopicidade, embora similar ao encontrado por Inohue e Ishikawa (1997) para um tipo de atum.

Os termogramas apresentados na Figura 4.16 indicam, por exemplo, que é possível armazenar, em condições adequadas, filé de Tilápia seco à temperatura ambiente a uma umidade relativa de 44%. A diferença entre a temperatura de armazenamento e a temperatura de transição vítrea ($T-T_g$) tem sido usada como um parâmetro ajustável para descrever a taxa das mudanças físicas sobre a T_g (Ross e Karel, 1992). A aceleração das

mudanças deteriorativas como uma função de $(T-T_g)$ é o resultado da diminuição da viscosidade, que conseqüentemente incrementa a mobilidade das moléculas.

Os termogramas do fluxo de calor reversível dos filés desidratados osmoticamente em soluções aquosas de NaCl com diferentes atividades de água são apresentados na Figura 4.17. Nestes termogramas, observa-se que a T_g diminui com o aumento da atividade de água devido ao efeito plasticizante da água (Roos, 1995; Sá e Sereno, 1994), embora este comportamento não seja linear (Figura 20). Foi encontrado que decresceu desde um valor de 82,60 °C com a_w de 0,11 (umidade=0,03, b.s.) até -95,64 °C com a_w de 0,85 (umidade=1,02, b.s.)

Na mesma figura, no termograma a 53% de umidade relativa, também é possível observar que o filé poderia ser armazenado a temperatura ambiente à mencionada umidade relativa.

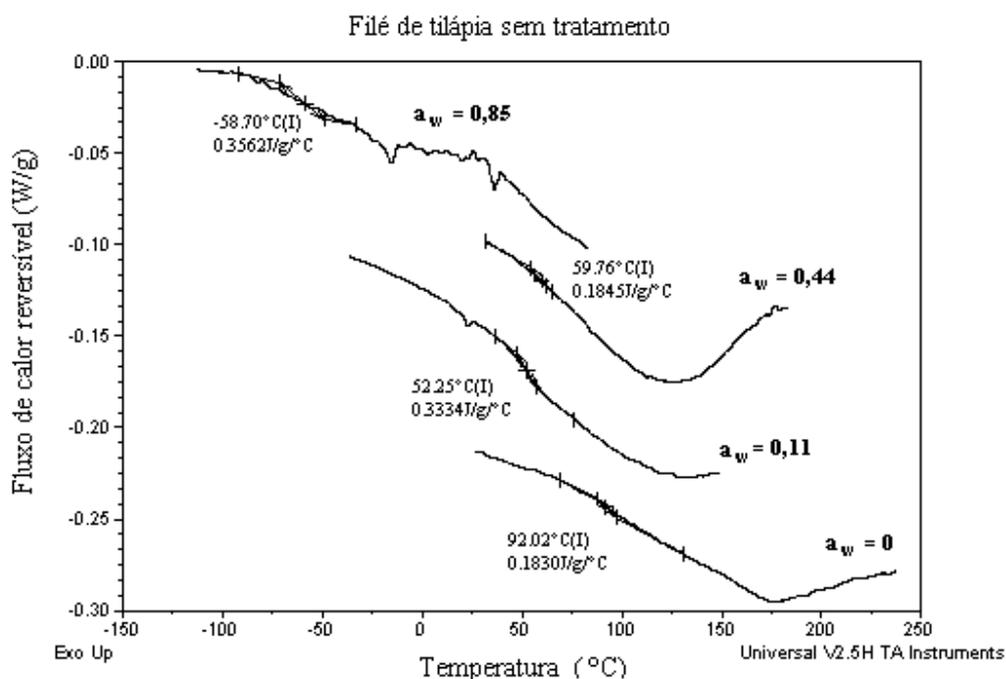


Figura 4.16. Termogramas de filé de Tilápia ao natura a diferentes atividades de água.

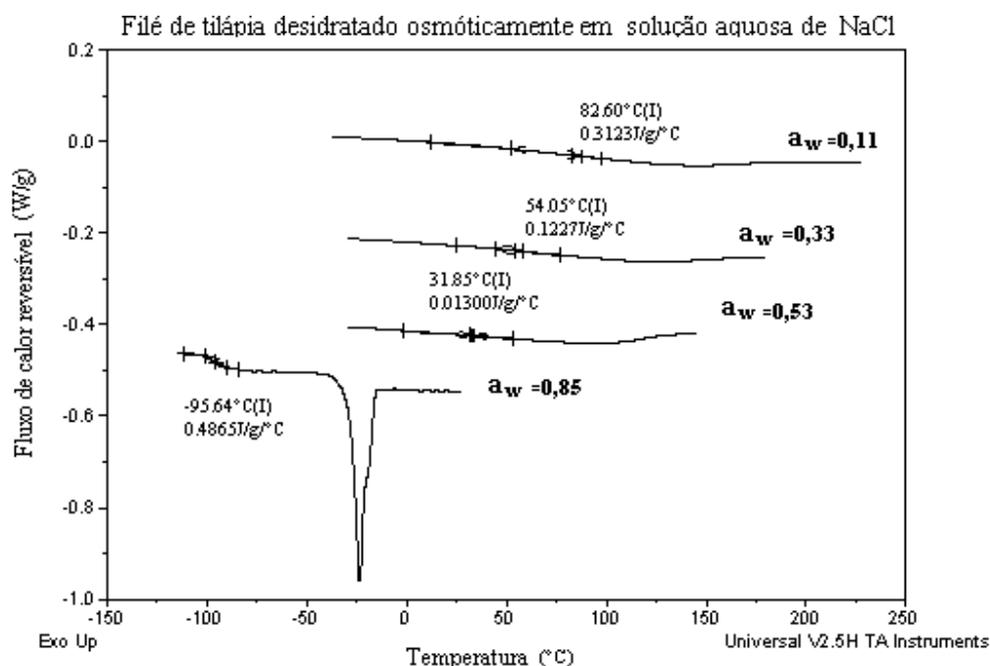


Figura 4.17. Termogramas de filé de Tilápia desidratado osmoticamente em solução binária (NaCl-água).

O comportamento observado nas figuras anteriores, também é observado nas Figuras 4.18 e 4.19 que apresentam os termogramas de fluxo de calor reversível para filés com diferentes atividades de água, desidratados osmoticamente em solução de sacarose e em solução ternária, respectivamente. Observam-se as mudanças da linha de base do fluxo de calor reversível, sendo mais notáveis a maiores valores de atividade de água. O efeito plasticizante da água pode ser observado nestas figuras, assim como por valores reportados para proteínas vegetais na literatura (Cocero e Kokini, 1991).

Na Figura 4.20 graficaram-se as temperaturas de transição vítrea dos filés sem tratamento e desidratados osmoticamente versus a atividade de água correspondente. As curvas para filés sem tratamento e para filés impregnados com cloreto de sódio apresentam

um comportamento similar; a baixas atividades de água (até aproximadamente, 0,5) a variação de T_g é pequena, a maiores atividades de água (mais de 0,5) a T_g diminuiu rapidamente com o aumento da a_w seguindo um comportamento não linear. A curva para o filé tratado com solução ternária, apresentou uma forma diferente, neste caso a T_g diminuiu continuamente até uma atividade de água de 0,75, a partir do qual, mostrou uma tendência a ser constante.

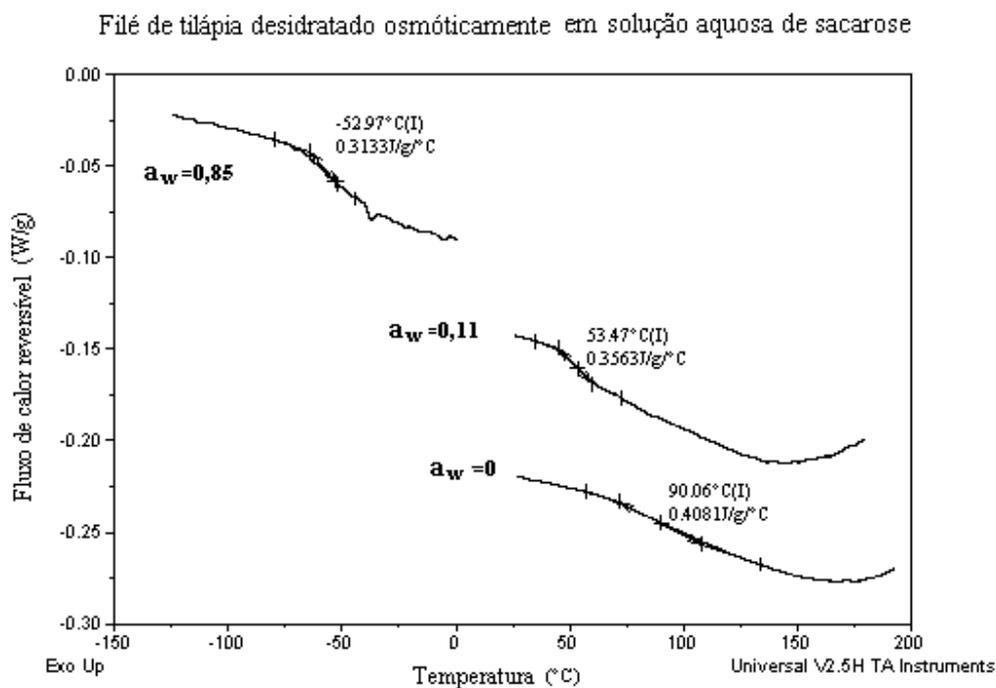


Figura 4.18. Termogramas de filé de Tilápia desidratado osmoticamente em solução binária (sacarose-água).

Filé de tilápia desidratado osmoticamente em solução ternária (NaCl-água-sacarose)

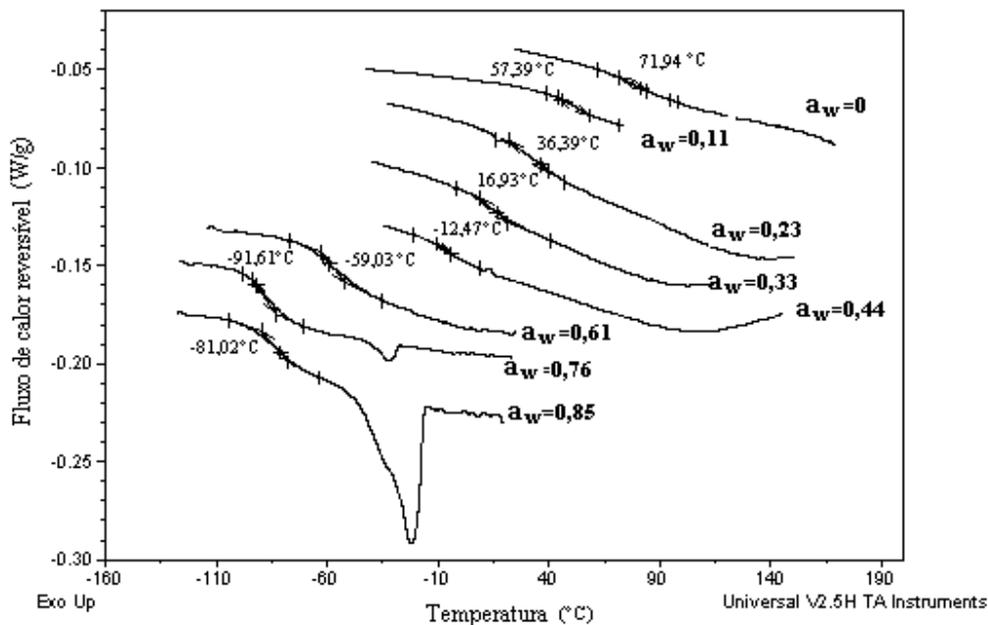


Figura 4.19. Termogramas de filé de Tilápia desidratado osmoticamente em solução ternária (NaCl-água-sacarose).

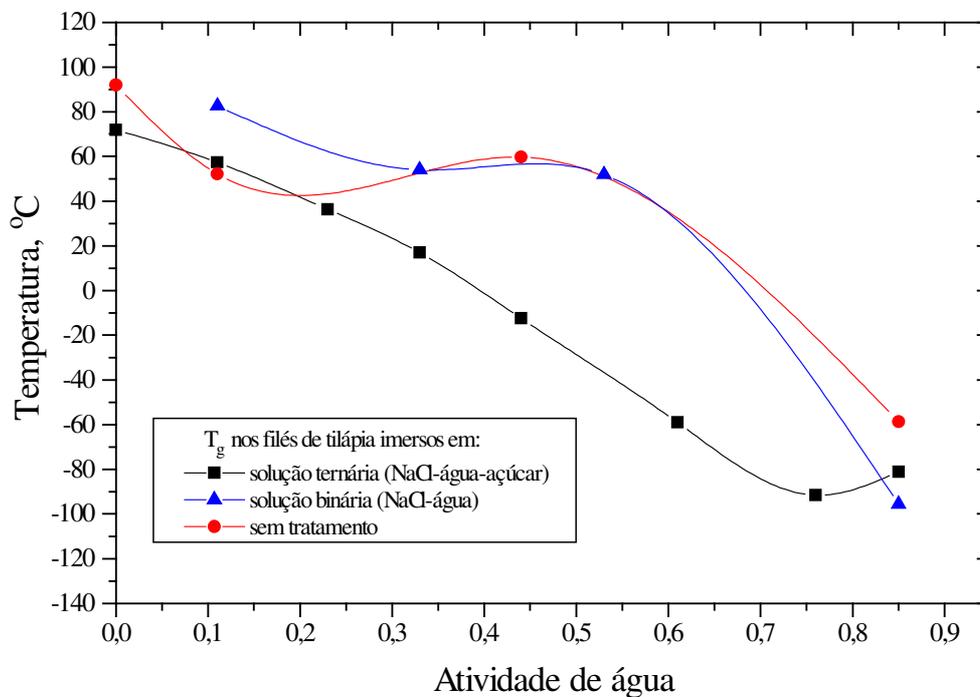


Figura 4.20. Temperatura de transição vítrea em função da atividade de água.

Nas Figuras 4.21 e 4.22 são apresentados os termogramas dos filés submetidos aos diferentes pré-tratamentos (soluções binárias de sal e sacarose e solução ternária de NaCl-água-sacarose) ou não, a uma mesma atividade de água. Observa-se que para uma atividade de água de 0,11, a temperatura de transição vítrea do filé desidratado osmoticamente em solução de açúcar é similar à de filé de peixe sem tratamento, indicando que a presença de sacarose no músculo, para essa atividade de água, não influencia sobre esta temperatura. O filé desidratado osmoticamente em solução de NaCl, entretanto, apresentou um valor maior que nos outros filés.

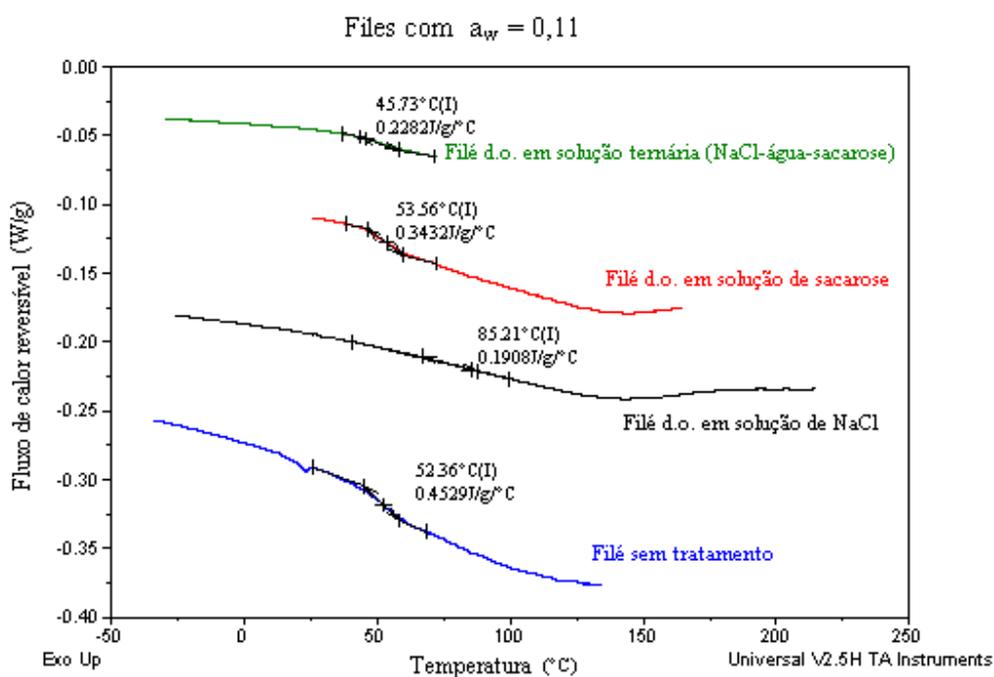


Figura 4.21. Termogramas de filé de Tilápia ao natura e desidratados osmoticamente nas diferentes soluções; U.R., 11%

As temperaturas de transição de fase para os filés com e sem tratamento a um valor de atividade de água igual a 0,85 são mostradas na Figura 4.22. Comparando os valores resultantes de T_g , entre o filé sem tratamento e os outros, nota-se que os filés que contém NaCl resultaram em valores menores, já o filé que continha sacarose alcançou um maior valor. Esse resultado estaria de acordo com o relatado por Bell e Hageman (1996) que relacionaram a temperatura de desnaturação com a T_g , encontrando que os valores de temperatura de desnaturação foram maiores para maiores T_g , resultando numa relação exponencial. Outro detalhe interessante de observar é o caráter sinérgico dos solutos, à baixa atividade de água, alcançando valores de T_g menores que os obtidos com a participação individual dos solutos. Inoue e Ishikawa (1997) encontraram que a T_g de proteínas filtradas de peixe (atuns) diminuiu com o aumento da concentração de sal.

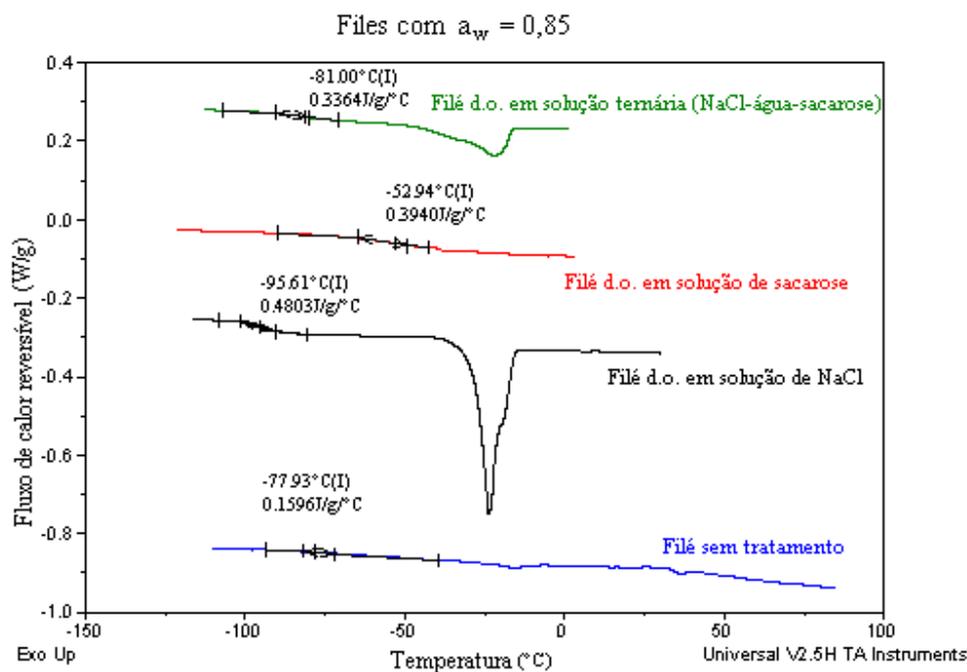


Figura 4.22. Termogramas de filé de Tilápia ao natura e desidratados osmoticamente nas diferentes soluções; U.R., 85%.

4.5 CONCLUSÕES

Do estudo calorimétrico dos filés de Tilápia desidratados osmoticamente, pode-se concluir o que segue:

- A temperatura de desnaturação, T_d , da miosina diminuiu (em torno de 5-7 °C) com o aumento do conteúdo de cloreto de sódio. A temperatura de desnaturação aumentou ligeiramente com o aumento do conteúdo de sacarose (aproximadamente 3 graus para um ganho de 9,6 % de açúcar no filé).
- Quando utilizada solução ternária, NaCl-água-sacarose, observou-se a diminuição da temperatura de desnaturação das proteínas do filé de Tilápia com o aumento do conteúdo de cloreto de sódio no filé, sendo a influência da sacarose muito pequena.
- A condição de modulação encontrada como adequada, para o estudo da temperatura de transição vítrea foi a seguinte: amplitude, 0,5; período, 40 s com uma taxa de aquecimento de 3,5°C/min.
- As temperaturas de transição vítrea no filé, nos casos estudados, diminuiram com o aumento da umidade no filé. A presença de cloreto de sódio no músculo, fez com que à baixa atividade de água, a T_g aumentasse e a alta diminuísse. Nos casos estudados, a presença de sacarose não modificou a T_g do Filé.

4.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILERA, J. M.; LEVI, G.; KAREL, M. Effect of water content on the glass transition and caking of fish protein hydrolyzates. **Biotechnology Progress**, v. 9, p. 651-654, 1993.

ALDEN, M.; HILLGREN, A. Investigation of aqueous solutions by modulated temperature differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v.311, p.51-60, 1998.

ANGLEA, S.; KARATHANOS, V.; KAREL, M. Low temperature transitions in fresh and osmotically dehydrated plant materials. **Biotechnology progress**, v. 9, p. 204-209, 1993.

BARONI, A. F.; SERENO, A. M.; HUBINGER, M.D.; Thermal transitions of osmotically dehydrated tomato by modulated temperature differential scanning calorimetry; **Thermochimica Acta**, v. 1-2, p. 295-308, 2003.

BELL, L. N.; HAGEMAN, M. J. Glass transition explanation for the effect of polyhydroxy compounds on protein denaturation in dehydrated solids. **Journal of Food Science**, v.61, n.2, p. 372-374, 1996.

BELL, L. N.; TOUMA, D. E. Glass transition temperatures determined using a temperature-cycling differential scanning calorimeter. **Journal of Food Science**, v.61, n.4, 807-810, 1996.

BOLLER, A.; JIN, Y.; WUNDERLICH, B. Heat capacity measurement by modulated DSC at constant temperature. **Journal of Thermal Analysis**, v. 42, p. 307-330, 1994.

BOLLER, A.; SCHICK, C.; WUNDERLICH, B. Modulated differential scanning calorimetry in the glass transition region. **Thermochimica Acta**, v. 266, p. 97-111, 1995.

BRAGA, A. L. **Caracterização das interações macromoleculares em géis ácidos de caseína-xantana-sacarose: análises reológicas e térmica**; Dissertação Mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Brasil; 2002.

BRAKE, N. C.; FENNEMA, O. R. Glass transition values of muscle tissue. **Journal of Food Science**, v. 64, n. 1, p. 10-15, 1999.

BUERA, M. P.; JAUPPIILA, K.; ROOS, Y.H.; CHIRIFE, J. Differential scanning calorimetry glass transition temperatures of white bread and mold growth in the putative glassy state. **Cereal Chemistry**, v. 75, n. 1, p. 64-69, 1998.

CAO, J. Mathematical studies of modulated differential scanning calorimetry I. heat capacity measurements. **Thermochimica Acta**, v. 325, p. 101-109, 1999.

CHAMPION, D.; LE MESTE, M.; SIMATOS, D. Towards an improved understanding of glass transition and relaxation in foods: molecular mobility in the glass transition range. **Trends in Food Science & Technology**, v. 11, p. 41-55, 2000.

CHEFTEL, J. C.; CUQ, J. L. Aminoácidos, peptídeos y proteínas. **Química de los Alimentos**; Department of Food Science, University of Wisconsin- Madison; O. R. Fennema, Director; Editorial Zaragoza, p. 275-412, 1984.

COCERO, A.M.; KOKINI, J. L. The Study of the glass transition of glutenin using small amplitude oscillatory rheological measurements and differential scanning calorimetry. **Journal Rheology**, v. 35, n. 2, p. 257-270, 1991.

COLEMAN, N. J.; CRAIG, D. Q. M. Modulated temperature differential scanning calorimetry: A novel approach to pharmaceutical thermal analysis. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 135, p.13-29, 1996.

CUQ, B.T.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Thermal properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by moisture content. **Polymer**, v. 38, n. 10, p. 2339-2405, 1997.

DANILENKO, A.; ROGOVA, E., BIKBOV, T.; GRINBERG, V.Y.; TOLSTOGUSOV, V. Stability of 11S globulin from *Vicia faba* seeds. Studies using differential scanning microcalorimetry. **International Journal Pept. Protein Res**, 26, 5. 1985.

De MEUTER, P.; RAHIER, H.; VAN MELE, B. The use of modulated temperature differential scanning calorimetry for the characterization of food systems. **International Journal of Pharmaceutics**, v.192, p.77-84, 1999.

FURUKAWA, V. A.; SOBRAL, P. J. A.; HABITANTE, A. M., GOMES, J. D. F. Análise térmica da carne de coelhos. **Ciencia & Tecnologia de Alimentos**, submetido.

GORDON, M.; TAYLOR, J. S. Ideal polymers and the second order transitions of synthetic rubbers. I. Non crystalline copolymers. **Journal Appl. Chem.**, v. 2, p.493-500, 1952.

HARWALKAR, V. R.; MA, C. Y. Study of thermal properties of oat globulin by differential scanning calorimetry. **Journal of Food Science**, v. 52, p.394, 1987.

HASTINGS, R. J.; RODGER, G. W.; PARK, R.; MATTHEWS; ANDERSON, E. M.; Differential scanning calorimetry of fish muscle: The effect of processing and species variation. **Journal of Food Science**, v. 50, p.503-510, 1985.

HERMANSSON, A. M. Physico-chemical aspects of soy proteins structure formation. **Journal Texture Stud**, v. 9, p 33

INOUE, C.; ISHIKAWA, M.; Glass transition of tuna flesh at low temperature and effects of salt and moisture. **Journal of Food Science**, v. 62, n.3, p. 496-499, 1997.

ISMOND, M. A. H.; MURRAY, E. D. ARNTFIELD, S.D.; The role of noncovalent forces and micelle formation by vicilin from *Vicia faba* III. The effect of urea, guanidine hydrochloride and sucrose on protein interactions. **Food Chemistry**, v. 29, p. 189, 1988.

KOKINI, J. L.; COCERO, H. M.; de GRAAF. The development of state diagrams for cereal proteins. **Trends in food science & technology**, September, p. 281-288, 1994.

MA, C.-Y.; HARWALKAR, V.R. Thermal analysis of food proteins. **Advances in food and nutrition research**, v. 35, p.317,367, 1991.

MAZZOBRE, M.; BUERA, M. P.; CHIRIFE, J; Glass transition and thermal stability in low-moisture amorphous polymeric matrices. **Biotechnology Progress**, v. 13, p. 195-199, 1997.

MONTERREY-QUINTERO, E. S.; SOBRAL, P. J. A. Preparo e caracterizaÇão de proteínas miofibrilares de tilapia do nilo (*Oreochromis niloticus*) para elaboração de biofilmes. **Pesquisa agropecuária Brasileira**, v.35, n.1, p. 179-90, 2000.

MORALES, A. and KOKINI, J.L. Glass transition of soy globulin using differential scanning calorimetry and mechanical spectrometry, **Biotechnology Progress**, v. 13, p. 624-629,1997.

MOTARJEMI, Y. **A study of some physical properties of water in foodstuffs. Water activity, water binding and water diffusivity in minced meat products.** Dissertation, June 1988, Departement of Food Engineering, Lund University, Lund, Sweden.

McPHILLIPS, H.; CRAIG, D. Q. M.; ROYALL, P. G.; HILL, V. L. Characterisation of the glass transition of HPMC using modulated temperature differential scanning calorimetry. **International Journal of Farmaceutics**, v. 180, p. 83-90, 1999.

NOEL, T. R.; RING, S.G.; WHITTAM, M. A. Glass transitions in low-moisture foods; **Trends in Food Science & Technology**, September, p. 62-67, 1990

PARK, J.W.; LAINER, T. C. Scanning calorimetric behavior of tilapia myosin and actin due to processing of muscle and protein purification. **Journal of Food Science**, v. 54, p. 49-51, 1989.

PARK, J.W.; LAINER, T. C. Effects of salt and sucrose addition on thermal denaturation and aggregation of water-leached fish muscle. **Journal of Food Biochemistry**, v. 14, p. 395-404, 1990.

RANGANNA, S. **Manual of Analysis of fruit and vegetable products.** Central Food Technological Research Institute, Mysure. New Delhi: Limited Mc. Graw-Hill Publishing Company, 1977. P. 634

READING, M.; ELLIOTT, D.; HILL, V. L. A new approach to the calorimetric investigation of physical and chemical-transitions. **Journal of Thermal Analysis**, v.40, p. 949-955, 1993.

READING, M.; LUGET, A.; WILSON, R. Modulated differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 238, p. 295-397, 1994.

ROOS, Y. H. Effect of moisture on the thermal behavior of strawberries studied using differential scanning calorimetry. **Journal of Food Science**, v.52, p.146-149, 1987.

ROOS, Y. ; Characterization of food polymers using state diagrams. **Journal of Food Engineering**, v. 24, p. 339-360, 1995.

ROOS, Y.; KAREL, M. Crystallization of amorphous lactose. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 3, p. 775-777, 1992.

ROOS, Y.; KAREL, M. Phase transitions of amorphous sucrose solutions. **Journal of Food Science**, v. 56, n.1, p. 266-267, 1991a.

ROOS, Y.; KAREL, M. Applying state diagrams to food processing and development. **Food Technology**, p. 66-71 and 107, 1991.

AS, M. M.; SERENO, A. M. Glass transitions and state diagrams for typical natural fruits and vegetables. **Thermochimica Acta**, v. 246, n. 2, p. 285-297, 1994.

SAUERBRUNN, S. R.; THOMAS, L. Determination of initial crystallinity in polymers by modulated differential scanning calorimetry. **American Laboratory**, v.27, p.19-22, 1995.

SIMON, S. L.; McKENNA, G. B. Quantitative analysis of errors in TMDSC in the glass transition region. **Thermochimica Acta**, v. 348, p.77-89, 2000.

SIMON, S. L. Temperature-modulated differential scanning calorimetry: theory and application. **Thermochimica Acta**, v. 374, p.55-71, 2001.

SLADE, L.; LEVINE, H. Water and the glass transition-dependence of the glass transition on composition and chemical structure: special implications for flour functionality in cookie baking. **Journal of Food Engineering**, v. 22, p. 143-188, 1994.

SOBRAL, P. J. A.; OCUNO, D.; SAVASTANO Jr., H. Preparo de proteínas miofibrilares de carne e elaboração de biofilmes com dois tipos de ácidos: propriedades mecânicas. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.1, n. 44-52, 1998.

SPIESS W. E., WOLF, W. R. **Physical Properties in Food**. In R. Jowitt, *et al.* (Eds.). Elsevier, London, p.65, 1987.

TOMASI, C.; MUSTARELLI, P.; HAWKINS,N.A.; HILL,V. Characterisation of amorphous materials by modulated differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 278, p.9-18, 1996.

VARMA-NAIR, M.; WUNDERLICH, B. Non isothermal heat capacities and chemical reactions using modulated DSC. **Journal of thermal analysis**, v.46, p.879-892, 1996.

WIMMER, R.; OLSSON, M.; PETERSEN, M. T. T.; HATTI-KAUL, R.; PETERSEN, S. B.; MULLER, N. Towards a molecular level understanding of protein stabilization: the

interaction between lysozyme and sorbitol. **Journal of Biotechnology**, v.55, p. 85-100, 1997.

WRIGHT, D. J.; LEACH, I. B.; WILDING, P. Differential scanning calorimetric studies of muscle and its constituent proteins. **Journal Sci. Fd. Agric.**, v.28, p. 557-564, 1977.

WUNDERLICH, B.; BOLLER, A.; OKASAKI, I.; ISHIKIRIYAMA, K. Heat-capacity determination by temperature-modulated DSC and its separation from transitions effects. **Thermochimica Acta**, v. 305-306, p.125-136, 1997.

XU, S. X.; LI, Y.; FENG, Y. P. Temperature modulated differential scanning calorimetry: on system linearity and effect of kinetic events on the preserved sample specific heat. **Thermochimica Acta**, v. 359, p. 43-54, 2000.

CAPITULO V:
CONCLUSÕES GERAIS

CONCLUSÕES GERAIS

O presente trabalho tratou de três diferentes temas, relacionados entre si, que foram a desidratação osmótica, secagem e estudo calorimétrico dos filés de Tilápia, envolvendo teorias e metodologias diferentes e que permitiram obter as seguintes conclusões gerais:

Mediante o estudo da desidratação osmótica (D.O) observou-se a influência de cada soluto (NaCl ou sacarose ou ambos) nas variáveis do processo. A sacarose influenciou fortemente na perda de umidade, o NaCl na redução da atividade de água e ambos atuaram sinergicamente perto do equilíbrio na redução destas variáveis, permitindo constatar, além disso, que ambos influenciaram negativamente sobre o ganho do outro soluto. Entretanto, apesar de a sacarose influenciar na redução da atividade de água, no equilíbrio, observou-se uma diminuição na taxa de redução da atividade de água com o aumento deste soluto.

A avaliação das cinéticas na desidratação osmótica permitiu estabelecer como concentração adequada da solução ternária, a preparada com: 35,14 e 66,67 g de cloreto de sódio e sacarose por 100 g de água, respectivamente. Observou-se que o aumento da sacarose a partir de 66,67 g/100 g de água não representou uma redução considerável da umidade nem afetou o ganho de cloreto de sódio.

Os modelos difusivos utilizados na desidratação osmótica, para volumes limitados, em solução binária, e de multicomponentes para pequenos volumes, quando utilizadas soluções ternárias, mostraram-se adequados para a determinação dos coeficientes de difusão principais e cruzados, respectivamente. As curvas geradas pelos modelos apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais, demonstrando serem úteis para a determinação destes coeficientes e para a predição do ganho de solutos nos filés.

Como era de esperar, os solutos ganhos, assim como as mudanças nas umidades pela presença de sal e sacarose na solução durante a D.O. influenciaram nas cinéticas de secagem dos filés osmoticamente desidratados. A adição de sacarose à solução osmótica permitiu uma secagem mais rápida, em comparação às amostras desidratadas osmoticamente apenas com soluções de NaCl, ou seja, além de se iniciar a secagem dos filés com menores teores de umidade, o menor ganho de NaCl, permitiu uma maior difusividade da água, sendo isto

evidenciado nas cinéticas de umidade adimensionais e nas superfícies de resposta; implicando na redução do custos energéticos e na diminuição da exposição dos filés a condições de proliferação microbiana que poderiam deteriorá-los.

Um bom ajuste aos dados experimentais foi obtido quando se utilizou o modelo difusivo que, além de considerar o encolhimento do filé, considerou a difusividade da água como função linear da umidade.

O estudo calorimétrico do filé impregnado com solutos como cloreto de sódio e sacarose, permitiu, mediante o conhecimento das temperaturas e entalpias de desnaturação, o estabelecimento da temperatura de bulbo úmido máxima a ser utilizada na secagem para evitar a desnaturação pelo calor das proteínas miofibrilares do músculo. Mediante este estudo observou-se que o cloreto de sódio participa como um elemento desestabilizante da estrutura das proteínas, reduzindo a temperatura de desnaturação e a sacarose como um elemento estabilizador.

As determinações das temperaturas de transição vítrea (T_g) permitiram observar que estas foram influenciadas pela presença do cloreto de sódio e que, em relação ao filé sem pré-tratamento, aumentaram a baixas atividades de água e diminuíram a altas atividades de água. As temperaturas de transição vítrea permitem informar as temperaturas e umidades relativas em que deverão ser armazenados os filés de Tilápia, com esses conteúdos de solutos.

ANEXO 1

Resolução Numérica

ANEXO 1

RESOLUÇÃO NUMÉRICA

Da equação 3.30

$$\left(\frac{\partial X^*}{\partial t}\right)_\xi = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{D_{\text{eff}}(X^*)}{(1 + \varepsilon X^*)^2} \left(\frac{\partial X^*}{\partial \xi}\right)_t \right)$$

Com $D_{\text{eff}}(X) = p_1 + p_2(X)$

$$\left(\frac{\partial X^*}{\partial t}\right)_\xi = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\frac{D_{\text{eff}}(X^*)}{(1 + \varepsilon X^*)^2} \right] \frac{\partial X}{\partial \xi} + \frac{D_{\text{eff}}(X^*)}{(1 + \varepsilon X^*)^2} \frac{\partial^2 X}{\partial \xi^2}$$

$$\frac{\partial X^*}{\partial t} = \left[\frac{(1 + \varepsilon X^*)^2 \frac{\partial(D_{\text{eff}}(X^*))}{\partial \xi} - D_{\text{eff}}(X^*) \frac{\partial(1 + \varepsilon X^*)^2}{\partial \xi}}{(1 + \varepsilon X^*)^4} \right] \frac{\partial X^*}{\partial \xi} + \frac{D_{\text{eff}}(X^*)}{(1 + \varepsilon X^*)^2} \frac{\partial^2 X^*}{\partial \xi^2}$$

$$\frac{\partial X^*}{\partial t} = \left[\frac{(1 + \varepsilon X^*)^2 \frac{\partial(p_1 + p_2(X^*))}{\partial \xi} - (p_1 + p_2(X^*)) \cdot 2(1 + \varepsilon X^*) \cdot \varepsilon \frac{\partial X^*}{\partial \xi}}{(1 + \varepsilon X^*)^4} \right] \frac{\partial X^*}{\partial \xi} + \frac{p_1 + p_2(X^*)}{(1 + \varepsilon X^*)^2} \frac{\partial^2 X^*}{\partial \xi^2}$$

$$\frac{\partial X^*}{\partial t} = \frac{(1 + \varepsilon X^*) \left[p_2(1 + \varepsilon X^*) \frac{\partial X^*}{\partial \xi} - 2\varepsilon (p_1 + p_2(X^*)) \frac{\partial X^*}{\partial \xi} \right]}{(1 + \varepsilon X^*)^4} \frac{\partial X^*}{\partial \xi} + \frac{p_1 + p_2(X^*)}{(1 + \varepsilon X^*)^2} \frac{\partial^2 X^*}{\partial \xi^2}$$

$$\frac{\partial X^*}{\partial t} = \frac{[p_2(1 + \varepsilon X^*) - 2\varepsilon (p_1 + p_2(X^*))]}{(1 + \varepsilon X^*)^3} \left(\frac{\partial X^*}{\partial \xi} \right)^2 + \frac{p_1 + p_2(X^*)}{(1 + \varepsilon X^*)^2} \frac{\partial^2 X^*}{\partial \xi^2}$$

Discretizando por diferenças finitas, sendo N o número de intervalos $\Delta \xi$:

$$0 \leq i \leq N$$

$$\frac{dX_i^*}{dt} = \frac{[p_2(1 + X_i^*) - 2(p_1 + p_2 X_i^*)]}{(1 + \varepsilon X_i^*)^3} \left(\frac{X_{i+1}^* - X_{i-1}^*}{2\Delta \xi} \right)^2 + \frac{p_1 + p_2 X_i^*}{(1 + X_i^*)^2} \left[\frac{X_{i+1}^* - 2X_i^* + X_{i-1}^*}{(\Delta \xi)^2} \right]$$

Condições de Contorno

Condição de contorno (1):

$$P/ \ i=1 \Rightarrow \xi = 0 \rightarrow \frac{\partial X}{\partial \xi} = 0 \rightarrow \left[\frac{X_2 - X_0}{2\Delta \xi} \right] = 0 \Leftrightarrow X_2 = X_0$$

$$\frac{dX_1^*}{dt} = \frac{2(p_1 + p_2 X_1^*)}{(1 + X_1^*)^2 (\Delta \xi)^2} [X_2^* - X_1^*]$$

P/ $2 \leq i \leq N - 1$:

$$\frac{dX_i^*}{dt} = \frac{1}{(1 + \varepsilon X_i^*)^2 (\Delta \xi)^2} \left\{ \frac{[p_2(1 + \varepsilon X_i^*) - 2\varepsilon(p_1 + p_2 X_i^*)]}{4(1 + \varepsilon X_i^*)} (X_{i+1}^{*2} - 2X_{i+1}^* X_{i-1}^* + X_{i-1}^{*2}) + \right. \\ \left. (p_1 + p_2 X_i^*) (X_{i+1}^* - 2X_i^* + X_{i-1}^*) \right\}$$

Condição de contorno (2):

P/ $i = N \Rightarrow L_s \rightarrow X_N^* = 0$

$$\frac{dX_N^*}{dt} = 0$$

ANEXO 2

Programa Difusec

ANEXO 2

program difusec

```
!
! Determina a difusividade da água como função da umidade,
! por comparação com valores experimentais da cinética de secagem de
! filé de tilápia desidratado osmoticamente. O filete é considerado como
! lâmina infinita com encolhimento anisotrópico. A resistência à
! transferência de massa na superfície é considerada desprezível.
!
! Foi utilizado o processo de discretização com diferenças finitas,
! método das linhas.
! O método de Runge-Kutta-Fehlberg foi usado para resolver as EDO's
! resultantes.
!
use global_data
implicit real*8(a-h,o-z)
integer flag,ban
real*8, dimension(500) :: x,U,Up,uexp,ucalc,ucalc_ot
real*8, dimension(500) :: R,Q,S
real*8, dimension(500,15) :: red,red_ot
integer :: opc
character*30 :: modelo1
external f

!
open(unit=9,file='umedade.dat',access='append',status='old')
open(unit=10,file='s-20-0.dat',access='append',status='old')
!
data Uin/1.0/
data n,tm,eps/301,3.d1,1.d-6/
data hstart,hmin,hmax/1.d0,1.d-5,1.d0/
eta=1.2777
mm=m-1
minc=1
nm=n-1
dt=tm/nm
deps=eps/nm
!
! Cálculo dos dados experimentais
call DADOS_EXPERIMENTAIS(n,dt,UEXP)
! Seleção do modelo da Difusividade
write(*,*) 'Selecione um modelo'
write(*,*)
write(*,*) '1] Lineal'
write(*,*) '2] Lineal - Exponencial'
write(*,*) '3] Exponencial'
read(*,*) opc
select case (opc)
case (1)
modelo='l'
case (2)
modelo='le'
case (3)
modelo='e'
end select
!
```

```

! Inicialização do desvio medio minimo
dmin=1000.
!
! Intervalo dos Parâmetros ajustáveis
  apmin=0.03
  apmax=0.07
  apinc=0.01

  bpmin=0.2
  bpmax=0.8
  bpinc=0.1
!
  if (modelo == 'le') then
    cpmin=0.01
    cpmax=0.01
    cpinc=0.01
  else
    cpmin=0.01
    cpmax=0.01
    cpinc=0.01
  end if
!
  em=1.0
dx=em/mm
cp=cpmin
do while (cp <= cpmax)
  bp=bpmin
do while (bp <= bpmax)
  ap=apmin
  do while (ap <= apmax)
! Define posição e condição inicial
  if (modelo == 'le') then
    write(*,55) ap,bp,cp
  else
    write(*,54) ap,bp
  end if
  iban=0
do i=1,m
  x(i)=(i-1)*dx
  U(i)=Uin
end do
  do i=1,m,ming
    red(1,i)=U(i)
  end do
!
! Integração no tempo
t=0.
do j=2,n
  tp=t+dt
  call desolv(f,t,tp,U,deps,hstart,hmin,hmax,Up,nfun,flag.m)
  do i=1,m,ming
    red(j,i)=U(i)
  end do
!
  t=tp
do i=1,m

```

```

        U(i)=Up(i)
    end do
!
!   Cálculo das medias espaciales
    Call SPLINE(1,1,DER1,DERN,X,Up,m,mm,R,Q,S)
        ucal=0.
    do i=1,m,1
        ucal=ucal+Up(i)*dx+Q(i)/2.D0*pot(dx,2.d0)+R(i)/3.D0*pot(dx,3.d0)+S(i)/4.*pot(dx,4.d0)
    end do
        ucalc(j)=ucal
    end do
!   Calculando o desvio médio
    sd=0.
    do j=1,n
        desv=pot((uexp(j)-ucalc(j))/uexp(j),2.d0)
        sd=sd+desv
    end do
    da=pot(sd/(n-1),5.d-1)*100.
!
!   Procurando o desvio medio minimo
    if (da < dmin) then
        dmin=da
        ap_ot=ap
        bp_ot=bp
        if (modelo == 'le') then
            cp_ot=cp
        end if
!
    do j=1,n
        ucalc_ot(j)=ucalc(j)
    end do
        do j=1,n
            do i=1,m,minc
                red_ot(j,i)=red(j,i)
            end do
        end do
    end if
!
15   ap=ap+apinc
    end do
    bp=bp+bpinc
    end do
    cp=cp+cpinc
    end do
!   Escreve cabeçalho
    select case (modelo)
    case ('l')
        modelo1='Modelo Linear'
    case ('le')
        modelo1='Modelo Linear - Exponencial'
    case ('e')
        modelo1='Modelo Exponencial'
    end select
    write(9,45) modelo1
    write(9,50)
    if (modelo == 'le') then

```

```

        write(9,60) ap_ot,bp_ot,cp_ot
    else
        write(9,61) ap_ot,bp_ot
    end if
    write(9,71)
    write(9,72)
        write(10,45) modelo1
        write(10,50)
    if (modelo == 'le') then
        write(10,60) ap_ot,bp_ot,cp_ot
    else
        write(10,61) ap_ot,bp_ot
    end if
    write(10,110)
    write(10,20)(x(i),i=1,m,ming)
    t=0.
    do j=1,n
        write(10,30) t,(red_ot(j,i),i=1,m,ming)
        write(9,74) t,uexp(j),ucalc_ot(j),red_ot(j,m)
        t=t+dt
    end do
        WRITE(9,80) dmin
    write(9,100)
    close(9)
    write(10,110)
    close(10)
!
20 format(/,1x,'tempo(h)',2x,'x=',f3.2,9(3x,'x=',f2.1),3x,'x=',f3.1,/)
30 format(/9.1,x,11f7.3,/)
33 format(1X,f10.2,4x,f10.4)
35 format(/1x,'sem solução ao tempo = ',f10.3,/)
45 format(/,5X,A30)
50 format(/,5X,'PÂRAMETROS ÓTIMOS',/)
54 format('ap = ',f10.8,2X,'bp = ',f10.8)
55 format('ap = ',f10.8,2X,'bp = ',f10.8,2X,'cp = ',f10.8)
60 format(5X,'ap = ',f14.8,/,5X,'bp = ',f14.8,/,5X,'cp = ',f14.5,/)
61 format(5X,'ap = ',f14.8,/,5X,'bp = ',f14.8/)
71 format(/,5x,'Tempo (h)',16x,'Umidade')
72 format(/,19x,'Experimental Simulada (média) U(11)',/)
74 format(1X,f10.2,3(f17.4))
80 FORMAT(/,5X,'Desvio = ',F10.4/)
100 FORMAT(/,1X,63('*'))
110 FORMAT(/,1X,90('*'))
end

```

```

subroutine desolv(f,a,b,ya,eps,hstart,hmin,hmax,yb,nfun,flag,j)
    implicit real*8 (a-h,o-z)
    real*8, dimension(500) :: ya,yb,yold,ynew
    external f
    integer flag

    hold=hstart
    x=a
    do i=1,j
        yold(i)=ya(i)
    end do

```

```

end do
nfun=0
10 nfun=nfun+(6*j)
call rkf(f,x,yold,hold,ynew,ydiff,j)
gamma=(eps*hold/(ydiff*(b-a)))**.25d0
hnew=.8d0*gamma*hold
if(gamma.lt.1.d0) then
  if(hnew.lt.hold/10.d0) hnew=hold/10.d0
  if(hnew.lt.hmin) then
    flag=0
    b=x
    do i=1,j
      yb(i)=yold(i)
    end do
    return
  endif
  hold=hnew
  goto 10
else
  if(hnew.gt.5.d0*hold) hnew=5.d0*hold
  if(hnew.gt.hmax) hnew=hmax
  if(x+hold.lt.b) then
    x=x+hold
    hold=hnew
    do i=1,j
      yold(i)=ynew(i)
    end do
    goto 10
  else
    flag=1
    hstart=hnew
    hold=b-x
    nfun=nfun+(6*j)
    call rkf(f,x,yold,hold,ynew,ydiff,j)
    do i=1,j
      yb(i)=ynew(i)
    end do
    return
  endif
endif
end

```

```

MODULE global_data

```

```

  implicit none
  save

```

```

  ! Declaração de Constantes

```

```

    integer, parameter :: NMAX=500,m=11
    real*8, parameter :: ERROR=1.D-6, erro=1.d-8
    real*8, parameter :: PI=3.141592654
    real*8, parameter :: LS=0.003553

    real*8, parameter :: c21=.25d0,c31=.375d0,c32=.09375d0,c33=.28125d0
    real*8, parameter :: c41=.923076923076923073d0,c42=.879380974055530257d0

```

```

real*8, parameter :: c43=-3.27719617660446061d0,c44=3.32089212562585323d0
real*8, parameter :: c51=2.03240740740722d0,c52=-8.d0
real*8, parameter :: c53=7.17348927875243647d0,c54=-.20589668615984405d0
real*8, parameter :: c61=.5d0,c62=-.296296296296296294d0
real*8, parameter :: c63=2.d0,c64=-1.3816764132553605d0
real*8, parameter :: c65=.452972709551656916d0,c66=-.275d0
real*8, parameter :: c71=.118518518518518509d0,c72=.518986354775828454d0
real*8, parameter :: c73=.506131490342016654d0,c74=-.18d0
real*8, parameter :: c75=.0363636363636363636d0,c81=.0027777777777777778d0
real*8, parameter :: c82=-.0299415204678362568d0,c83=-.0291998936735778838d0
real*8, parameter :: c84=.02d0,c85=.0363636363636363636d0

```

! Declaração de Variáveis

```

real*8          :: ap,bp,cp,eta,em,dx
character*2     :: modelo

```

CONTAINS

DOUBLE PRECISION FUNCTION POT(B,E)

implicit real*8 (a-h,o-z)

```

      IF (B == 0.) THEN
        POT=0.
      ELSE
        IF (B > 0.) THEN
          POT=DEXP(E*DLOG(B))
        ELSE
          IF (INT(E/2) == (E/2)) THEN
            POT=DEXP(E*DLOG(DABS(B)))
          ELSE
            POT=-DEXP(E*DLOG(DABS(B)))
          END IF
        END IF
      END IF

      RETURN
    END FUNCTION

```

END MODULE global_data

double precision function f(i,x,U)

```

!
! Plantea as equações discretizadas
! ap e bp parâmetros de la funcion D=f(U)
! eta = coeficiente de encolhimento
!

```

```

use global_data
implicit real*8(a-h,o-z)
real*8, dimension(500) :: U

```

```

!
! integer          :: ban
! common /c/dx,l
U(m)=0.
eta_U=1.+eta*U(i)

```

```

SELECT CASE (modelo)
  CASE ('l')
    d=ap+bp*u(i)
  select case (i)
    case (1)
      f=2.*d/pot(eta_U*dx,2.d0)*(U(2)-U(1))
    case (11)
      f=0.d0
    case default
      d1=(U(i+1)-U(i-1))/(2.*dx)
      d2=(U(i+1)-2.*U(i)+U(i-1))/pot(dx,2.d0)
      f=1./pot(eta_U,2.d0)*(d*d2+(bp-2.*eta*d/eta_u)*d1**2.)
  end select
  CASE ('le')
    d=ap+bp*DEXP(cp*u(i))
  select case (i)
    case (1)
      f=2.*d/pot(eta_U*dx,2.d0)*(U(2)-U(1))
    case (11)
      f=0.d0
    case default
      d1=(U(i+1)-U(i-1))/(2.*dx)
      d2=(U(i+1)-2.*U(i)+U(i-1))/pot(dx,2.d0)
      f=1./pot(eta_U,2.d0)*(d*d2+(bp*cp*dexp(cp*U(i))-2.*eta*d/eta_u)*d1**2.)
  end select
  CASE ('e')
    d=ap*DEXP(bp*u(i))
  select case (i)
    case (1)
      f=2.*d/pot(eta_U*dx,2.d0)*(U(2)-U(1))
    case (11)
      f=0.d0
    case default
      d1=(U(i+1)-U(i-1))/(2.*dx)
      d2=(U(i+1)-2.*U(i)+U(i-1))/pot(dx,2.d0)
      f=1./pot(eta_U,2.d0)*(d*d2+(ap*bp*dexp(bp*U(i))-2.*eta*d/eta_u)*d1**2.)
  end select
END SELECT
return
end

```

```

subroutine rkf(f,x,y,h,y1,ydiff,k)
  use global_data
  implicit real*8 (a-h,o-z)
  real*8, dimension(500) :: y,y1,yy
  external f
  real*8, dimension(500) :: k1,k2,k3,k4,k5,k6

  y(j)=0.
  j=k-1
  do i=1,j
    k1(i)=h*f(i,x,y)
  end do
  do i=1,j
    yy(i)=y(i)+c21*k1(i)
  end do

```

```

end do
do i=1,j
  k2(i)=h*f(i,x+c21*h,yy)
end do
do i=1,j
  yy(i)=y(i)+c32*k1(i)+c33*k2(i)
end do
do i=1,j
  k3(i)=h*f(i,x+c31*h,yy)
end do
do i=1,j
  yy(i)=y(i)+c42*k1(i)+c43*k2(i)+c44*k3(i)
end do
do i=1,j
  k4(i)=h*f(i,x+c41*h,yy)
end do
do i=1,j
  yy(i)=y(i)+c51*k1(i)+c52*k2(i)+c53*k3(i)+c54*k4(i)
end do
do i=1,j
  k5(i)=h*f(i,x+h,yy)
end do
do i=1,j
  yy(i)=y(i)+c62*k1(i)+c63*k2(i)+c64*k3(i)+c65*k4(i)+c66*k5(i)
end do
do i=1,j
  k6(i)=h*f(i,x+c61*h,yy)
end do
ydiff=0.d0
do i=1,j
  y1(i)=y(i)+c71*k1(i)+c72*k3(i)+c73*k4(i)+c74*k5(i)+c75*k6(i)
  ydiff=dmax1(ydiff,dabs(c81*k1(i)+c82*k3(i)+c83*k4(i)+c84*k5(i)+c85*k6(i)))
end do
!
!       y1(k)=0.
!
return
end

SUBROUTINE SPLINE(IT1,ITN,DER1,DERN,X,Y,N,NM,R,Q,S)
!
! Interpolation using cubic splines
!
! Input: X  ARRAY OF INDEPENDENT X-VALUES
!         Y  ARRAY OF DEPENDENT Y-VALUES
!         N  NUMBER OF DATA POINTS
!         NM N-1
!         (Transmitted to F via block COMMON BLKA)
!         IT1 PARAMETER TO SELECT BOUNDARY CONDITIONS AT X(1)
!             1=NATURAL SPLINES
!             2=CLAMPED SPLINES
!             3=FITTED END SPLINES
!         ITN PARAMETER TO SELECT BOUNDARY CONDITIONS AT X(N)
!         DER1 DERIVATIVE AT X(1) TO BE USED WITH CLAMPED SPLINES
!         DERN DERIVATIVE AT X(N) TO BE USED WITH CLAMPED SPLINES

```

```

!
! Output: Q,R,S Coefficients of cubic spline equations
! (Transmitted to F via block COMMON BLKB)
!
use global_data
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
real*8, DIMENSION(500) :: X,Y,H,A,B,C,D
      real*8, DIMENSION(100,100) :: COEFF
real*8, DIMENSION(500) :: R,Q,S
!
! Assign dummy variable values to be used in COMMON block
!
NN=N
NNM=NM
!
! Calculate H(I)
!
DO I=1,NM
  H(I)=X(I+1)-X(I)
End do
!
! Coefficients of tridiagonal equations
!
A(1)=0.
B(1)=B1(IT1,H(1))
C(1)=C1(IT1,H(1))
D(1)=D1(IT1,DER1,X,Y,H(1),N)
DO I=2,NM
  IM=I-1
  A(I)=H(IM)
  B(I)=2.*(H(IM)+H(I))
  C(I)=H(I)
  D(I)=3.*((Y(I+1)-Y(I))/H(I)-(Y(I)-Y(IM))/H(IM))
End do
A(N)=AN(ITN,H(NM))
B(N)=BN(ITN,H(NM))
C(N)=0.
D(N)=DN(ITN,DERN,X,Y,H(NM),N,NM)
!
! Call Thomas algorithm to solve tridiagonal set
!
CALL TDMA(A,B,C,D,R,N,NM)
!
! Determine Q(I) and S(I)
!
DO I=1,NM
  IP=I+1
  Q(I)=(Y(IP)-Y(I))/H(I)-H(I)*(2.*R(I)+R(IP))/3.
  S(I)=(R(IP)-R(I))/(3.*H(I))
End do

RETURN
END
!
SUBROUTINE TDMA(A,B,C,D,X,N,NM)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

```

```

real*8, DIMENSION(500) :: A,B,C,D,X,P,Q

P(1)=-C(1)/B(1)
Q(1)=D(1)/B(1)
DO I=2,N
  IM=I-1
  DEN=A(I)*P(IM)+B(I)
  P(I)=-C(I)/DEN
  Q(I)=(D(I)-A(I)*Q(IM))/DEN
End do
X(N)=Q(N)
DO I=NM,1,-1
  X(I)=P(I)*X(I+1)+Q(I)
End do
RETURN
END
!

FUNCTION B1(IT1,H)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

GOTO(10,20,30) IT1
10 B1=1.
RETURN
20 B1=2.*H
RETURN
30 B1=-H
RETURN
END
!

double precision FUNCTION C1(IT1,H)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

GOTO(10,20,20) IT1
10 C1=0.
RETURN
20 C1=H
RETURN
END
!

double precision FUNCTION D1(IT1,DER1,X,Y,H,N)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
real*8, DIMENSION(500) :: DEN,X,Y

GOTO(10,20,30) IT1
10 D1=0.
RETURN
20 D1=3.*((Y(2)-Y(1))/H-DER1)
RETURN
30 DEN(1)=(X(1)-X(2))*(X(1)-X(3))*(X(1)-X(4))
DEN(2)=(X(2)-X(1))*(X(2)-X(3))*(X(2)-X(4))
DEN(3)=(X(3)-X(1))*(X(3)-X(2))*(X(3)-X(4))
DEN(4)=(X(4)-X(1))*(X(4)-X(2))*(X(4)-X(3))
D1=0.
DO I=1,4
  D1=D1+Y(I)/DEN(I)

```

```

End do
D1=3.*H**2.*D1
RETURN
END
!
double precision FUNCTION AN(ITN,H)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
GOTO(10,20,20) ITN
10 AN=0.
RETURN
20 AN=H
RETURN
END
!
double precision FUNCTION BN(ITN,H)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
GOTO(10,20,30) ITN
10 BN=1.
RETURN
20 BN=2.*H
RETURN
30 BN=-H
RETURN
END
!
double precision FUNCTION DN(ITN,DERN,X,Y,H,N,NM)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
real*8. DIMENSION(500) :: DEN,YY,X,Y
GOTO(10,20,30) ITN
10 DN=0.
RETURN
20 DN=-3.*((Y(N)-Y(NM))/H-DERN)
RETURN
30 N1=N-3
N2=N-2
N3=N-1
DEN(1)=(X(N1)-X(N2))*(X(N1)-X(N3))*(X(N1)-X(N))
DEN(2)=(X(N2)-X(N1))*(X(N2)-X(N3))*(X(N2)-X(N))
DEN(3)=(X(N3)-X(N1))*(X(N3)-X(N2))*(X(N3)-X(N))
DEN(4)=(X(N)-X(N1))*(X(N)-X(N2))*(X(N)-X(N3))
YY(1)=Y(N1)
YY(2)=Y(N2)
YY(3)=Y(N3)
YY(4)=Y(N)
DN=0.
DO I=1,4
DN=DN+YY(I)/DEN(I)
End do
DN=-3.*H**2.*DN
RETURN
END

```