

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:

ENGENHARIA DE PROCESSOS

CONSERVAÇÃO DE GRÃOS DE MILHO  
VERDE UTILIZANDO TÉCNICAS  
COMBINADAS:  
DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA E  
CONGELAMENTO

EDUARDO LUÍS PEREIRA

*autor*

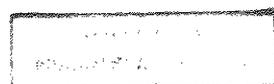
Prof. Dr. THEO GUENTER KIECKBUSCH

*Orientador*

Dissertação submetida à Comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

CAMPINAS - SP

janeiro, 1999



7909483

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	
Ex.	137366
	229799
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	24/04/99
N.º CPD	

CM-00147005-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

P414c

Pereira, Eduardo Luís

Conservação de grãos de milho verde utilizando técnicas combinadas; desidratação osmótica e congelamento / Eduardo Luís Pereira.--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Theo Guenter Kieckbusch  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Milho - Doce. 2. Milho - Alimentos. 3. Alimentos - Atividades da água. 4. Alimentos desidratados. 5. Alimentos - Conservação. 6. Alimentos congelados - Indústria. I. Kieckbusch, Theo Guenter. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DEFENDIDA E APROVADA EM 22 DE JANEIRO  
DE 1999 PELA BANCA EXAMINADORA CONSTITUÍDA PELOS PROFESSORES  
DOUTORES:



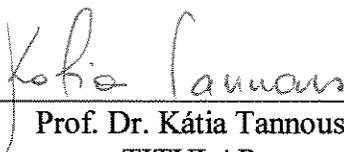
---

Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch  
ORIENTADOR



---

Prof. Dr. Alfredo de Almeida Vitali  
TITULAR



---

Prof. Dr. Kátia Tannous  
TITULAR

---

Prof. Dr. Sandra Cristina dos Santos Rocha  
SUPLENTE

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo Eng. Eduardo Luís Pereira e aprovada pela banca examinadora em 22 de Janeiro de 1999.



---

Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

## AGRADECIMENTOS

Ao meu amigo Ramón Scheffer pelo carinho, compreensão e orientação em meus dias felizes.

À orientação concedida pelo Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch.

À Comissão Julgadora formada pelo Dr. Alfredo de Almeida Vitali e Prof. Dr. Kátia Tannous.

Aos meus pais Diva Delgado Fonseca e Eulálio Pereira Netto.

Aos amigos Beth Pinheiro, Zeca e Ana Pereira, Mirco Giovanni, Andréa Jacinto e Fábio Abdala.

Às funcionárias Alessandra Rodrigues e a Maria de Fátima da Silva - FEA.

Às Professoras Florência Cecília Menegalli e Míriam Dupas Hubinger, do Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao SAE pelo auxílio pesquisa.

## RESUMO

Grãos de milho verde (de 70 a 73% de umidade inicial), desidratados osmoticamente, foram congelados até  $-40^{\circ}\text{C}$ , estabelecendo-se os parâmetros termodinâmicos do congelamento.

Avaliou-se os resultados de desidratação osmótica obtidos com quatro soluções de NaCl e Sacarose de atividade de água,  $a_w$ , igual a 0,935 e quatro outras soluções de  $a_w=0,895$ . O milho verde foi branqueado em água fervente por 3 minutos com um tempo de tratamento osmótico sob agitação à  $30^{\circ}\text{C}$ , de 300 minutos. A umidade residual do grão variou de 45,3% a 53,5% (com soluções de  $a_w=0,935$ ) e de 46,1% a 54,9% (com soluções de  $a_w=0,895$ ), havendo maior redução de água, quanto maior o conteúdo de sacarose na solução. O ganho em NaCl foi maior do que o de sacarose, que impregnou sobretudo a casca. Cortes na base do grão mostraram pouco efeito nas taxas de transferência de massa.

O produto desidratado exibiu considerável depressão na Temperatura de Início de Congelamento: de  $-2,4^{\circ}\text{C}$  para o grão branqueado, e  $-10,8^{\circ}\text{C}$  para o grão em contato com solução de 0,895. A diminuição da umidade e a impregnação de solutos reduziu em até 58,7% a porcentagem de gelo formada. Esses parâmetros são importantes para a manutenção da estrutura celular e resultaram na diminuição da carga térmica de congelamento.

## ABSTRACT

Sweet corn grains ( 70 to 73,0% of initial moisture content), osmotically dehydrated, were frozen to - 40°C, and the freezing thermodynamic parameters were established.

The results of osmotic dehydrations tests made with four different solutions of NaCl and Sucrose with water activity,  $a_w$ , equal to 0,935, and four other solutions with  $a_w=0,895$ , were evaluated. The sweet corn was blanched in boiling water for 3 minutes, and submitted to total osmotic treatment of 300 minutes, at 30°C and under agitation. The residual moisture content of the grains varied from 45,3 to 53,5% (solutions with  $a_w=0,935$ ) and from 46,2 to 54,9% (solutions with  $a_w=0,895$ ), with higher water loss, the higher the sucrose content of the solutions. The mass gain in NaCl was higher than in sucrose, with sucrose impregnating mainly the pericarp. Cuts made at the tip cap of the grain showed small effects on mass transfer rates.

The dehydrated product showed considerable depression of the Initial Freezing Temperature: from - 2,4°C for the blanched grain, to -10,8°C for a grain after a contact with solutions  $a_w=0,895$ . The lower moisture content and the solutes impregnation reduced in 58,7% the ice content. These parameters are important for the celular structure maintenance during freezing and resulted in lower heat load in the freezing process.

## NOMENCLATURA

$a_w$  = atividade de água

$b$  = coeficiente de *água ligada*, kg *água ligada*/kg alimento seco

$C_{p_a}$  = calor específico da água, kcal/kg °C

$C_{p_d}$  = calor específico do produto descongelado, kcal/kg °C

$C_{p_c}$  = calor específico do produto congelado, kcal/kg °C

$H$  = entalpia, kcal/kg

$H_p(T_p)$  = entalpia do produto à  $T_p$ , kcal/kg

$H_{p,d}(T_{i,c})$  = entalpia do produto descongelado na sua temperatura de início de congelamento, kcal/kg

$H_{p,d}(T_e)$  = entalpia do produto descongelado na temperatura de equilíbrio, kcal/kg

$\Delta H_o$  = calor latente de solidificação da água, kcal/kg

$\Delta H_g$  = entalpia total do gelo de 0°C até a temperatura de equilíbrio ( $T_e$ ), kcal/kg

$\Delta H_p(T_p \rightarrow T_e)$  = variação total da entalpia do produto desde sua temperatura inicial ( $T_p$ ) até sua temperatura de equilíbrio ( $T_e$ ), kcal/kg

$\Delta H_p(T_p \rightarrow T_{i,c})$  = variação total da entalpia entre o produto congelado à  $T_p$  e o produto descongelado à  $T_{i,c}$ , kcal/kg

$m_b$  = molalidade da solução, mol de soluto/ 1000g de solvente

$M_a$  = massa de água, kg

$M_{\text{amostra}}^{\text{seca}}$  = massa da amostra seca, kg

$M_{\text{amostra}}^{\text{umida}}$  = massa da amostra úmida, kg

$M_f$  = massa do grão após a desidratação osmótica, kg

$M_g$  = massa de gelo, kg

$M_i$  = massa do grão antes da desidratação osmótica, kg

$M_m$  = massa da amostra, kg

$M_s$  = ganho de sólidos, kg

$q_c$  = calor parasitário que engloba erros associados ao calorímetro, kcal

$T_e$  = temperatura de equilíbrio do sistema, °C

$T_{i,a}$  = temperatura inicial da água, °C

$T_{i,c}$  = temperatura de início de congelamento do produto, °C

$T_o$  = temperatura de congelamento da água pura, °C

$T_p$  = temperatura inicial do produto, °C

$T_R$  = temperatura de referência, °C

$U_f$  = umidade final da amostra, % em base úmida

$U_i$  = umidade inicial da amostra, % em base úmida

$U_p$  = umidade do produto, % em base úmida

### Índices gregos

$\omega_a$  = fração mássica de água, kg água/kg produto

$\omega_{a,r}$  = fração mássica de água removida, kg água/kg produto

$\omega_g$  = fração mássica de gelo formado, kg gelo/kg produto

$\omega_s$  = fração mássica de sólidos, kg sólidos/kg produto

$\sigma^2$  = desvio padrão

# ÍNDICE GERAL

RESUMO

ABSTRACT

NOMENCLATURA

I - INTRODUÇÃO .....	1
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
II.1 - Milho verde.....	3
II.2 - Desidratação de alimentos .....	7
II.3 - A atividade de água .....	8
II.4- Predição da atividade de água de misturas simples e de multicomponentes .....	9
II.5 - Combinação de Métodos .....	11
II.6 - Desidratação Osmótica .....	13
II.6.1 - Variáveis do Processo .....	15
II.6.2 - Controle da Desidratação osmótica .....	15
II.6.3 - Desidratação osmótica de milho verde .....	18
II.7 - Congelamento de tecido vegetal .....	19
II.8 - Agentes Crioprotetores .....	21
II.9 - Desidratação e Congelamento .....	22
II.10 - Propriedades Termofísicas do Congelamento.....	24
II.10.1 - Entalpia.....	25
II.10.2 - Fração massica de gelo formado durante o congelamento .....	26
III - MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
III.1 - Matéria-prima .....	27
III.2 - Branqueamento .....	27
III.3 - Desidratação osmótica.....	27
III.4- Cálculo da remoção de massa durante a desidratação osmótica.....	28
III.5 - Cálculo da fração mássica de água removida e do ganho de sólidos durante a desidratação osmótica .....	29
III.6 - Medidas experimentais .....	29
III.6.1 - Umidade .....	30

III.6.2 - Quantidade de sólidos solúveis .....	30
III.6.3 - Atividade de água .....	30
III.6.4 - Análise de sal.....	31
III.6.5 - Análise de açúcar.....	31
III.6.6 - Determinação de Fibras.....	32
III.7 - Determinação da entalpia de congelamento .....	32
III.8 - Determinação da fração mássica de gelo.....	35
III.9 - Determinação da temperatura de início de congelamento .....	35
III.10 - Ensaio de exsudação.....	35
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	36
IV.1 - Ensaio preliminares .....	36
IV.2 -Ensaio de desidratação osmótica .....	44
IV.2.1 - Ensaio com soluções A ( $a_w=0,935$ ) .....	44
IV.2.2 - Ensaio com soluções B ( $a_w=0,895$ ) .....	47
IV.2.3 - Efeito do corte no grão.....	49
IV.2.4 - Efeito da casca.....	53
IV.3 - Congelamento de milho inteiro pré-desidratado osmoticamente.....	54
IV.4 - Temperatura de Início de Congelamento .....	54
IV.5 - Determinação da entalpia de congelamento e da fração de água congelada ...	58
IV.5.1 - Fração de água congelada .....	64
IV.5.2 - Ensaio de exsudação.....	65
IV.5.3 - Aplicações tecnológicas .....	66
V - CONCLUSÕES .....	67
VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	68

## CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

O milho é pertencente a gramínea *Zea mays*, originária da América do Sul, cultivada por causa de seus grãos nutritivos, que se dispõem em grossas espigas. A planta apresenta flores de sexos separados, porém sobre o mesmo indivíduo, o que a caracteriza como monóica, tendo as espigas femininas estigmas tão longos que lembram fios de cabelos.

O milho-verde é matéria-prima de mais de 60 produtos e subprodutos usados na alimentação humana e animal. No Brasil, empresas concorrentes são a Ribeiral, Cargill, Dinamilho, Braskalb, Viçosa e Semear.

O Estado de São Paulo é o maior mercado consumidor de milho-verde do país, com o grande centro produtor na região de Tatuí, a 140 quilômetros da capital. Apesar de se tratar da mesma planta, o milho-verde exige um produtor de perfil completamente diferente dos que cultivam o cereal para o mercado de grãos. O milho-verde apresenta a vantagem de um ciclo mais curto: Enquanto a lavoura do milho para grão ocupa o solo por 130 dias, em média, o verde é colhido de 75 a 90 dias depois do plantio. Ao desocupar o solo mais cedo, o milho-verde tem um retorno econômico mais rápido pois permite no mínimo duas safras anuais, ou cinco em dois anos, e funciona como uma alternativa na entressafra. Na escolha das sementes, os produtores do milho-verde dão preferência a híbridos que produzam espigas grandes e vistosas, além de grãos uniformes.

As exigências específicas para a produção de milho-verde começam mesmo é na colheita. Como uma verdura ou legume, ele exige uma grande agilidade na hora de colher e de entregar o produto. Facilmente perecível, o tempo entre a colheita e o consumo não pode passar de quatro dias. É preciso estar atento para a hora na qual as espigas chegam no ponto, de 20 a 25 dias após a floração, com os grãos em estado leitoso. Se passar do ponto, o milho ainda pode ser aproveitado como grão, mas há perdas no preço.

As indústrias que promovem o enlatamento do milho-verde por sua vez, tem dificuldades em processar o enorme volume produzido nos pico da safra, e recorrem ao congelamento da matéria-prima, como forma intermediária de estocagem, antes do processamento.

Mesmo quando a manutenção das funções vitais não são importantes, o aumento de volume devido à formação de gelo pode causar danos à estrutura celular do produto. A destruição ocorre na etapa congelada, tornando-se evidente durante o descongelamento. Como consequência há uma perda de peso em relação ao produto *in natura* em decorrência da exsudação de suco. A ruptura das células provoca a liberação e a mistura de enzimas e substratos, resultando no escurecimento do tecido, desenvolvimento de **off-flavor** e aceleração do processo de degradação celular.

Nos alimentos com alto nível de umidade, os danos às células causadas pelo congelamento são mais evidentes e drásticos. Uma etapa inicial de desidratação antes do congelamento final tem-se mostrado eficiente para evitar esses danos físicos e prover um aumento da qualidade nutricional dos produtos congelados (ANDREOTTI *et al.*, 1980; TOMASICCHO e ANDREOTTI, 1990; BISWAL *et al.*, 1991; BOLIM e HUXSOLL, 1993; RESENDE, 1994; NUNES, M.H., 1997).

Os processos de desidratação mais utilizados na indústria são os que empregam o ar quente como agente de secagem. Para alimentos mais sensíveis, como as frutas, o uso de temperaturas altas pode causar alterações no tecido (enrijecimento) e nas propriedades organolépticas do produto. Por ser realizada em temperaturas da ordem de 30°C, a desidratação osmótica seria uma alternativa mais branda para a remoção da água de alimentos.

Nesse trabalho estudou-se o efeito de soluções de multicomponentes (sal e açúcar) na desidratação osmótica de milho-verde e o posterior congelamento do produto. Avaliou-se a ação crioprotetora dos solutos envolvidos no fenômeno osmótico durante a etapa congelada.

## CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II-1- MILHO-VERDE

O grão de milho é uma semente e contém portanto um embrião completo e todo o aparato estrutural, nutricional e enzimático necessário para iniciar o crescimento e prover o desenvolvimento da planta.

A Figura II.1 localiza os principais componentes de um grão de milho-verde amadurecido. A estrutura geral é semelhante a de um grão de milho verde.

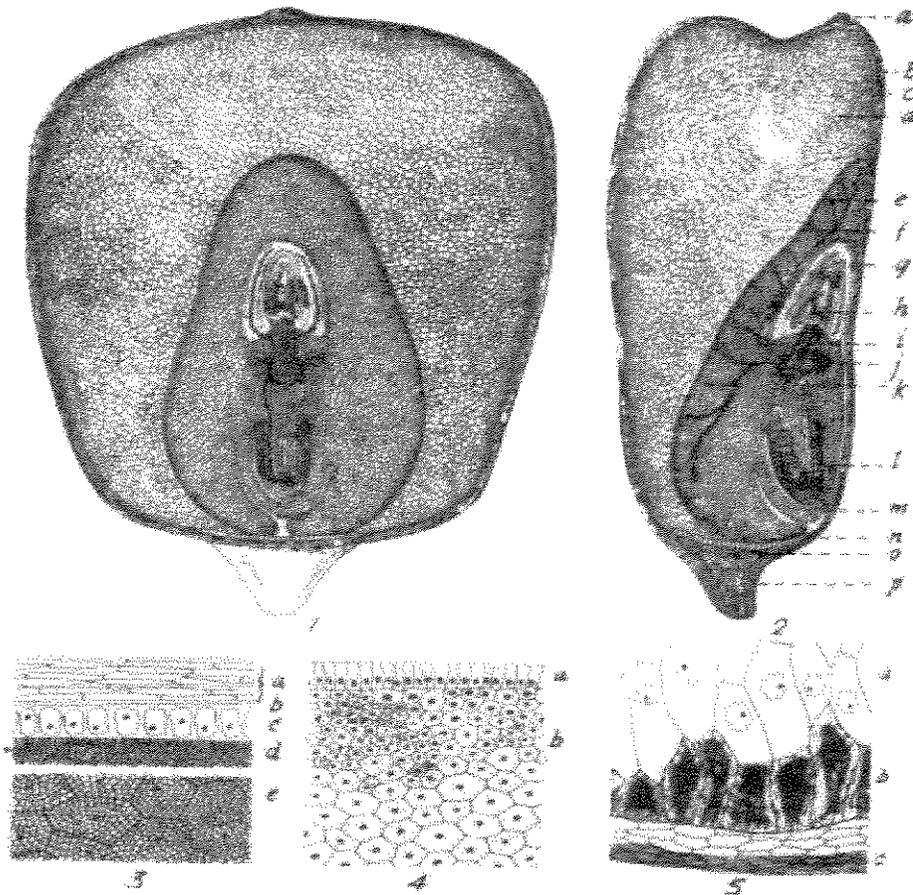


Figura II.1-Grão maduro. Corte 1 e 2: a) ápice; b) pericarpo; c) aleurona; d) endosperma; e) escutelo; f) camada glandular do escutelo; g) coleoptilo; h) pluma com caule e folhas; i) primeiro internódulo; j) raiz lateral seminal; k) nódulo escutelar; l) raiz primaria; m) coleoriza; n) células de condução; o) camada abscissa escura; p) pedunculo talo floral. 3-Seção através do pericarpo e endosperma: a) pericarpo; b) membrana nucelar; c) aleurona; d) células marginais do endosperma; e) células interiores do endosperma. 4-Seção através do escutelo: a) camada glandular; b) células interiores. 5-Seção vertical basal do endosperma: a) células comuns do endosperma; b) fina parede de condução, c) pericarpo.

O grão inteiro é composto de cauda, pericarpo, endosperma, e germe. O principal constituinte do milho é o amido, que em um grão maduro chega a 72-73% do total. O milho tem também, 12% de proteína, 1-3% de açúcar e 4% de fibras, além de minerais, vitaminas e vários outros componentes em menor proporção. Esses componentes estão distribuídas nas seguintes proporções: a maior parte do amido, 98% está no endosperma. No endosperma também se concentram 74% da proteína. O germe apresenta em potencial, os tecidos metabolicamente ativos, contendo 70% do açúcar, 26 % da proteína do grão, 78% das cinzas, 83% dos lipídios, sendo o fósforo, o mineral mais abundante, (EARLE *et al.*, 1946; ANONIMO, 1982).

O germe é composto do embrião e o escutelo como organismo nutritivo. Constitui 10 a 12 % do peso seco do grão, e nele são estocados os nutrientes e hormônios que são mobilizados pelas enzimas elaboradas durante o estágio inicial de germinação.

O endosperma constitui 82-84% do peso seco do grão sendo que o amido corresponde a 86-89% desse peso. Apresentam células alongadas contendo grânulos de amido de 5-30  $\mu\text{m}$  inseridos em uma matriz proteica contínua, composta de um material amorfo embebendo pequenos corpos de proteínas, sendo a principal a zeína.

O pericarpo é a estrutura periférica da semente, fina e hilalina, aderida a camada superficial do endosperma. Apresenta semipermeabilidade e se mantém intacta quando os grãos são reconstituídos, suportando o efeito da diferença de pressão osmótica entre a água e as soluções concentradas, no interior do grão. Corresponde à 5-6% do peso seco do grão. Todas as partes do pericarpo são compostas de células mortas, que são tubos celulósico. No pericarpo abaixo da cobertura superficial (epiderme) tem-se uma camada grossa e compacta, conhecido como o mesocarpo, composta de célula alongadas, vazias e com numerosos furos. Esses furos e as áreas livres entre a camada celular promovem a interconexão por capilaridade entre todo tecido celular, facilitando a absorção de água. O pericarpo estende-se até a cauda do grão, local de fixação ao sabugo. Nessa região o tecido é esponjoso facilitando a troca de nutrientes. Um feixe vascular do sabugo passa através da cauda e termina na porção basal do pericarpo. A cauda constitui apenas 1% do peso seco do grão (WOLF *et al.*, 1952).

Um corte transversal ao pericarpo indicaria a seguinte constituição: epiderme, mesocarpo, células de absorção, células tubulares, aleurona, subaleurona, endosperma.

O desenvolvimento do amido no endosperma precede ao surgimento do embrião. O crescimento continua por divisão, cessando 28 dias após a fertilização (AF) e o nível de amido se estabiliza acima de 30 dias AF. O conteúdo de açúcar se acumula nos 15 dias AF e então declina, para aumentar o depósito de amido. A síntese de proteína no endosperma é iniciada quase ao mesmo tempo que a do amido, diminuindo sua formação quando cessa a do amido, mas é acelerada nos estágios tardios da maturação, coincidindo com o rápido declínio de aminoácidos livres (CERNING e GUILBOT, 1971).

O desenvolvimento do embrião é mais demorado em relação a do endosperma. Nos 21 dias AF, o embrião é muito pequeno em relação ao rápido crescimento do endosperma (KIESSELBACH, 1949).

O milho apresenta duas vitaminas lipossolúveis, A ( $\beta$ -caroteno) e E. Em maior fração estão as vitaminas hidrossolúveis, como a tiamina (B1), peroxidina e niacina. O  $\beta$ -caroteno do milho é destruído pela oxidação, juntamente com outros pigmentos carotenóides, quando armazenados por tempo prolongado (WATSON, 1962).

Outros constituintes menores que não são classificados como vitaminas mas que exercem papel vital no crescimento do embrião, são os componentes heterocíclicos: adenina (5,4 mg/Kg), adenosina (9,6 mg/kg), uridina (18,3 mg/kg) e uracila (2,8 mg/kg) (CHRISTIANSON *et al*, 1965).

Há cinco classes gerais de milho: de pedra, de pipoca, de farinha, comum (de dente), e o doce, todas baseadas nas características dos grãos. O de pedra tem a coroa redonda e muito dura devido a presença de um grande e contínuo volume de endosperma duro ou granuloso. Essa variedade de milho é popular na Argentina, e em algumas partes da Itália e África. O milho de pipoca é um tipo de milho de pedra menor. O de farinha geralmente tem uma coroa redonda ou plana contendo todo endosperma macio, e é cultivada por certas populações indígenas da América Latina sendo consumido diretamente como alimento. O milho de dente, como o nome implica tem uma depressão na coroa que se forma com a maturação das sementes desidratadas.

No milho-doce um gene recessivo, causa alteração no endosperma que resulta em um maior nível de açúcares solúveis, com redução no teor de amido. Todas as variedades de milho prestam-se ao consumo humano, desde que colhidos em um estágio inicial, quando a síntese do amido e da proteína ainda não está bem desenvolvida. Esse produto tem a designação natural de milho-verde. Na maioria das espécies recomenda-se uma

colheita de 20 a 25 dias após a floração, que conforme indicado acima, também corresponde ao período de maior conteúdo de açúcares.

Na América do Norte e na Europa, as variedades milho-doce são utilizadas como milho-verde, devido a atributos como cor, maciez e doçura. Essa variedade permite também um período mais prolongado de colheita. No Brasil, somente agora que estão se intensificando os ensaios para aclimatizar as variedades de milho-doce, para a sua cultura nas nossas condições, e o milho comum (de dente) é usado, na forma de milho-verde.

Um estudo importante sobre variedades doces de milho foi realizado na UNICAMP, com o milho Nutrimaiz. A composição básica do híbrido L90 × L60 derivado do Nutrimaiz é mostrado na Tabela. II.1 (ROSENTHAL e SGARBIERI, 1988).

Tabela II.1-Composição básica do milho Nutrimaiz (ROSENTHAL e SGARBIERI, 1988).

Componente	%
Água	67,0
Proteína bruta (%N×6,25)	12,2*
NNP** (%N×6,25)	0,5*
Cinza	2,1*
Lipídios totais	6,0*
Açúcares totais	8,7*
Açúcares redutores	2,3*
Fibra	6,8*
Polissacarídeos (por diferença)	64,2*

\* Base seca; \*\* Nitrogênio não-protéico.

O híbrido utilizado nesta pesquisa além de possuir características físicas favoráveis à industrialização, possui um elevado teor de proteína e de açúcares totais em relação ao milho normal.

## II-2 - DESIDRATAÇÃO DE ALIMENTOS

A desidratação de alimentos como preservação é aplicada desde os primórdios das civilizações, sendo ainda hoje um dos processos mais utilizados em agropecuária. A secagem de frutas ao sol e a defumação de peixes e carnes são processos bem conhecidos. O objetivo maior da secagem é a redução da água livre dos alimentos, transformando um produto perecível em um produto estável, com redução dos custos com o transporte e a estocagem devido à diminuição de volume e/ou peso. Os métodos da secagem são inúmeros, sendo cada qual empregado levando em consideração o tipo do produto, o volume a ser processado e a situação econômica.

Os produtos alimentícios processados pela secagem térmica sofrem mudanças de natureza química, física e bioquímica comprometendo a qualidade e a integridade dos materiais biológicos, sobretudo em nível de estrutura celular (COHEN e YANG, 1995). Os principais efeitos adversos que ocorrem nos alimentos durante a secagem são a degradação de nutrientes com redução do valor nutritivo dos alimentos; a perda de compostos voláteis como o aroma; danos à estrutura das células, causados pelo estresse ocasionando em encolhimento; a degradação da qualidade causada por reações químicas de escurecimento enzimático e não-enzimático, pela oxidação de lipídios e componentes aromáticos, pelo desenvolvimento de aromas e sabor indesejáveis, e pela destruição de pigmentos, como a clorofila, os carotenóides e flavonóides.

Com relação a desidratação de alimentos sólidos, são conhecidos processos em que a remoção da água é realizada em temperaturas próximas à ambiente (secagem convencional com ar natural e a desidratação osmótica) ou mesmo em temperaturas abaixo de 0°C (liofilização). Os métodos de secagem com ar natural e a liofilização não são tão agressivos como a secagem com ar quente, mas também possuem desvantagens que limitam o uso dessas técnicas. Na secagem natural à temperatura ambiente (25-30°C), o uso da temperatura baixas aumenta o tempo do processamento e a associação desses dois fatores favorece o crescimento de microrganismos. Na liofilização as desvantagens são de ordem econômica sendo sua aplicação comercial limitada a alimentos sensíveis devido aos altos custos do processo. O princípio físico-químico básico que norteia critérios de conservação de alimentos desidratados é o conceito de atividade de água, que será considerado no próximo item.

### II.3 - A ATIVIDADE DE ÁGUA

A água é o componente principal da maioria dos alimentos. Nestes produtos, a água pode exercer diversas funções importantes para as suas características físicas e químicas, tais como: solvente; plastificante, conferindo características mecânicas aos produtos; e reagente, nas reações de hidrólise. Além disso, a água é facilmente adsorvida em pontos específicos de alimentos desidratados, reduzindo sua susceptibilidade à oxidação.

A água exerce uma dominância no funcionamento de todos os organismos vivos sendo também o componente integrante na determinação dos atributos físicos dos alimentos manufaturados. Historicamente, o tempo de prateleira e a qualidade dos produtos perecíveis eram retratados pelo conteúdo de água, até que (SCOTT, 1959 citado por FRANKS, 1991), propõe a atividade de água,  $a_w$ , como fator determinante para a qualidade microbiológica e textura física dos alimentos processados. Diferentes tipos de células sofrem variações em suas habilidades no crescimento e no metabolismo quando a  $a_w$  é reduzida. E a atividade de água juntamente com o pH e a temperatura tem sido retratadas como fatores determinante das funções fisiológicas dos produtos processados.

Em geral os organismos vegetativos reagem quando uma concentração externa dos solutos é aumentada, decrescendo sua  $a_w$  e provocando um aumento em seus níveis de concentração de solutos internos, o suficiente para exceder a osmolalidade externa. Os solutos internos que podem ser regulados desta maneira, sem interferirem com o metabolismo das células são considerados solutos compatíveis, em contraste com os outros solutos, os quais são denominados tóxicos. Os solutos quimicamente compatíveis são diversos, incluindo os aminoácidos (prolina, glicina, betaína), cátions ( $\text{Na}^+$ ), açúcares e outros carboidratos.

A resposta celular obtida pela diminuição de sua atividade de água não é claramente compreendida em nível molecular, mas sim em termos da energia consumida, pois são acompanhadas por uma redução na taxa de crescimento e, frequentemente, mudanças no metabolismo final dos produtos. Não há registros, até o presente, de outros parâmetros que ofereçam critérios básicos e racionais tão simples como o da atividade de água sobre a atividade e a sobrevivência celular. O conceito da  $a_w$  tem sido usual em

estudos fisiológicos de microrganismos onde os valores medidos normalmente correlacionam bem com o potencial de crescimento e atividade metabólica. Entretanto, existem exceções onde o uso de  $a_w$  como medida da qualidade é deficiente, levando a consequências desastrosas, como ocorre para alguns dos alimentos de umidade intermediária, quando a glicose é convertida para frutose (FRANKS, 1991).

## II.4-PREDIÇÃO DA ATIVIDADE DE ÁGUA DE MISTURAS SIMPLES E DE MULTICOMPONENTES

A atividade de água,  $a_w$ , se define através da fugacidade, sendo, a fugacidade uma coordenada termodinâmica mediante a qual se exprime, em forma mais conveniente, o potencial químico de substâncias sólidas, líquidas e gasosas, puras ou em solução. A  $a_w$  é a razão da fugacidade da água em uma solução em relação a fugacidade da água pura, a mesma temperatura podendo ser aproximada pela pressão de vapor parcial, dentro de condições usuais de temperatura e pressão atmosférica que prevalecem nos processamentos de alimentos.

$$a_w = \frac{P_w}{P_w^0} \quad \text{[II-1]}$$

onde:

$p_w$  = pressão de vapor da água da solução;

$p_w^0$  = pressão de vapor da água pura, na mesma temperatura.

Existem relações entre  $a_w$  e outras propriedades, como as propriedades coligativas de depressão no ponto de fusão do gelo e a pressão osmótica.

A maioria dos métodos desenvolvidos para predições de  $a_w$  são limitados à fases aquosas, por serem baseados na definição de concentração molal, (n moles / 1000 g solvente), (CAURIE, 1985). Os não-solutos, constituintes do volume da matéria seca de vários produtos alimentícios e que também contribuem para a depressão da  $a_w$ , não poderiam ser considerados nessas correlações.

O método sugerido por GHUANG e TOLEDO, (1976) para predizer a  $a_w$ , usando as contribuições dos sólidos insolúveis, sofre severas limitações, uma vez que pode ser aplicada apenas para misturas binárias. O método de ROSS (1975) é aplicado para

qualquer número de ingredientes. CAURIE, (1985), adaptou a Equação de ROSS usando a concentração em lugar da representação molal, para que a equação possa ser aplicada para os solutos e os não-solutos de um material alimentício aquoso.

Segundo CAURIE, (1985), a atividade de água de uma solução binária, é calculada pela Equação [II.2].

$$a_w^0 = 1 - \frac{W}{K} (1 + AW + BW^2) \quad [\text{II.2}]$$

Sendo:

- $a_w^0$  atividade de água;
- $W$  concentração de sólidos dado por gramas de sólidos/kg de água;
- $K$   $55,5 \times M_w$ ;
- $M_w$  peso molecular do soluto, (ou não-soluto).
- A e B constantes lidas na Tabela II.1.

Tabela II.1 - Constantes A, B, K, para ingredientes de alimentos à 25°C.

Solutos/ não solutos	$K = 55,5 \times M_w$	$M_w$	A	B
NaCl	1762	32	$2.1915 \times 10^{-4}$	$1.1316 \times 10^{-6}$
KCl	2322	42	$-8.9364 \times 10^{-6}$	$9.0541 \times 10^{-8}$
Propileno Glicol	4238	76	$4.0989 \times 10^{-5}$	$64.9570 \times 10^{-9}$
Sacarose	20060	361	$3.8297 \times 10^{-4}$	$-7.4839 \times 10^{-8}$
Gluten	36630	660	$-7.2146 \times 10^{-7}$	$-2.4536 \times 10^{-8}$
Colageno	54339	979	$1.2172 \times 10^{-3}$	$-4.7822 \times 10^{-7}$
Amido	35788838	644844	$9.999 \times 10^{-1}$	$-1.0674 \times 10^{-4}$
Trigo	75296	1357	$3.5130 \times 10^{-5}$	$5.6750 \times 10^{-8}$

A atividade de água de uma mistura multicomponente é o produto das atividades de água calculadas individualmente pela Equação II-2:

$$a_{w_r}^0 = a_{w_1}^0 \times a_{w_2}^0 \quad [\text{II-3}]$$

Valores calculados foram comparados aos experimentais e confirmaram a adequação no uso da Equação de CAURIE.

## II-5-COMBINAÇÃO DE MÉTODOS

Os produtos desidratados osmoticamente, são considerados produtos com umidade intermediária necessitando de outras etapas para a garantia de sua estabilidade.

Processos de preservação de alimentos que associam sinergicamente os princípios ativos de dois ou mais métodos com o fim de agredir menos o produto são chamados, formalmente, de Conservação por Combinação de Métodos, e seu desenvolvimento está baseado na Teoria de Obstáculos de LEISTNER e ROEDEL (1978). Estes produtos teriam uma atividade de água relativamente alta, entre 0,90 e 0,95, e requerem obstáculos adicionais para assegurar a sua estabilidade microbiológica e obter um alimento com características de aroma e sabor aceitáveis para o consumo.

Os obstáculos mais amplamente utilizados são: F (temperatura alta/cozimento), t (temperatura baixa/resfriamento, congelamento),  $a_w$  (atividade de água/secagem, adição de açúcar, sal ou outro soluto), pH (acidez/acidificação), Eh (potencial de óxido redução/remoção de oxigênio) e preservantes (adição de antimicrobianos, cura, defumação).

Esses fatores, juntos, parcialmente juntos ou separados, dependendo de suas intensidades, podem promover a estabilidade microbiológica dos produtos alimentícios.

Algumas situações possíveis estão esquematizadas na Figura II.2, são explicadas da seguinte maneira (JARDIM, 1991): a primeira é o exemplo de uma condição teórica, onde o alimento seria preservado pelos seis obstáculos: F, t,  $a_w$ , pH, Eh e conservantes, todos com a mesma intensidade. Neste caso nenhum microrganismo existente no alimento sobreviveria e o produto seria microbiologicamente estável.

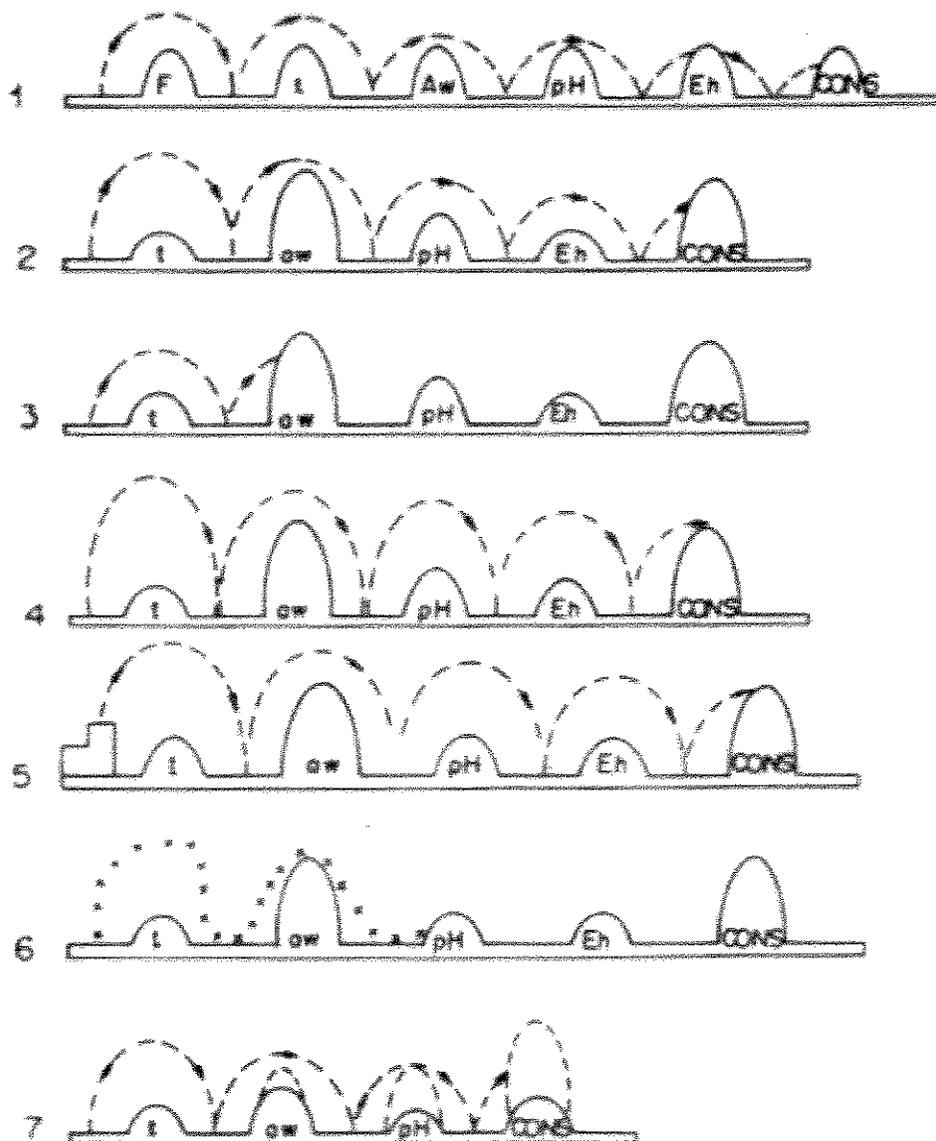


Figura II.2-Exemplo de sete condições de estabilidade microbiológica de um produto alimentício. (LEISTNER, 1990)

A segunda condição é mais realista com os obstáculos apresentando intensidades diferentes. Os parâmetros  $t$  e  $Eh$  não são essenciais, enquanto o  $pH$  mostra alguma importância. A  $a_w$  e o(os) conservante(s), mostram-se como os principais fatores responsáveis pela estabilidade do produto, mesmo com a contaminação microbiana de proporção mediana.

Com baixa contaminação inicial de microrganismos, a terceira condição pode ser considerada. Neste caso há possibilidade de limitar os fatores em  $a_w$  e  $t$ , que agem mesmo quando utilizados de maneira não intensa e a estabilidade microbiológica do produto fica assegurada.

O contrário ocorre, em outra condição, quando o número de microrganismos inicial é bastante elevado devido a falta de higiene no processamento. Esses microrganismos ultrapassam qualquer obstáculo existente estabelecendo-se um processo de deterioração ou possibilidade do produto causar envenenamento alimentar.

A quinta condição mostra o Efeito trampolim quando o alto teor de vitaminas e nutriente no alimento possibilita o desenvolvimento dos microrganismos, obrigando os obstáculos a agirem mais intensamente para evitar esse crescimento.

A injúria subletal dos microrganismos através do cozimento ilustra a sexta condição, pois prejudica o desenvolvimento destes. Mesmo que os esporos se tornem células vegetativas, os obstáculos promovem a estabilidade do produto sem a necessidade de serem utilizados intensamente.

A última condição apresentada por LEISNER, ilustra o caso de produtos crus maturados, microbiologicamente estáveis. No produto pronto, a atividade de água torna-se o fator de obstáculo mais importante, uma vez que o pH no final do processo se eleva, a concentração de nitrito residual e o número de microrganismos da microbiota concorrente é pequeno. Nessa sequência de obstáculos será inibido o desenvolvimento de *Salmonella*, além de *Clostridium botulinum*, *Staphylococcus aureus* e os microrganismos deterioradores.

Além das várias vantagens da Teoria dos Obstáculos já citadas, tem-se ainda outras como: desenvolvimento de produtos de acordo com as necessidades, economia de energia, redução da quantidade de conservantes químicos, como por exemplo do nitrito em carnes, estabilidade de alimentos que causam perda para a indústria por contaminação microbiana e o controle de qualidade das indústrias baseado apenas em algumas determinações.

## **II-6-DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA**

A desidratação osmótica é utilizável com produtos com alto teor de umidade, que são introduzidos em recipientes contendo soluções aquosas concentradas, geralmente, compostas de sal e/ou açúcar. O mecanismo da desidratação está baseado na diferença de atividade de água,  $a_w$ , que é mais alta no alimento do que na solução concentrada gerando um potencial para a transferência de massa.

Três tipos de fluxo em contracorrente, estão envolvidos no processo:

- uma considerável remoção de água do produto para a solução;
- a transferência de soluto da solução para o produto. Esse fluxo pode ser limitado pela membrana celular, mas em alguns casos tem sido promovido de forma a introduzir um princípio ativo, um agente preservante, solutos de interesse nutritivo ou prover uma melhor qualidade sensorial final do produto;
- uma saída de solutos, originais do produto, como açúcares, ácidos orgânicos, minerais, vitaminas, etc. Em termos de balanço de massa, esse fluxo pode ser considerado muito pequeno, comparado com os dois primeiros, mas é essencial para a caracterização nutricional e organoléptica.

Geralmente, os solutos, usados na composição da solução de impregnação tem suas atribuições associadas à formulação do produto final de frutas ou vegetais, e mais recentemente, carnes, frutos do mar, peixes e géis, conferindo um sabor agradável ao se degustar um alimento. A desidratação osmótica está sendo considerada combinada com várias operações de processamento convencional de forma a prover a qualidade dos alimentos e economia de energia, segundo a Teoria dos Obstáculos.

Algumas Combinações de Métodos com a desidratação osmótica estudados são a secagem com ar quente (LEVI *et al.*, 1983; RAHMAN e LAMB, 1991; BORGES e MENEGALLI, 1992; KIECKBUSCH *et al.*, 1992c e MIGUEL e KIECKBUSCH, 1992), o congelamento (ANDREOTTI *et al.*, 1980; TOMASICCHIO e ANDREOTTI, 1980; BISWAL *et al.*, 1991; NUNES *et al.*, 1997), a liofilização LENART E FLINK, (1984). A eliminação parcial da água e o sólido introduzido protegem a estrutura natural do tecido evitando sua danificação se submetido a um tratamento mais agressivo.

Algumas das limitações do processo podem estar associadas aos seguintes aspectos:

- o contato da fase sólida (produto) e a fase líquida (solução de impregnação). Os produtos (massa específica =  $800 \text{ Kg.m}^{-3}$  para as frutas), tem a tendência a flutuar sobre a solução devido a maior densidade da solução. Além disso, a alta viscosidade de algumas soluções exerce uma considerável resistência externa para a transferência de massa e a necessidade de uma maior agitação pode por em risco a fragilidade dos produtos alimentícios.

- o custo da solução concentrada é um dos fatores limites do processo, devido a dificuldade do reciclo da solução, riscos de contaminação e proliferação de microrganismos;

- o processo de desidratação osmótica é caracterizado pela perda de água, que vai diluir a solução concentrada, promovendo uma polarização da concentração junto a superfície e a possibilidade de permear pigmentos, ácidos, açúcar, minerais, vitaminas do produto, podendo influenciar a qualidade final do mesmo;

- a razão solução/produto (geralmente na faixa de 10-20 nas pesquisas), em termos industriais, tem se revelado um outro fator de recusa de implementação dessa técnica.

### **II-6.1 – Variáveis do Processo**

São considerados como variáveis do processo a natureza e a estrutura do tecido vegetal e as condições de controle do processo na desidratação osmótica. Como condições de controle encontram-se os pré-tratamentos efetuados na matéria-prima (branqueamento, sulfitação, adição de produtos químicos, aquecimento ou congelamento), a temperatura e a agitação utilizadas no processamento, a natureza e a concentração da solução de desidratação, a razão produto-solução e a geometria do produto (RAOULT-WACK *et al.*, 1992).

A influência das principais variáveis de controle da operação sobre a cinética de transferência de massa difere entre si devido ao comportamento dos diferentes vegetais em função da espécie, variedade, grau de maturação e das condições ambientais (RAOULT-WACK *et al.*, 1992; TORREGGIANI, 1993; GUILBERT *et al.*, 1995; TORREGGIANI, 1995).

### **II-6.2- Controle da Desidratação osmótica**

O transcorrer da desidratação osmótica de um alimento é função primordial da estrutura e compactação do tecido (vegetal ou animal). Os fluxos de transferência de massa dependem das variáveis de operação como a área da superfície do produto à ser desidratado, o tempo de osmose, a temperatura, o tipo de soluto usado (solubilidade em

água, peso molecular e estado iônico), o tipo das fases em contato (fases sólido-líquido), a pressão, a razão de massa de solução/produto e da agitação do sistema (RAOULT-WACK *et al.*, 1992; TORREGIANI, 1993; ARGAIZ *et al.*, 1994; RAOULT-WACK, 1994; ISLAM e FLINK, 1982; LERICI *et al.*, 1985; GIANGIACOMO *et al.*, (1987); RAHMAN e LAMB, 1990).

A composição da solução concentrada é um fator chave na desidratação osmótica. No sentido mais restrito da desidratação osmótica os solutos são empregados visando aumento na taxa de remoção de água e diminuição no ganho de sólidos. Em outros casos, entretanto, a impregnação de componentes específicos é incentivada visando a formulação direta de um novo produto. O uso de misturas multicomponentes geram algumas vantagens porém a compreensão dos efeitos dos componentes (solutos ou não-solutos) é dificultada devido às interações entre os mesmos. Os solutos mais empregados são a sacarose e o cloreto de sódio sendo possível a utilização de outros solutos solúveis (açúcares ou sais neutros) ou solvente miscível em água (xarope de amido, ácidos, bases, etanol ou polióis), (BONE, 1973; LENART e FLINK, 1984; BISWAL e BOZORGMEHR, 1992).

O uso de soluções osmóticas contendo açúcar melhora a qualidade final do produto desidratado osmoticamente, possibilitando a inibição da enzima polifenol oxidase que catalisa o escurecimento oxidativo das frutas e/ou vegetais cortados não sendo necessário, portanto, o uso do dióxido de enxofre ou outro método de inativação das enzimas. O uso de solução de sacarose previne também a perda dos constituintes voláteis responsáveis pelo aroma, mesmo em processos sob alto vácuo. Para alguns pesquisadores a alta viscosidade das soluções de açúcar retarda as reações de oxidação que tornam menos perceptível o escurecimento do produto (WIENTJES, 1968 citado por POTING, 1973).

A taxa de perda de água do produto é aumentada quando o sistema é submetido a pressões menores que a atmosférica. O processo de desidratação à vácuo utiliza temperaturas mais baixas que o processo convencional, favorecendo a qualidade do produto (SHI e MAUPOEY, 1993).

As modificações nas características sensoriais e físicas dos produtos desidratados osmoticamente são mínimas com relação ao produto *in natura*, exceto em alterações no paladar, dependem da natureza da solução, e na umidade final do produto. (POTING,

1973; LERICI *et al.*, 1985; GIANGIACOMO *et al.*, 1987; QUINTERO-RAMOS *et al.*, 1993).

A taxa de transferência de massa aumenta com o aumento da temperatura, mas acima dos 45° C podem ser observadas reações de escurecimento enzimático e deterioração do sabor, havendo modificações das características do tecido vegetal, favorecendo o ganho de solutos. Pré-tratamentos utilizando elevadas temperaturas e curto tempo (HTST), nas faixas de 80-85°C por 1 a 3 minutos, combinam o efeito osmótico com a inativação enzimática por branqueamento (LERICI *et al.*, 1985).

A melhor temperatura de processamento depende do alimento. Com vagens por exemplo, a desidratação osmótica a temperatura de 40°C é considerada alta e os melhores resultados são obtidos a 20°C (BISWAL *et al.*, 1991).

O ganho de sólidos pelo produto aumenta com a concentração inicial da solução (PONTING, 1973; BERISTAIN *et al.*, 1990), mas pesquisas usando soluções altamente concentradas, indicam que uma camada de sólidos se forma na superfície do produto que dificulta a entrada de mais sólidos (HENG *et al.*, 1990; RAOULT-WACK, 1994).

A agitação pode ter grande influência sobre o aumento da perda de água e sobre a diminuição do ganho de soluto, principalmente para as soluções concentradas. Em sistemas sem agitação as menores taxas de perda de água foram interpretadas pela existência de uma camada limite diluída ao redor da partícula. A agitação garante que a solução concentrada seja renovada nessa região gerando uma diferença de potencial favorável à transferência de massa (RAOULT-WACK *et al.*, 1989; citado por RAOULT-WACK *et al.*, 1992; RAOULT-WACK *et al.*, 1991).

Os resultados experimentais de perda de água e ganho de sólidos podem ser ajustados com sucesso por modelos baseados na Lei de Fick em regime transiente (BERISTAIN *et al.*, 1990; PALOU *et al.*, 1993; RASTOGI e RAGHAVARAO, 1994; MAURO e MENEGALLI, 1995) e por modelos mais simples obtidos pelo balanço de massa do sistema (CONWAY *et al.*, 1983; AZUARA *et al.*, 1992; AZUARA e BERISTAIN, 1992).

### II-6.3-Desidratação osmótica de milho-verde

O milho-verde usado em processos de preservação deve apresentar o pericarpo tenro, e a coloração amarela, como especifica o QUATERMASTER CORPS (1961). Para a definição da maturidade, o USDA (1943) sugere que a colheita deva ser realizada em grãos que antecipem o estado leitoso ou no estado leitoso, com umidade de 72 a 73 % base úmida, tenros e com o amido não endurecido. O branqueamento ou pré-cozimento deve ser realizados no sabugo, para prevenir perdas do suco interno e de aroma, em água fervente por 5 minutos, e então deixados esfriar até atingirem a temperatura ambiente. Observou-se que entre 3 e 5 minutos são necessários para que a atividade residual da peroxidase esteja inativa no período de manuseio das espigas e retirada dos grãos para o processamento. VETTER *et al.*, (1959) sugerem que a medida da atividade da peroxidase seja realizada 30 minutos após o resfriamento do milho, para que seja permitida a sua regeneração. Isto porque YAMAMOTO *et al.*, (1962), mostraram que existem frações da peroxidase que são termolábeis e termoresistentes. A fração termoresistente é de cerca de 5% da atividade total e poderá sobreviver aos processos designados para destruir os microrganismos.

Um grande número de investigações sobre a desidratação com ar aquecido de milho-verde, foi publicado, compreendendo as seguintes etapas: (1) seleção das variedades, (2) definição da maturidade, (3) determinação das condições do branqueamento ou pré-cozimento, (4) adição de açúcar para aumentar a doçura, tanto na desidratação osmótica como na secagem com ar quente, (5) seleção das condições de desidratação (secagem e/ou desidratação osmótica), (6) uso do tratamento com sulfito para preservar a cor (secagem), e (7) especificações de reidratação. (HUELSEN 1954; STEINKRAUS e MacDONALD, 1967; OGIHARA 1989).

O único registro encontrado sobre desidratação osmótica de milho verde é o de LIMAVERDE *et al* (1988), que utilizaram esse método como pré-tratamento na secagem do produto moído. Duas soluções osmóticas foram usadas: 50% de sacarose e soluções saturadas de NaCl (357 g/L), em uma proporção 4:1 com milho de 77% de umidade. O processo com o sal foi mais rápido, atingindo um equilíbrio com cerca de 12 h, reduzindo a umidade do grão para 54%, e incorporando cerca de 0,5 g de NaCl para cada grama de sólido seco original do milho.

O processo com açúcar exigiu mais de 30 horas para equilibrar, com uma umidade final mais baixa do que a obtida com o sal, mas menor conteúdo de açúcar incorporado (0,34 g/g de sólido seco original).

## II.7-CONGELAMENTO DE TECIDO VEGETAL

Uma maneira de manter a aceitabilidade e a qualidade de algumas frutas e vegetais, em estoque, pôr um período extenso, consiste na redução das taxas de transpiração e respiração, conseguida pela redução da temperatura. Quando os alimentos perecíveis são acondicionados congelados em condições apropriadas, requisitos como, cor natural, sabor e aroma, e nutrientes são conservados por anos. Tecidos vegetal delicados como os das frutas, sofrem danos morfo-fisiológicos irreparáveis causados pelo cristal de gelo. Esses crio-prejuízos, são irreversíveis interferindo na qualidade da textura dos produtos após o descongelamento, com a perda da turgidez e o gotejar do fluido celular. A adição de açúcar ao tecido vegetal evita os crio-danos ou a injúrias. As características relativas à textura das frutas *in natura*, podem ser mantidas quando se tem formação de pequenos cristais de gelo intracelular obtidos para produtos congelados rapidamente, com baixa temperatura de armazenamento, e rápido degelo.

O estágio inicial do processo de congelamento envolve o resfriamento do produto próximo ao seu ponto de fusão. Com o resfriamento rápido do tecido as plantas podem aumentar a permeabilidade da membrana. KATZ E REINHOLD, (1964) constataram que a condutividade elétrica do tecido decresce nas primeiras horas em que são expostos a temperatura de congelamento, aumentando logo após. Essas informações sugerem que o processo causa um aumento na permeabilidade da membrana e ou parede celular, para a água e os íons.

O ponto de congelamento de frutas e vegetais comestíveis é governado pela concentração de solutos solúveis, especialmente, açúcares, sais, e ácidos. Açúcares são os sólidos solúveis predominantes dos alimentos vegetais. Quando a temperatura do tecido vegetal está abaixo de seu ponto de congelamento, seu conteúdo de sólidos solúveis em água, vai se tornando mais concentrado na fase aquosa não-congelada e influenciando a quantidade de gelo formado nos tecidos de plantas. REIDEL (1950) calculou o conteúdo de gelo formado para uma variedade de frutas e vegetais entre as temperaturas de -1 e -

30°C. Para morangos constatou que acima de 80% da água total estava congelada à -5°C mas para cerejas, com duas vezes mais sólidos solúveis, somente 40% do total da água estava congelada. Quando a temperatura é abaixada para -30°C, 90% ou mais da água está congelada em frutas como, morango, pêras e cerejas e abaixo dessa temperatura, a quantidade adicional de gelo formada é muito pequena.

Em um processo de congelamento típico, o gelo se forma externamente a célula e a água intracelular permanece no estado líquido, tendo uma pressão de vapor e energia livre maiores do que a do gelo externo, a mesma temperatura. A água intracelular move-se através da parede celular e contribui para o crescimento dos cristais de gelo extracelular. Esse transporte de água ocorre no congelamento lento e com altas temperaturas de subresfriamento e pode acontecer que a água dentro das células permaneça não-congelada em todo o processo.

A formação de cristais de gelo no tecido das plantas pode conduzir a danos irreversíveis para a parede celular, lamela média e protoplasmas. Esse dano estrutural é o responsável pela deterioração da textura dos alimentos vegetal, em relação ao tecido vegetal natural. Diversos estudos mostram que o amolecimento na textura dos alimentos está relacionado ao grau de ruptura dos tecidos vegetais, (BROWN, 1967; REEVE e BROWN, 1966; STERLING, 1968). O tipo e a extensão dos crio-prejuízos das células das plantas dependem do tamanho e localização dos cristais de gelo, e estes, influenciados pela taxa de congelamento e as condições do armazenamento do produto congelado.

Quando o tecido das plantas é congelado lentamente, os cristais de gelo se situam predominante na região extracelular; (BROWN, 1967; HULLE, *et al.*, 1965). Os espaços intercelulares são provavelmente os sítios onde a cristalização se inicia primeiramente. Esses espaços contém vapor de água, o qual condensa sobre a parede celular, em pequenas gotas de água que são convertidos em muitos cristais de gelo.

Quando o tecido vegetal é congelado a taxas de 10°C por minuto ou maiores, predominam os cristais de gelo intracelular, (MAZUR, 1966; MOHR e STEIN, 1969). Parênquima de tomates submetido a um congelamento rápido, revelou a presença de pequenos cristais de gelo, dentro e fora da parede, bem como no interior dessa parede. De acordo com STERLING (1968) não houve mudanças na parede celular durante a crio-preservação de maçãs e de vagem congeladas em nitrogênio líquido e os produtos descongelados apresentaram a mesma aparência que o produto natural.

O descongelamento moderadamente rápido (1 a 5 min) do parênquima de tomate, causa a ruptura do protoplasma (MOHR e STEIN, 1969). Entretanto, a plasmalema e o sistemas de lamelas dos plastídeos, permanecem intactos; alguns dos tonoplastos não sofrem rupturas durante o regime de congelamento e descongelamento rápido e moderado. A preservação da integridade da membrana das plantas, em células altamente vacuoladas, é importante na retenção da pressão hidrostática dentro da célula, além da prevenção do gotejamento e amolecimento do tecido.

Os cristais de gelo nas plantas congeladas sofrem aumento de tamanho durante a estocagem congelada e nos primeiros estágios de descongelamento. Esse fenômeno, relacionado a recristalização, gera danos profundos para as células, podendo conduzir a variações na microestrutura e perda da firmeza dos tecidos.

Durante o armazenamento de produtos congelados à temperatura de  $-7^{\circ}\text{C}$  ou inferiores, cessa o crescimento dos microrganismos, mas as mudanças químicas continuam mesmo a temperatura de até  $-18^{\circ}\text{C}$ , que é uma temperatura de referência comercial no congelamento. As variações químicas de grande importância na conservação da integridade dos alimentos congelados, frutíferos e vegetais são, reações associadas a *off-flavors*; a degradação de pigmentos; escurecimento enzimático e auto-oxidação do ácido ascórbico. Alteração no pH do tecido vegetal durante o congelamento e a estocagem possivelmente tem ligação com a taxa dessas reações. Um controle satisfatório da deterioração química em alimentos vegetal congelados pode ser conseguido por pré-tratamentos, tais como, o branqueamento e sulfitação, e pelo decréscimo da temperatura de armazenamento para temperaturas mais baixas.

## II.8-AGENTES CRIOPROTETORES

A velocidade e a temperatura de congelamento são, reconhecidamente, as principais causas dos danos causados à célula pelo congelamento. Contudo, a maioria dos pesquisadores concorda, que a melhor maneira de prevenir tais danos é por meio do uso de aditivos químicos, substâncias capazes de proteger parcialmente os alimentos congelados diminuindo a quantidade de exsudado durante o descongelamento (GARROTE e BERTONE, 1989).

As substâncias adicionadas aos alimentos com o objetivo de protegê-los durante o congelamento são conhecidas como crioprotetores. Como consequência da adição de solutos, o congelamento da solução só começa a ocorrer em temperaturas bem abaixo de 0°C. Esta propriedade é bastante utilizada quando se deseja evitar a formação de grande quantidade de gelo durante o congelamento de um produto.

Qualquer soluto pode funcionar como um crioprotetor coligativo, basta atender a dois pré-requisitos básicos: primeiro, ele deve ser capaz de atravessar a membrana celular, pois, do contrário, causará uma significativa desidratação da célula, reduzindo a qualidade geral do alimento; segundo, ele deve ser não tóxico. Dos vários compostos conhecidos e disponíveis para a crioproteção artificial, como por exemplo, o etanol, metanol, sorbitol e uma grande variedade de glicóis, o glicerol parece ser o mais adequado, devido a sua falta de toxicidade mesmo a altas concentrações, a sua capacidade de se distribuir igualmente dentro e fora da célula, não apresentando nenhum efeito sobre o volume celular.

STERLING (1968) verificou que a textura do tecido de maçãs congeladas a -17°C podiam ser protegidas em extensão maiores armazenadas em soluções contendo, entre outros, etileno glicol, glicerol, propileno glicol, sorbitol, açúcar, e cloreto de sódio. A firmeza dos pedaços de maçãs, congelados e descongelados, foi mantida, aumentando-se a concentração do crioprotetor, polihidroxí, de 5% para 20%, sendo sua ação preventiva baseada na redução do tamanho dos cristais de gelo nos espaços intercelulares. O cloreto de sódio teve efetividade particular, mantendo a firmeza dos tecidos de maçãs congelados, sendo ineficaz para pêssegos e morangos. O efeito do sal é atribuído a estimulação da atividade da pectina, a migração de sal para o interior das células aumentando a turgidez e a desidratação da parede celular, (BUCK *et al.*, 1944; JOSLYN e BUCK, 1953).

## II.9-DESIDRATAÇÃO E CONGELAMENTO

A combinação de duas técnicas conhecidas de preservação, como a desidratação e o congelamento, foi primeiramente sugerida por HOWARD e CAMPBELL em 1946. Segundo os autores a remoção de aproximadamente 67% do conteúdo de água de um alimento (frutas ou vegetais) antes do congelamento ajuda a preservar a sua qualidade geral, além de trazer vantagens econômicas, como a redução no peso, no volume e na energia necessária para congelar o produto. O desidrocongelamento utilizando a secagem

com ar quente já foi empregado, com sucesso, no caso de maçãs (TALBURT *et al.*, 1950 e LAZAR *et al.*, 1961), ervilhas (TALBURT e LEGAULT, 1950) e mangas (ANDREOTTI *et al.*, 1980 e RESENDE, 1994).

RESENDE (1994) estudou o efeito da pré-secagem inicial sobre a perda de massa e a quantidade de exsudado de fatias de manga congeladas sob três condições de velocidade: lenta (*freezer* doméstico à -18°C); mediana (banho de etileno glicol à -25°C) e rápida (imersão em mistura de etanol e gelo seco à -78°C). Foram utilizadas três variedades de manga (Haden, Tommy Atkins e Keitt), sendo a secagem realizada em um secador de bandejas com fluxo de ar ascendente à temperatura de 80°C. Os resultados confirmaram a diminuição do “dripping” com o nível de desidratação inicial e com o aumento da velocidade de congelamento, indicando comportamento diferenciado conforme a variedade estudada. Para níveis de secagem da ordem de 30% notou-se uma redução significativa da quantidade de exsudado, não sendo observadas alterações na aparência e textura das fatias desidrocongeladas quando comparadas com as fatias *in natura*.

Com o surgimento da técnica de desidratação osmótica e a constatação de que os alimentos desidratados dessa forma são de qualidade superior aos desidratados por métodos convencionais, alguns trabalhos foram realizados com o objetivo de comprovar a eficiência da desidratação osmótica como um processamento prévio ao congelamento.

NUNES (1997) em sua pesquisa com desidratação osmótica de manga combinada com o congelamento, observou como tendência geral que a exsudação das fatias após o descongelamento diminui com o aumento da concentração das soluções osmóticas utilizadas. Uma comparação entre a massa exsudada e o conteúdo de gelo das fatias indicou que o congelamento rápido induz menor dano celular do que o congelamento lento, com mesmo conteúdo final de gelo. A temperatura de início de congelamento das fatias pré-tratadas diminui conforme a diminuição da atividade de água da solução osmótica usada, um reflexo da menor umidade residual e maior ganho de sólidos. Outros autores que combinaram a desidratação com o congelamento são: ANDREOTTI *et al.* (1980); TOMASICCHIO e ANDREOTTI (1980); BISWAL *et al.* (1991).

## II.10- PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DO CONGELAMENTO

A modelagem dos processos de congelamento e descongelamento exige que sejam conhecidas algumas propriedades termofísicas do alimento, como a entalpia, a capacidade calorífica, a condutividade térmica, a difusividade, a densidade e a temperatura de mudança de fase (CHANG e TAO, 1981). Visto que para muitos alimentos os dados específicos não estão disponíveis, valores médios ou aproximados são utilizados como uma primeira estimativa para os parâmetros do processo. Contudo, para maiores níveis de produtividade e eficiência é necessária a determinação precisa dos valores de temperatura de início de congelamento e da relação entre entalpia, calor específico e temperatura.

A distribuição de temperatura no interior do produto durante o processo de congelamento varia consideravelmente e por isso o tempo de congelamento deve ser definido quanto a sua localização. Sendo o centro térmico a região onde o resfriamento ocorre mais lentamente, convencionou-se utilizá-lo como referência. Como os alimentos não possuem um ponto de congelamento definido, devido à presença de sólidos dissolvidos e à interação da água com as substâncias presentes, é preciso considerar uma faixa de temperatura na qual o calor latente é liberado. A região de  $-1$  a  $-5^{\circ}\text{C}$  é, normalmente, a zona de máxima formação de gelo ou da “parada térmica”, assim chamada por corresponder, aproximadamente, a um patamar nas curvas temperatura versus tempo durante o congelamento (KLEEBERG, 1986).

Para os cálculos de calor específico de alimentos congelados, a principal hipótese é a de que toda a água é transformada em gelo durante o congelamento e, por isso, o calor específico preponderante é o do gelo. Como exposto acima, o congelamento de produtos alimentícios é um processo gradual, que ocorre em uma ampla faixa de temperatura e, como consequência, as medidas do calor específico são sujeitas a erros (DICKERSON, 1968 citado por ASHRAE Handbook, 1993).

As propriedades termofísicas são fortemente influenciadas pelo estado físico da água e pela quantidade de gelo formada. Com a proximidade da temperatura de início de congelamento ocorre uma variação brusca nas propriedades do produto que pode ser medida por métodos calorimétricos e correlacionadas por equações básicas da termodinâmica (KLEEBERG, 1986).

### II.10.1- Entalpia

A entalpia, normalmente representada pelo símbolo  $H$ , é uma variável de estado, definida pela expressão  $H = U + p \times V$ , em que  $U$  é a energia interna do sistema,  $p$  a sua pressão e  $V$  o seu volume. Assim como a energia interna, a entalpia não possui valor absoluto; portanto somente podem ser calculadas variações totais na entalpia, sendo seus valores dependentes apenas do estado final do material (temperatura, pressão, fase e composição) e não de como ele foi atingido (HIMMELBLAU, 1984).

SCHWARTZBERG (1981) desenvolveu uma equação para calcular a capacidade calorífica de produtos congelados ( $C_{p_c}$ ) baseando-se em princípios termodinâmicos e usando uma correção da Lei de Raoult. A entalpia ( $H$ ) foi determinada integrando essa equação entre uma temperatura de referência  $T_R$  e a temperatura do produto ( $T_p$ ):

$$H = (T_p - T_R) \times \left[ C_{p_c} + \frac{(\omega_a - b \times \omega_s) \times \Delta H_0}{(T_0 - T_R)} \right] \times \left( \frac{T_0 - T_{i,c}}{T_0 - T_p} \right) \quad \text{[II.4]}$$

Em que:  $T_0$  = temperatura de congelamento da água pura, °C

$T_{i,c}$  = temperatura de início de congelamento do produto, °C

$\omega_a$  = fração mássica de água, kg água/kg produto

$\omega_s$  = fração mássica de sólidos, kg sólidos/kg produto

$\Delta H_0$  = calor latente de solidificação da água, kcal/kg

O coeficiente de água ligada,  $b$ , é definido por SCHWARTZBERG (1981), como a massa de água ligada por massa de alimento seco. Os valores de  $b$ , para produtos vegetais estão entre 0,18-0,25, sendo determinados por meio de um simples sistema de calorímetro de mistura. Foi utilizado com sucesso em filé de pescada (KLEEBERG, 1986) e de cação (HENSE, 1990), com manga (NUNES, 1997) e com gema de ovo (TELIS, 1996).

Nos processos comuns de congelamento, considera-se a temperatura de referência como sendo -40°C. Em regimes transientes, SCHWARTZBERG acha mais conveniente considerar a temperatura de referência como sendo a temperatura de início de congelamento do produto. Nestes casos a Equação II.4 se transforma em:

$$H = (T_P - T_{i,c}) \times \left[ C_{p_c} + \frac{(\omega_a - b \times \omega_s) \times \Delta H_0}{(T_0 - T_P)} \right] \quad [\text{II.5}]$$

Segundo NUNES (1997) os dados experimentais de entalpia de congelamento para fatias de manga foram muito bem ajustados pelo modelo de SCHWARTZBERG (Equação II.5). Uma boa revisão sobre as diversas equações utilizadas para o cálculo da entalpia pode ser encontrada em HENSE (1990), KLEEBERG (1986) e NUNES (1997).

### II-10.2- Fração mássica de gelo formado durante o congelamento

Segundo SCHWARTZBERG (1981) a fração mássica de gelo formado durante o congelamento de um produto pode ser calculada pela Equação II.6:

$$\omega_g = (\omega_a - b \times \omega_s) \times \left( \frac{(T_{i,c} - T_P)}{(T_0 - T_P)} \right) \quad [\text{II.6}]$$

sendo  $\omega_g$  representada como kg gelo/kg produto. Em alguns casos é conveniente expressar a quantidade de gelo formada como kg gelo/kg água do produto, que é obtida dividindo-se a Equação II.6 pela umidade do produto,  $U_p$  (% base úmida).

## **CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS**

### **III.1-MATÉRIA - PRIMA**

Milho verde (*Z. mays*), proveniente de Santo Antônio de Posse - SP, Bairro da Ressaca, colhido pela madrugada, nas segundas, quartas e sextas-feiras, encontrados em embalagens contendo 5 espigas cada, foi comprado em supermercado local, Campinas - SP. Selecionava-se as espigas bem granadas, e que apresentassem uma homogeneidade dos grãos em relação a coloração e a turgidez.

A pesquisa experimental foi iniciada na Faculdade de Engenharia de Alimentos e concluída no Laboratório de Engenharia de Processos da Faculdade de Engenharia Química- UNICAMP.

O processo de desidratação foi iniciado no mesmo dia da colheita, pois, passados quatro dias, o milho já não serve para ser consumido sob a forma de milho-verde, devido a perda da umidade que causa o endurecimento dos grãos.

A caracterização inicial do milho foi realizada por meio da medida de sua umidade inicial e do teor de açúcar em termos da concentração de açúcar total.

### **III.2-BRANQUEAMENTO**

A espiga inteira era branqueada em água fervente, por 3 minutos, e logo em seguida esfriada por imersão em água. Os grãos eram então separados por meio de cortes axiais no sabugo em plano ligeiramente afastados dos grãos para evitar perda do germe e parte do endosperma. O milho era então retirado por pressão pela parte do sabugo obtendo-se grãos inteiros (OGIHARA, 1989).

### **III.3-DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA**

Para o processo de desidratação osmótica após a etapa do branqueamento, cerca de 25 gramas de milho foram colocados em contato com soluções de sacarose e sal e misturas de sacarose e NaCl. Todas as concentrações estão expressas como % em massa

e serão apresentadas na seção IV.2. As soluções e misturas foram preparadas com açúcar (UNIÃO) e sal (CISNE), comprados em hipermercados.

Os tempos de desidratação osmótica foram fixados em: 60, 150 e 300 minutos, num sistema isotérmico à 30 °C. A proporção amostra: solução foi de 1:10 e o conjunto colocado em *shaker* sob agitação constante a 200 rpm. O erlenmeyer com a amostra-solução foi mantido tampado para evitar a evaporação durante a desidratação osmótica.

Após o tempo de contato, os grãos foram rapidamente drenados em peneiras de uso doméstico, mantidos por segundos sob água corrente para remoção da solução remanescente na superfície e em seguida foram enxutos em papel toalha e pesados para o controle da perda de peso. Uma massa conhecida foi separada para as análises de: umidade, conteúdo de sal e açúcar; atividade de água, e posteriormente para a determinação da entalpia. Para quatro dessas soluções especificadas os grãos tiveram suas cascas removidas analisando-se a umidade e o conteúdo de sal e de açúcar separadamente em cada fração.

### III.4-CÁLCULO DA REMOÇÃO DE MASSA DURANTE A DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA

A Remoção de Massa durante a etapa de desidratação osmótica foi determinada por meio da Equação [III.1]:

$$(\text{remoção de massa}) = \left( \frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \times 100 \quad [\text{III.1}]$$

em que:

$M_i$  = massa dos grãos antes da desidratação osmótica, kg

$M_f$  = massa dos grãos após a desidratação osmótica, kg

### III.5-CÁLCULO DA ÁGUA REMOVIDA E DO GANHO DE SÓLIDOS DURANTE A DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA

O cálculo da fração mássica de Água Removida ( $\omega_{a,r}$ ) e do Ganho de Sólidos ( $M_s$ ) foi feito por meio das Equações [III.2] e [III.3], respectivamente; obtidas pelo balanço de massa do sistema:

$$\omega_{a,r} = \frac{M_i \times U_i - M_f \times U_f}{100 \times M_i} \quad \text{[III.2]}$$

$$M_s = \frac{M_f \times [100 - U_f] - M_i \times [100 - U_i]}{100} \quad \text{[III.3]}$$

sendo:

$U_i$  = umidade inicial da amostra, % em base úmida

$U_f$  = umidade final da amostra, % em base úmida

Para que a Remoção de Água e o Ganho de Sólidos possam ser determinados por métodos gravimétricos, torna-se necessário assumir que nas condições utilizadas, os solutos inicialmente presentes no alimento não difundirão para a solução concentrada (GARROTE e BERTONE, 1989). Como a casca protege o milho, a lixiviação de solutos deve ser insignificante as equações obtidas pelo balanço de massa podem ser utilizadas com razoável segurança e precisão.

### III.6-DETERMINAÇÕES EXPERIMENTAIS.

Após o tratamento osmótico foram determinados a umidade e o conteúdo de açúcares inicial e final. Para as amostras processadas com a mistura sal e açúcar, realizou-se, também, a análise de cloretos. Em algumas amostras, tanto para a solução concentrada como para o milho, antes e após o processo de desidratação osmótica, mediu-se a atividade de água.

O milho branqueado teve seu conteúdo de insolúveis (fibras) determinado.

### III.6.1-Umididade

A umidade das amostras foi determinada em triplicata, permanecendo por 48 horas em estufa com circulação a ar, à 60°C, tempo suficiente para se atingir peso constante. As amostras eram transferidas para um dessecador contendo sílica-gel até atingir a temperatura do ambiente e pesadas em balança analítica digital.

A umidade foi determinada, em base úmida, pela expressão:

$$U_p = \left( \frac{M_{\text{amostra úmida}} - M_{\text{amostra seca}}}{M_{\text{amostra úmida}}} \right) \times 100\% \quad [\text{III.4}]$$

sendo:

$M_{\text{amostra úmida}}$  = massa da amostra úmida, kg

$M_{\text{amostra seca}}$  = massa da amostra seca, kg

### III.6.2-Quantidade de sólidos solúveis nas soluções

A quantidade de sólidos solúveis das soluções foram obtidas colocando-se uma gota no prisma do refratômetro (Carl Zeiss-ABBE), calibrado em escala °BRIX.

### III.6.3-Atividade de água

As diferentes soluções e amostras tiveram sua atividade de água medidas no Departamento de Tecnologia de Alimentos - UNICAMP, com o uso do equipamento (marca-DECAGON) sem termostato, mantido à temperatura de 17°C à 20°C.

### III.6.4-Análise de Sal

A análise para determinação de NaCl foi realizada utilizando-se o Método de Mohr Modificado.

Pesou-se uma massa da amostra desidratada que foi triturada e transferida para erlenmeyer, lavando-se o almofariz e pistilo com água destilada para incluir todo o material e vestígios dos sólidos. O erlenmeyer era colocado em *shaker* à temperatura de 30°C por 60 minutos, com agitação constante (175 rpm). O material era transferido para um balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com água, agitado e então, filtrado ajustando-se o pH para 9,5. A uma alíquota de 5 mL acrescentava-se 3 gotas de cromato de potássio (indicador) e titulava-se com o padrão nitrato de prata 0,1N até atingir a cor vermelho castanho (laranja).

Cálculo para o teor de sal:

$$\%NaCl = \frac{V_{titulacao} (mL) \times 0,1 \times 100 \times 58,5}{1000 \times aliquota \times (g) amostra} \times 100\% \quad [III-5]$$

### III.6.5-Análise de Açúcar

Para a determinação dos açúcares redutores totais utilizou-se o método desenvolvido por MILLER (1959). Uma alíquota de 1 mL do filtrado obtido na análise de NaCl, é retirada e se necessário, diluída. Adiciona-se 1 mL de ácido clorídrico 2N e leva-se ao banho-maria com água fervente, por 5 minutos, para a hidrólise dos açúcares totais. A solução era resfriada rapidamente em um banho de gelo, adicionando-se 1 mL de hidróxido de sódio 2N, para a neutralização. Pipeta-se 1 mL dessa solução (neutralizada), e acrescenta-se 1 mL de ácido dinitrosalicílico, leva-se ao banho-maria fervente, por mais 5 minutos, resfria-se e acrescenta-se, rapidamente, 16 mL de tartarato de sódio e potássio para a estabilização da cor. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro (Beckman DU 70), no comprimento de onda de 540 nm.

A concentração de açúcar era obtida por uma curva de calibração, e o valor multiplicado pelo fator de diluição. O ganho de sacarose durante a desidratação osmótica

era expresso em  $\Delta$  Açúcar isto é, o valor lido com um certo tempo de desidratação menos o conteúdo de açúcares do milho branqueado.

### III-6.6-Determinação das Fibras

Pesava-se de 20 a 25 gramas de uma amostra já triturada de um liquidificador, que era fervida com 400 mL de água, por 20 minutos. O material era filtrado, usando-se papel de filtro A-4 previamente lavado e seco em estufa e com seu peso determinado. O material retido no filtro era lavado. O filtro era seco em estufa até peso constante.

### III.7-DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE CONGELAMENTO

A entalpia de congelamento do milho foi obtida utilizando-se o método do calorímetro de mistura, empregado com sucesso por KLEEGERG (1986), HENSE (1990), VIEIRA (1991), TELIS (1996) e NUNES (1997). O calorímetro utilizado consiste de uma garrafa térmica comum (marca Alladin), com capacidade de 500 mL em cuja tampa foi inserido um termopar de cobre-constantan. Para agilizar as medições foram utilizados dois desses calorímetros. As temperaturas utilizadas para a construção da curva de Entalpia x temperatura foram -40, -30, -20, -10, -5°C, lidas no próprio banho criostático (marca Haake, modelo F3-K) com um termômetro padrão (ASTM). Os valores de entalpia foram obtidos para grãos branqueados e para os desidratados osmoticamente. Todas as análises foram repetidas oito vezes. As amostras foram embaladas em sacos de polietileno laminado e seladas (seladora LORENZETTI), permanecendo no banho tempo suficiente para alcançarem o equilíbrio (aproximadamente 15 horas).

O procedimento experimental consistiu em secar as garrafas, pesá-las vazias e após adicionar certa quantidade de água destilada. Por diferença de massa, obtinha-se a massa de água ( $M_a$ ). A temperatura inicial da água ( $T_{i,a}$ ) era medida com o termopar inserido na tampa da garrafa e registrada em um Scanning Thermocouple Thermometer (Digi Sense - Cole Parmer). Quando a temperatura da água entrava em equilíbrio com o ambiente, a amostra era retirada rapidamente do banho e da embalagem e colocada na garrafa. Para evitar gradientes de temperatura dentro da garrafa ela era agitada

continuamente até que um novo estado de equilíbrio fosse alcançado ( $T_e$ ), o que levava, aproximadamente, dois minutos. Para evitar que fosse cedido calor ao sistema, o que poderia interferir nos resultados, optou-se por agitar as garrafas segurando-as pela alça. Após atingido o equilíbrio, o conjunto calorímetro-água-amostra era pesado e, por diferença, obtinha-se a massa da amostra ( $M_m$ ). A variação total da entalpia do produto,  $\Delta H_p(T_p \rightarrow T_e)$ , foi calculada por meio do balanço de energia do sistema:

$$M_m \times \Delta H_p(T_p \rightarrow T_e) = M_a \times C_{p_a} \times (T_{i,a} - T_e) + q_c \quad [\text{III.6}]$$

em que  $q_c$  corresponde a capacidade térmica do calorímetro no intervalo de variação da temperatura da água e  $C_{p_a}$  corresponde ao calor específico da água. O valor de  $q_c$  foi determinado por meio das curvas de calibração dos calorímetros (Apêndice A), obtidas segundo o procedimento descrito em KLEEBERG (1986). O valor de  $\Delta H_p$  obtido pela Equação III.6 corresponde à variação de entalpia total da amostra, desde a sua temperatura inicial ( $T_p$ ) até a temperatura de equilíbrio do sistema ( $T_e$ ).

Para que se possa estudar o comportamento da entalpia do produto em diferentes temperaturas é necessário expressar a variação da entalpia em relação a um valor de referência ( $H=0$ ). SHWARTZBERG (1981) sugere que para os cálculos da entalpia de congelamento seja considerado como referência a entalpia do produto não-congelado na temperatura de início de congelamento ( $T_{i,c}$ ).

O balanço de energia do produto desde a sua temperatura inicial ( $T_p$ ) até a temperatura de equilíbrio ( $T_e$ ) é dado por:

$$\Delta H_p(T_p \rightarrow T_e) = \Delta H_p(T_p \rightarrow T_{i,c}) + H_{p,d}(T_e) - H_{p,d}(T_{i,c}) \quad [\text{III.7}]$$

sendo:

$\Delta H_p(T_p \rightarrow T_e)$  = variação total da entalpia do produto desde a sua temperatura inicial ( $T_p$ ) até a temperatura de equilíbrio ( $T_e$ ), obtido através da Equação III.6)

$\Delta H_p(T_p \rightarrow T_{i,c})$  = variação total da entalpia entre o produto congelado à  $T_p$  e o produto descongelado à  $T_{i,c}$ .

$H_{p,d}(T_{i,c})$  = entalpia do produto descongelado na sua temperatura de início de congelamento.

$H_{p,d}(T_e)$  = entalpia do produto descongelado na sua temperatura de equilíbrio.

Sabendo que  $H_{p,d}(T_e) - H_{p,d}(T_{i,c}) = C_{p,d}(T_e - T_{i,c})$ , a Equação [III.7] se torna:

$$\Delta H_p(T_p \rightarrow T_e) = \Delta H_p(T_p \rightarrow T_{i,c}) + C_{p,d}(T_e - T_{i,c}) \quad [\text{III.8}]$$

Considerando a entalpia do produto descongelado à  $T_{i,c}$  como a referência ( $H = 0$ ), a entalpia do produto na sua temperatura inicial,  $H_p(T_p)$ , pode ser calculada pela equação abaixo:

$$H_p(T_p) = \Delta H_p(T_p \rightarrow T_e) - C_{p,d}(T_e - T_{i,c}) \quad [\text{III.9}]$$

em que:

$C_{p,d}$  = calor específico do produto descongelado na faixa de temperatura entre  $T_{i,c}$  e  $T_e$ . Este valor pode ser estimado, para alimentos com umidade inicial superior a 26% (em base úmida), por meio da correlação de DICKERSON (1968) citado por RESENDE (1994):

$$C_{p,d} = 0,4 + 0,006 \times U \quad [\text{III.10}]$$

sendo:  $U$  a umidade do produto, % em base úmida.

O valor do calor específico do produto completamente congelado pode ser estimado pela equação de SIEBEL:

$$C_{p_c} = 0,2 + 0,003 \times U \quad [\text{III.11}]$$

Esse valor é substituído na Equação de Schwartzberg para a estimativa de novos valores de entalpia, considerando a temperatura do produto ( $-40^{\circ}\text{C}$ ) até  $T_{ic}$ .

### III-8-DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO MÁSSICA DE GELO

A fração mássica de gelo foi calculada através da equação II.6, da seção II.10-2.

### III.9-DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE INÍCIO DE CONGELAMENTO

A temperatura de início de congelamento das amostras foi obtida segundo o procedimento descrito em FENNEMA *et al.* (1973). As amostras, contendo um termopar (AWG-30 Tipo T OMEGA) no seu centro, foram colocadas em um tubo de ensaio e o conjunto (tubo-grão) introduzidos no interior do banho criostático (marca Haake, modelo F3-K), inicialmente à  $-40^{\circ}\text{C}$ . A partir do momento da imersão, a temperatura da amostra era registrada a cada meio minuto, utilizando-se o Scanning Thermocouple Thermometer.

A Temperatura de Início de Congelamento foi determinada tanto para as amostras branqueadas quanto para as desidratadas osmoticamente. Todas as medidas foram feitas em triplicata. A calibração do conjunto termopar e tubo de ensaio foi feita na faixa de temperatura de  $25$  à  $-40^{\circ}\text{C}$ .

### III.10-ENSAIOS DE EXSUDAÇÃO

As amostras após a desidratação osmótica foram congeladas em freezer (BRASTEMP-310), por 24 horas, em tubos de filme fotográficos pensando-se a amostra antes e após o congelamento à  $-20^{\circ}\text{C}$ , para observar a exsudação do produto.

## CAPÍTULO IV-RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados neste capítulo correspondem a ensaios experimentais realizados com as safras de milho *Zea mays* de 1996/98. O desenvolvimento das técnicas e das análises experimentais para a familiarização com o procedimento laboratorial foi adquirido com ensaios da safra de 1996. Nesse capítulo, os resultados discutidos fazem referência aos dados da desidratação osmótica e do congelamento. As tendências gerais encontrados nos ensaios completos mantêm concordância com os observados nos ensaios preliminares, quando somente a desidratação osmótica foi realizada.

A precisão dos resultados e a conclusão da pesquisa dependem dos cuidados na seleção da matéria-prima, devido às mudanças diárias, ambientais e hereditárias, que afetam na composição e a organização do produto *in natura*.

### IV.1-ENSAIOS PRELIMINARES

O branqueamento do milho na etapa preliminar do trabalho, em 1996, foi realizado de duas maneiras: na própria solução osmótica em ebulição e em água fervente. Objetivava-se com o primeiro procedimento, além da inativação enzimática, uma maior remoção de água antes mesmo da desidratação osmótica convencional, com possibilidade de minimizar o tempo total do processo. As soluções de desidratação nesse trabalho preliminar tiveram uma atividade de água:  $a_w=0,759$  (20% sacarose + 20% NaCl),  $a_w=0,819$  (25% sacarose + 15% NaCl), medida com o Decagon®.

Os resultados obtidos nos ensaios de desidratação osmótica com os dois tipos de branqueamento estão apresentados nas Figuras IV.1 à IV.6 ( $a_w$  da solução: 0,759) e Figuras IV.7 à IV.12 ( $a_w$  da solução: 0,819). Nestas Figuras, e em outras correspondentes, apresentadas neste capítulo, o tempo 0 (zero) corresponde, ao início da desidratação osmótica, após o branqueamento de 3 minutos. Como a estrutura do milho é bem mais rígida comparado com a de frutas, a agitação não aparenta ter influência sobre a forma física dos grãos de milho nem ocorre fragmentação do material, como aconteceu com NUNES (1997), em seu trabalho com mangas. Após 48 horas entretanto, a solução começa a turvar-se, recebendo uma carga de componentes coloidais do grão.

Avaliando os resultados obtidos nesses ensaios, constatou-se que o branqueamento em água fervente é eficiente na obtenção de um milho desidratado

osmoticamente, com baixo conteúdo de umidade, e com menor dano à textura do grão. O branqueamento osmótico resultou em uma ação muito drástica, comprometendo a textura, a cor, a forma, o aroma do milho e, aparentemente, não apresentou nenhuma vantagem na cinética da secagem osmótica

A diminuição da umidade de 72,3% b.u. até cerca de 40% b.u., em todos os ensaios é o parâmetro que melhor caracteriza o poder desidratante desse processo, e a solução com menor atividade de água promoveu a maior remoção de água.

Comparando-se os dados das tabelas, constata-se que ocorre uma apreciável penetração de NaCl e de açúcar (medido através da diferença de açúcares redutores totais). Há evidências de que a penetração de sal é maior quando o branqueamento é feito em água fervente, mas os valores são muito dispersos para permitir uma conclusão mais definitiva. O sal se concentra sobretudo na superfície do milho e apesar da lavagem com água, chega a formar cristais quando seco em estufa, durante a determinação da umidade.

A remoção de massa (expressa em % da massa inicial) representa a diferença entre a água retirada e os solutos incorporados, e é considerável nos 4 processos avaliados, mas apresenta pouca diferença entre eles, tendendo a valores entre 33 a 36%, da massa inicial.

A conclusão que resultou mais importante desses ensaios preliminares diz respeito à influência do tipo de pré-tratamento térmico. Embora os resultados apresentem uma dispersão, é possível concluir, comparando os valores das Figuras IV.1 à IV.6, e das Figuras IV.7 à IV.12, que o uso de uma solução osmótica no branqueamento não tem muito influência na umidade final, e que o conteúdo de sal incorporado chega a ser menor do que quando água pura foi usada.

Como consequência destes resultados, considerando também um comprometimento na aparência do milho inativado com a solução, optou-se por usar nos demais ensaios deste trabalho o branqueamento térmico com água fervente para inativar as enzimas. Considerando também a grande quantidade de sal que impregnou o produto, preferiu-se, nos ensaios definitivos, utilizar uma solução osmótica de menor concentração deste soluto.

Os ensaios preliminares com o milho, indicaram também que, em termos de pré-tratamento para a secagem, a desidratação osmótica deveria se limitar a um tempo máximo de 5 horas, período no qual se estabelece a maior parte das trocas de massa.

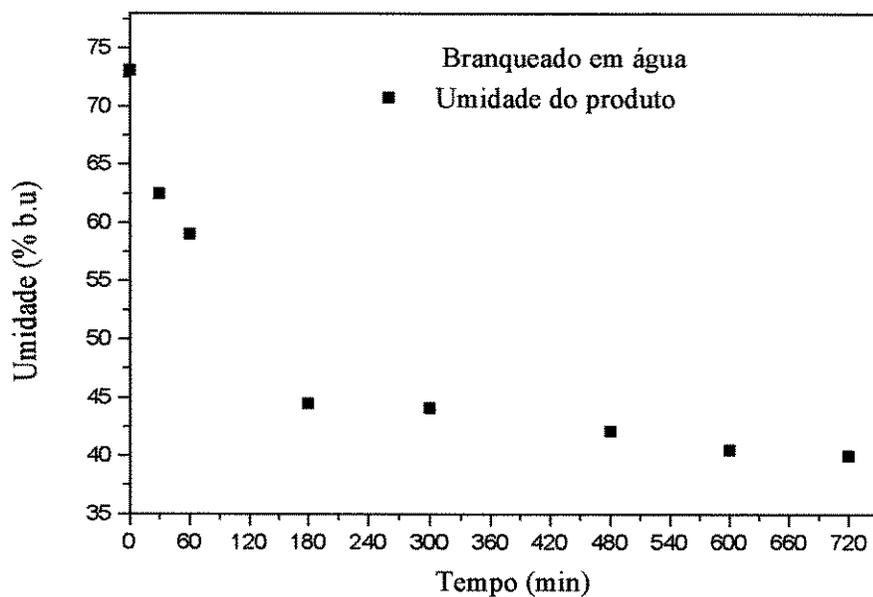


Figura IV.1- Variação da umidade na desidratação osmótica de milho branqueado em água. Solução osmótica: 20% sacarose + 20% NaCl.

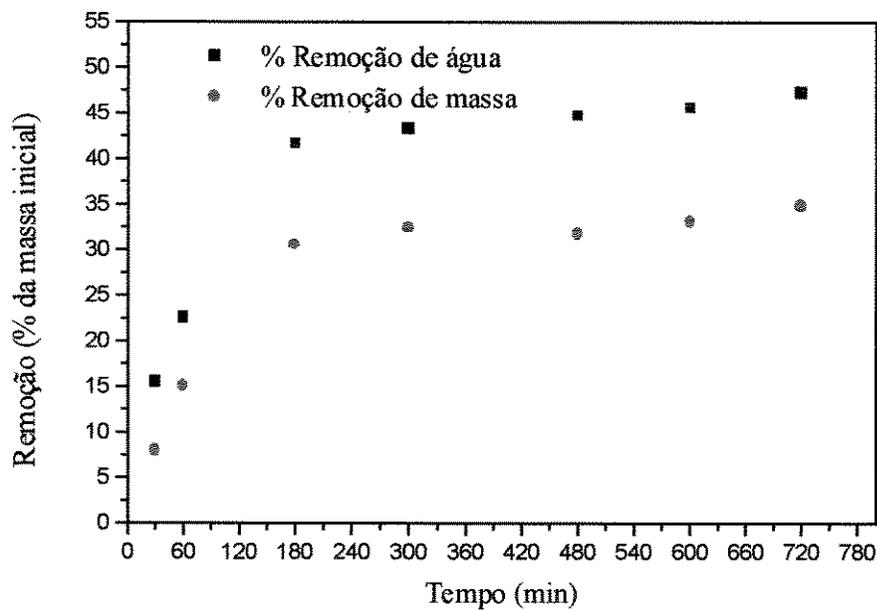


Figura IV-2- Remoção de água e remoção de massa na desidratação osmótica de milho branqueado em água. Solução osmótica: 20% sacarose + 20% NaCl.

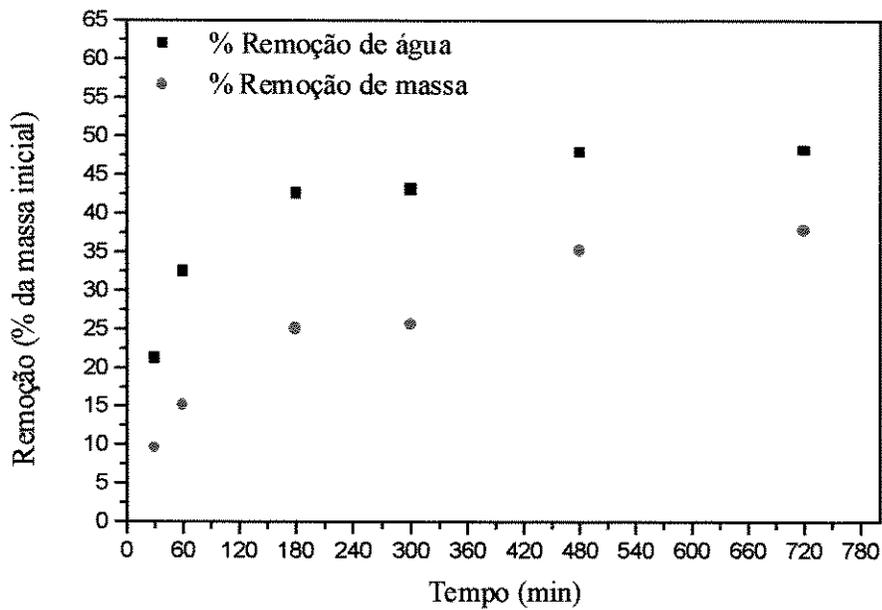


Figura IV.5- Remoção de água e remoção de massa na desidratação osmótica de milho branqueado em solução: 20% sacarose + 20% NaCl.

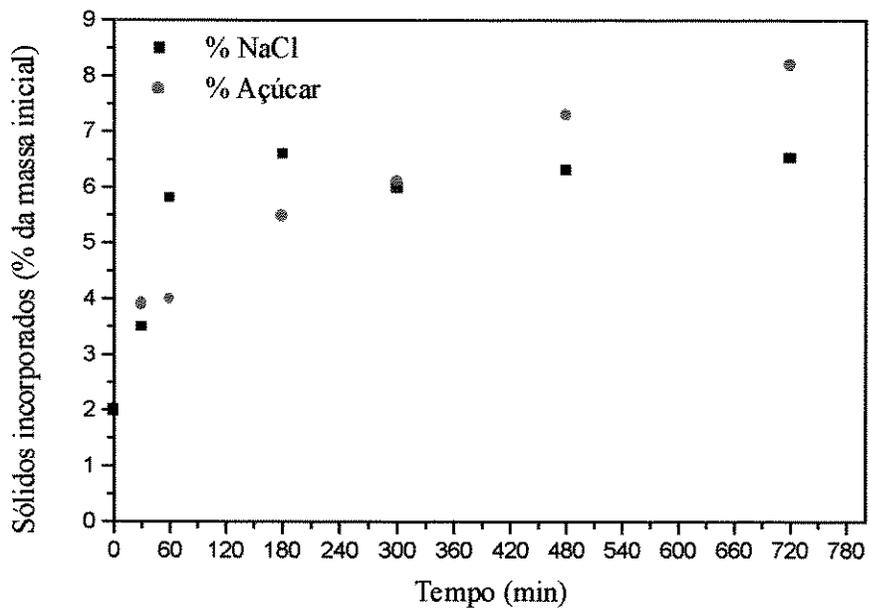


Figura IV.6- Entrada de sólidos (% de NaCl e % Δ Açúcar) na desidratação osmótica de milho branqueado em solução. Solução osmótica: 20% sacarose + 20% NaCl.

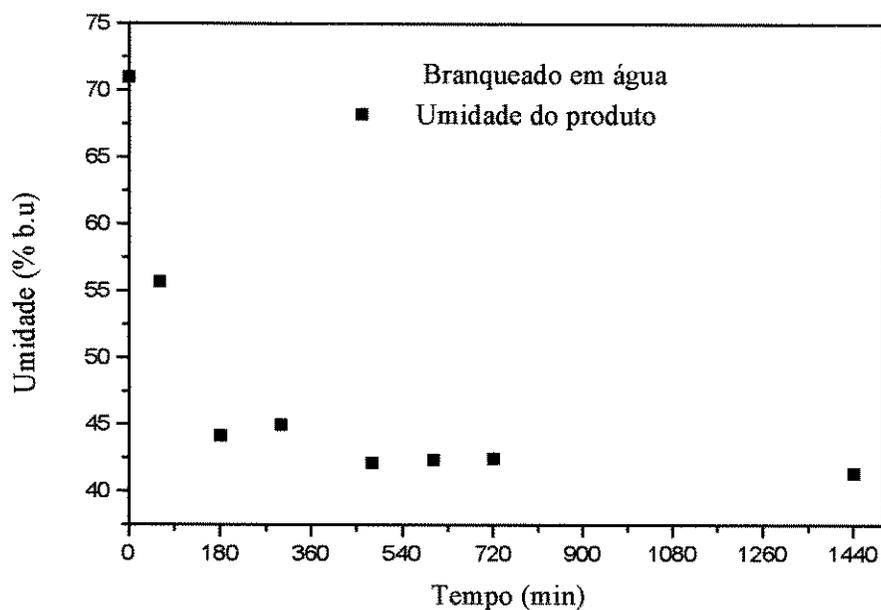


Figura IV-7- Variação da umidade na desidratação osmótica de milho branqueado em água. Solução osmótica: 25% sacarose + 15% NaCl.

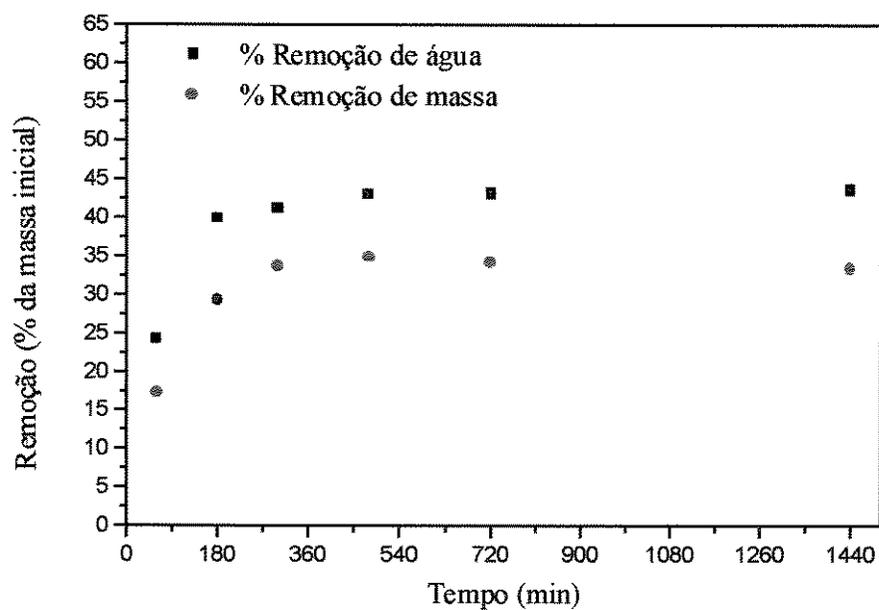


Figura IV-8- Remoção de água, remoção de massa na desidratação osmótica de milho branqueado em água. Solução osmótica: 25% sacarose + 15% NaCl.

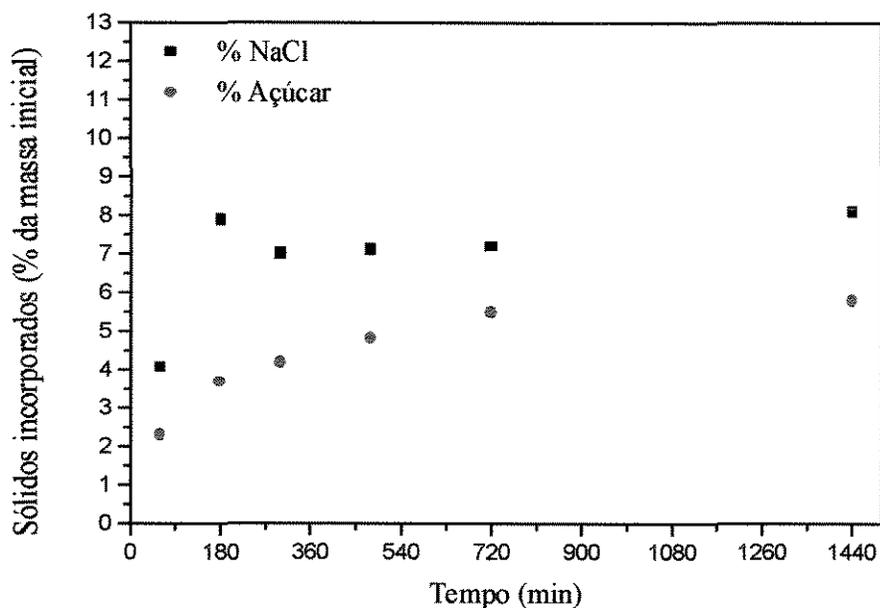


Figura IV-9- Entrada de sólidos (% de NaCl e % Δ Açúcar) na desidratação osmótica de milho branqueado em água. Solução osmótica: 25% sacarose + 15% NaCl.

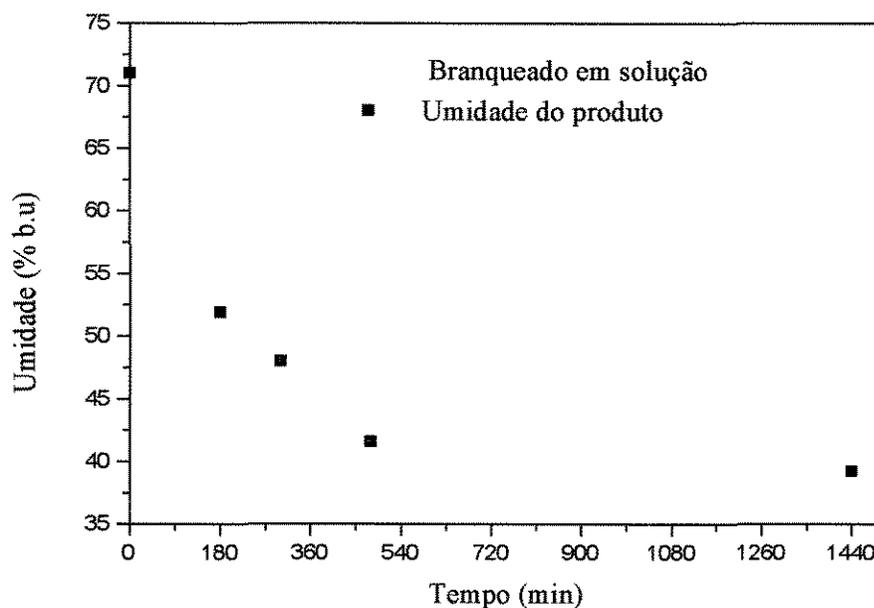


Figura IV.10- Variação da umidade na desidratação osmótica de milho branqueado em solução. Solução osmótica: 25% sacarose + 15% NaCl.

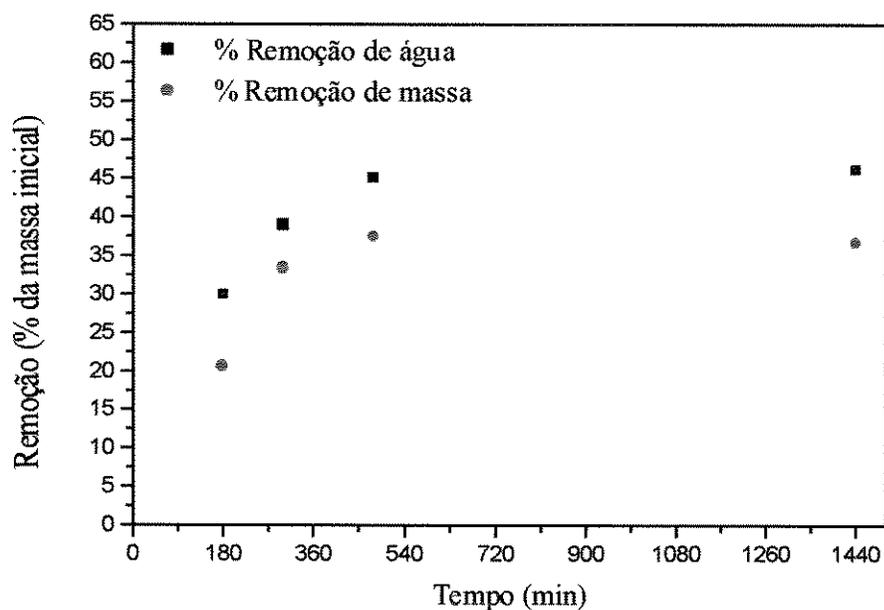


Figura IV.11- Remoção de água e remoção de massa na desidratação osmótica de milho branqueado em solução. Solução osmótica: 25% sacarose + 15% NaCl.

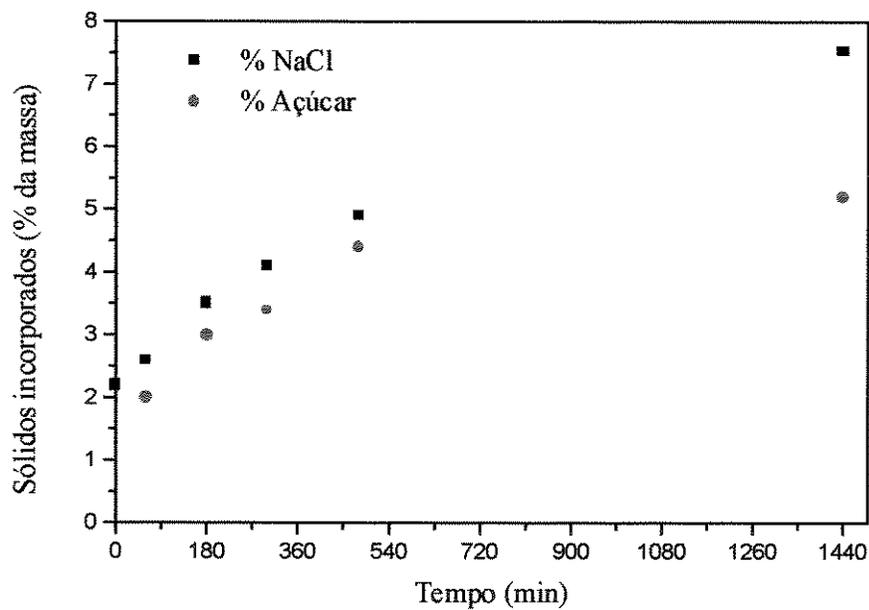


Figura IV.12-Entrada de sólidos (% de NaCl e %  $\Delta$  Açúcar) na desidratação osmótica de milho branqueado em solução. Solução osmótica: 25% sacarose + 15% NaCl.

## IV.2- ENSAIOS DE DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA

Foram preparados dois conjuntos de soluções osmóticas com sacarose e NaCl. Quatro misturas de atividade de água próxima a de uma solução 50% de sacarose (solução A) e quatro outras misturas, de atividade equivalente 60% de sacarose (solução B). A composição das soluções osmóticas utilizadas (% e massa) e as correspondentes atividades de água calculadas de acordo com a Equação de Ross Modificada (CAURIE, 1985), estão na Tabela IV.1. Essas mesmas soluções foram usadas nos ensaios completos, que incluíam o congelamento.

Tabela IV-1-Composição das soluções osmóticas.

SOLUÇÃO	COMPOSIÇÃO	ATIVIDADE DE ÁGUA
A-1	50% sacarose	0,935
A-2	35,3% sacarose+3,4% NaCl	0,935
A-3	23,5% sacarose+5,8% NaCl	0,935
A-4	10,0% NaCl	0,935
B-1	60% sacarose	0,895
B-2	45,4% sacarose+4,3% NaCl	0,895
B-3	27,3% sacarose+8,8% NaCl	0,895
B-4	14,7% NaCl	0,895

Em todos os ensaios a inativação enzimática foi feita pelo tratamento térmico por imersão em água fervente por 3 minutos, com a espiga inteira. A relação solução/milho foi mantida em 10.

A remoção de água muda a estrutura celular do milho que passa a apresentar menor turgor, decorrente do decréscimo no potencial químico da água no interior do produto. O grão após o tratamento osmótico apresentou uma estrutura mais rígida, mantendo sua aparência úmida e atraente.

### IV-2.1- Ensaio com Soluções A ( $a_w=0,935$ )

Foram feitos quatro ensaios com grãos de milho inteiro à 30°C usando soluções osmóticas de  $a_w=0,935$ , formadas por sacarose e NaCl, conforme indicado na Tabela IV-1. Os resultados estão apresentados nas Tabelas de IV-2 a IV-5. O milho usado teve uma

umidade inicial de 71,1%, um pouco mais baixa do que a umidade do milho usado nos Ensaios B, fato que deve ser levado em consideração na comparação entre os resultados.

**Tabela IV.2-**Remoção de água, remoção de massa, umidade, e entrada de solutos na desidratação osmótica de milho branqueados em água. Solução osmótica: 50% sacarose. (A-1)

Tempo (min)	Remoção de água (%)	Remoção de massa (%)	Umidade (% b.u.)	% Δ Açúcar
0	-	-	71,14	-
60	17,36	10,65	60,16	4,7
150	27,7	24,36	57,47	5,6
300	39,23	25,37	45,37	6,8

**Tabela IV.3-**Remoção de água, remoção de massa, umidade, e entrada de solutos na desidratação osmótica de milho branqueados em água. Solução osmótica: 35,3% sacarose+3,4% NaCl. (A-2)

Tempo (min)	Remoção de água (%)	Remoção de massa (%)	Umidade (% b.u.)	NaCl (%)	% Δ Açúcar
0	-	-	71,1	-	-
60	16,44	10,26	60,92	1,35	1,7
150	30,21	27,8	57,29	1,49	4,0
300	38,15	32,9	45,35	1,71	5,5

**Tabela IV.4-**Remoção de água, remoção de massa, umidade, e entrada de solutos na desidratação osmótica de milho branqueados em água. Solução osmótica: 23,5% sacarose+5,8% NaCl. (A-3)

Tempo (min)	Remoção de água (%)	Remoção de massa (%)	Umidade (% b.u.)	NaCl (%)	% Δ Açúcar
0	-	-	71,14	-	-
60	16,46	11,61	60,59	1,23	0,5
150	29,35	27,0	57,78	2,25	2,9
300	35,69	30,43	49,50	2,71	3,8

**Tabela IV.5-** Remoção de água, remoção de massa, umidade e entrada de solutos na desidratação osmótica de milho branqueados em água. Solução osmótica: 10,0% NaCl. (A-4)

Tempo (min)	Remoção de água (%)	Remoção de massa (%)	Umidade (% b.u.)	NaCl (%)
0	-	-	71,14	-
60	10,3	9,39	62,82	2,5
150	25,59	28,28	63,94	3,65
300	32,67	28,33	53,52	3,69

Os valores das quatro tabelas confirmam que o tratamento é bem mais suave do que os realizados nas experiências preliminares. Os grãos de milho desidratados mantêm uma aparência atraente como pode ser visualizado pela fotografia apresentada na Figura IV-13. A fotografia permite comparar o milho *in natura* e do milho após cinco horas de tratamento com a Solução A-1. A contração de volume do grão após 5 horas de tratamento está bem evidenciada, assim como uma alteração na forma, com um arredondamento do milho. O produto desidratado apresentou também uma coloração ligeiramente mais escura, devido a concentração dos carotenóides.

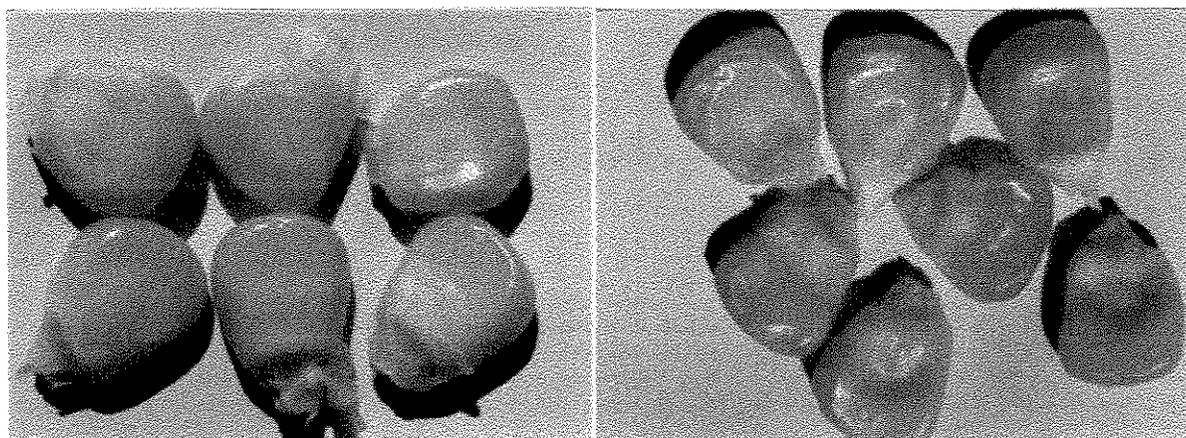


Figura IV.13- Fotografia de grãos de milho *in natura* e desidratado osmoticamente por 5 horas. (Solução 50%). A-1

A Remoção de Massa, após 300 minutos de contato apresenta valores aproximadamente iguais para os quatro tratamentos. O cálculo da Remoção de Massa é feito por um balanço de massa direto acompanhando a diminuição de peso no processo, e não deve ser visto como uma menor capacidade de desidratação das soluções salinas, pois é preciso contabilizar o ganho de sal pelo milho. Essa impregnação de sal é crescente com o aumento da % de NaCl na solução, atingindo valores em torno de 3,7%, com a solução de 10% de NaCl. A impregnação da sacarose, por sua vez, diminui de acordo com a redução da % de sacarose na solução.

Como nos ensaios preliminares, observou-se que apesar das soluções terem a mesma  $a_w$ , maiores taxas de Remoção de Água (e as umidades finais mais baixas) são obtidas com as soluções mais concentradas em solutos, isto é, aquelas com maior proporção de sacarose. Os resultados confirmam tendências encontrados em ensaios de desidratação osmótica de manga (MIGUEL, 1998) que indicam que a diferença de

concentração de água entre o milho e a solução osmótica é o melhor parâmetro para estimar a quantidade de água a ser transferida no processo.

As umidades do milho, após 5 horas de tratamento são muito mais baixas do que se poderia esperar por comparação com a desidratação osmótica de fatias de frutas, como a manga. Em termos relativos, entretanto estão coerentes com os valores encontrados nos ensaios preliminares. A umidade final de equilíbrio no grão pode ser estimada através da concentração final de água (obtida por um balanço de massa), sabendo-se a percentagem de insolúveis no milho e assumindo-se que a solução que embebe a matriz insolúvel tenha a mesma concentração que a solução sobrenadante. Esses cálculos no caso de grãos de milho, entretanto, induzem um considerável erro, por dois motivos:

1. A % de insolúveis é de difícil determinação. Na presente pesquisa determinou-se 3% de fibras e a literatura indica a presença de cerca de 1% de lipídeos. Os grânulos de amido entretanto, são solubilizados no processo de branqueamento térmico e, provavelmente com 3 minutos de aquecimento, a gelatinização é incompleta.

2. O grão de milho tem uma estrutura heterogênea, com a casca exercendo considerável efeito, não apenas como barreira à transferência de massa, mas também como uma outra “fase de equilíbrio” atuante no armazenamento de solutos (ver Secção IV.2.4).

Uma maior quantidade de insolúveis explica a baixa umidade encontrada no grão e coloca o tempo de branqueamento como uma variável importante do processo de desidratação osmótica.

Diferenças no tempo de branqueamento térmico podem explicar, por exemplo, a maior umidade final no grão após 5 horas de desidratação osmótica à temperatura ambiente encontrada por LIMAVERDE *et al.* (1988) usando solução de 50% de sacarose em uma proporção 4:1. Esses autores acharam uma umidade final de 62% com um branqueamento de 8 minutos, partindo do grãos de 77% de umidade inicial.

#### **IV.2.2- Ensaios com Soluções B ( $a_w=0,895$ )**

A fim de avaliar o efeito de uma atividade de água mais baixa, foram realizados experimentos, também à 30°C, usando soluções com atividade de água igual a de uma solução de 60% de sacarose. Os resultados obtidos com grãos inteiros, estão lançados nas Tabelas-IV.6 a IV.9.

Tabela IV-6-Remoção de água, remoção de massa, umidade, e entrada de solutos na desidratação osmótica de milho branqueados em água. Solução osmótica: 60% sacarose. (B-1)

Tempo (min)	Remoção de água (%)	Remoção de massa (%)	Umidade (% b.u.)	% Δ Açúcar
0	-	-	73,08	-
60	22,82	11,06	56,51	2,2
150	34,52	25,05	54,32	2,9
300	41,48	34,6	46,16	6,0

Tabela IV-7-Remoção de água, remoção de massa, umidade, e entrada de solutos na desidratação osmótica de milho branqueados em água. Solução osmótica: 45,4% sacarose+4,3% NaCl. (B-2)

Tempo (min)	Remoção de água (%)	Remoção de massa (%)	Umidade (%b.u.)	NaCl (%)	% Δ Açúcar
0	-	-	73,08	-	-
60	23,34	14,83	58,4	0,76	0,8
150	32,51	25,27	54,27	1,10	3,3
300	39,63	38,2	45,42	1,14	5,5

Tabela IV-8-Remoção de água, remoção de massa, umidade, e entrada de solutos na desidratação osmótica de milho branqueados em água. Solução osmótica: 27,3% sacarose+8,8% NaCl. (B-3)

Tempo (min)	Remoção de água (%)	Remoção de massa (%)	Umidade (% b.u.)	NaCl (%)	% Δ Açúcar
0	-	-	73,08	-	-
60	24,42	15,02	57,26	1,27	0,9
150	32,72	25,64	55,2	1,72	1,2
300	41,13	39,6	46,97	2,6	3,7

Tabela IV-9-Remoção de água, remoção de massa, umidade, e entrada de solutos na desidratação osmótica de milho branqueados em água. Solução osmótica: 14,7% NaCl. (B-4)

Tempo (min)	Remoção de água (%)	Remoção de massa (%)	Umidade (% b.u.)	NaCl (%)
0	-	-	73,08	-
60	16,9	15,77	63,9	2,2
150	30,19	25,71	57,25	4,4
300	36,04	33,4	54,86	4,9

Comparando-se situações equivalentes de mistura de solutos, conclui-se que em menor  $a_w$  obtém-se maior taxa de remoção de massa e de ganho de solutos, a umidade residual é mais baixa. Mesmo trabalhando com milho mais úmido, os resultados, pelo menos em termos qualitativos, refletem o maior potencial para transferência de massa obtido, em relação aos valores obtidos com uma solução osmótica de  $a_w$  maior. A diferença, entretanto, não é proporcional ao aumento na diferença de concentração e os resultados podem estar sendo influenciados pela alta viscosidade das soluções com

$a_w=0,895$ , que introduz uma resistência adicional de convecção de massa no processo. Devido a esse considerável aumento na viscosidade, alguns ensaios com manga desidratadas em soluções de 60% de sacarose mostraram taxas de remoção de água inferior a de soluções com 50% de sacarose (MIGUEL, 1998).

### **IV.2.3-Efeito do corte no grão**

As experiências cujos resultados foram analisados nas duas seções anteriores, foram feitas com o milho cuidadosamente separado do sabugo, de maneira que uma grande extensão do pedúnculo inibisse a transferência de massa preferencial por essa região.

Em um processamento industrial, entretanto, o corte do milho é feito de uma maneira que expõem o endocarpo. Embora a gelificação provocada pelo branqueamento evite uma exsudação, a área do corte não está mais protegida pela casca.

A fim de ponderar o efeito que esse corte no grão nas taxas de transferência de massa, repetiu-se os ensaios anteriores, usando grãos intencionalmente seccionados na base, forçando o surgimento de uma área desprotegida pela casca. A fotografia da Figura IV.14, descreve melhor a situação. O milho cortado *in natura* e desidratado osmoticamente pode ser comparado na mesma fotografia.

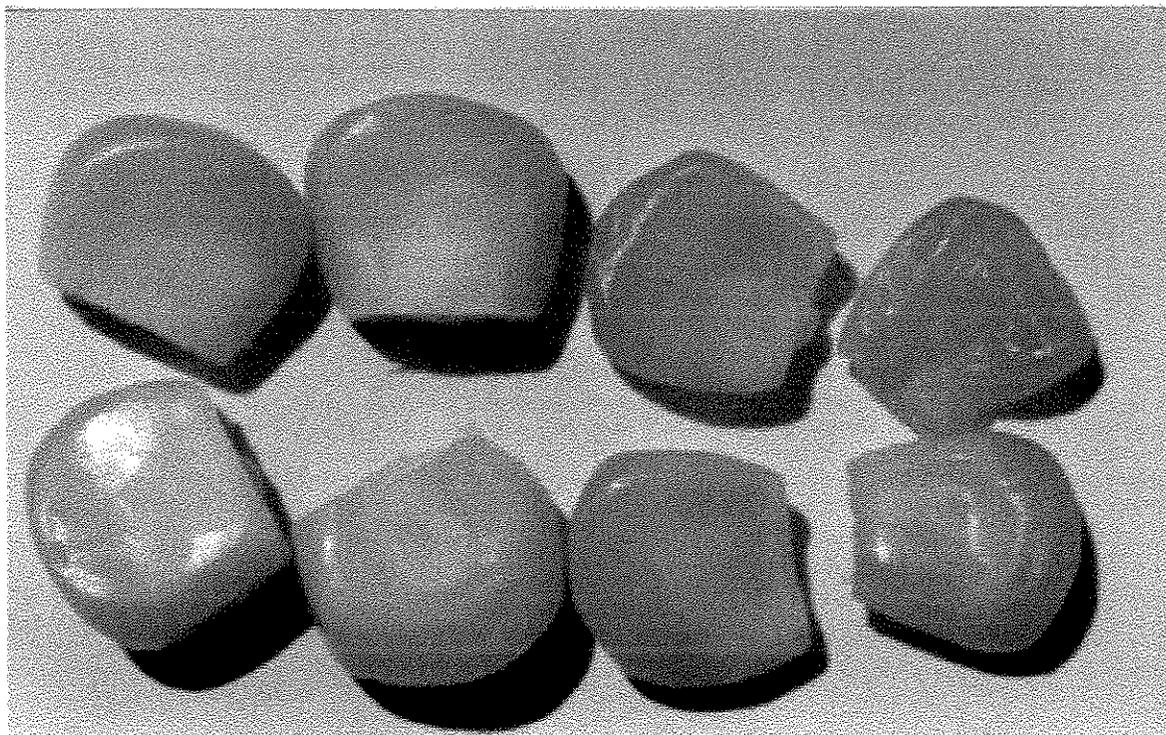


Figura IV.14-Grãos de milho-verde cortados, *in natura* (à esquerda) e desidratado osmoticamente (à direita). (Solução de 50 %). A-1

A % do grão descartado em relação ao grão inteiro, conforme usado nos primeiros experimentos, é da ordem de 10% da massa total à ser desidratada. Esse valor é provavelmente superior ao da prática industrial. Os resultados do processo de desidratação osmótica estão nas Tabelas IV-10 à IV-17.

Em todos os casos, a remoção de massa e o ganho de sal e açúcar foi sensivelmente maior do que com o milho sem corte. A variação da umidade teve um comportamento diferenciado. Nos ensaios com a solução A, a umidade do milho cortado se manteve muito próximo da umidade obtida com o grão inteiro. Nas experiências com soluções concentradas porém, o milho cortado, sistematicamente desidratou mais do que no grão inteiro, nas mesmas condições. As diferenças encontradas entre os fluxos de massa do grão inteiro e o cortado são da ordem de 10%, muito menores do que se pode intuir de uma exposição radical de considerável área do mesocarpo, sem a proteção da casca. Pode se concluir que a base do grão, que naturalmente já é o meio de troca de massa entre o grão e o sabugo, a via principal das trocas entre o grão e a solução osmótica durante o tratamento e portanto seu corte não incrementa muito a transferência de água e solutos.

Tabela IV-10-Remoção de água, remoção de massa, umidade, e entrada de solutos na desidratação osmótica de milho com corte branqueado em água. Solução osmótica: 50% sacarose. (A-1)

Tempo (min)	Remoção de água (%)	Remoção de massa (%)	Umidade (% b.u.)	% Δ Açúcar
0	0	0	71,14	-
60	19,74	13,67	59,53	0,5
150	31,03	29,75	55,14	4,4
300	43,24	28,39	45,77	8,9

Tabela IV.11-Remoção de água, remoção de massa, umidade, e entrada de solutos na desidratação osmótica de milho com corte branqueado em água. Solução osmótica: 35,3% sacarose+3,4% NaCl. (A-2)

Tempo (min)	Remoção de água (%)	Remoção de massa (%)	Umidade (% b.u.)	NaCl (%)	% Δ Açúcar
0	0	0	71,1	0	-
60	20,24	15,49	62,0	1,37	1,6
150	35,68	25,31	59,03	1,30	3,0
300	40,91	33,66	47,87	2,04	4,0

Tabela IV.12-Remoção de água, remoção de massa, umidade, e entrada de solutos na concentração osmótica de milho com corte branqueado em água. Solução osmótica: 23,5% de sacarose + 5,8% de NaCl. (A-3)

Tempo (min)	Remoção de água (%)	Remoção de massa (%)	Umidade (% b.u.)	NaCl (%)	% Δ Açúcar
0	0	0	71,14	0	-
60	18,64	14,28	63,25	2,78	1,1
150	28,5	29,7	60,38	2,18	2,9
300	42,76	29,68	49,75	3,04	4,4

Tabela IV.13-Remoção de água, remoção de massa, umidade, e entrada de solutos na concentração osmótica de milho com corte branqueado em água. Solução osmótica: 10,0% NaCl. (A-4)

Tempo (min)	Remoção de água (%)	Remoção de massa (%)	Umidade (% b.u.)	NaCl (%)
0	0	0	71,14	0
60	13,67	14,72	66,37	3,4
150	33,52	31,06	63,94	3,76
300	34,6	30,6	55,13	4,3

Tabela IV-14-Remoção de água, remoção de massa, umidade, e entrada de solutos na concentração osmótica de milho com corte branqueado em água. Solução osmótica: 60% sacarose. (B-1)

Tempo	Remoção de água (%)	Remoção de massa (%)	Umidade (% b.u.)	% Δ Açúcar
0	0	0	73,08	-
60	26,51	16,94	54,07	1,8
150	34,52	25,05	50,47	5,3
300	44,86	32,8	41,99	10,0

Tabela IV-15-Remoção de água, remoção de massa, umidade, e entrada de solutos na concentração osmótica de milho com corte branqueado em água. Solução osmótica: 45,4% sacarose+4,3% NaCl. (B-2)

Tempo (min)	Remoção de água (%)	Remoção de massa (%)	Umidade (% b.u.)	NaCl (%)	% Δ Açúcar
0	0	0	73,08	0	-
60	25,43	15,6	54,48	2,17	1,7
150	38,35	26,9	50,2	1,43	3,8
300	43,17	29,4	40,36	1,52	6,1

Tabela IV-16-Remoção de água, remoção de massa, umidade, e entrada de solutos na concentração osmótica de milho com corte branqueado em água. Solução osmótica: 27,3% sacarose +8,8%NaCl. (B-3)

Tempo (min)	Remoção de água (%)	Remoção de massa (%)	Umidade (% b.u.)	NaCl (%)	% Δ Açúcar
0	0	0	73,08	0	-
60	25,96	13,91	54,74	2,08	2,2
150	36,12	26,02	51,0	2,54	3,2
300	42,74	31,29	43,05	2,58	8,6

Tabela IV-17-Remoção de água, remoção de massa, umidade, e entrada de solutos na concentração osmótica de milho com corte branqueado em água. Solução osmótica: 14,7% NaCl. (B-4)

Tempo (min)	Remoção de água (%)	Remoção de massa (%)	Umidade (% b.u.)	NaCl (%)
0	0	0	69,73	0
60	18,26	14,21	63,9	3,73
150	31,77	24,61	54,82	4,18
300	37,61	29,32	50,17	5,39

#### IV.2.4- Efeito da casca

O milho verde é coberto por espessa casca, o pericarpo, com a função de proteger seu conteúdo de excessivas trocas térmicas e de massa com o ambiente. Nos ensaios feitos nesse trabalho, ela corresponde a cerca de 32,6% do peso total do milho.

Essa massa apreciável não funciona apenas como uma barreira à transferência de massa, mas tem também efeito capacitivo.

Com o objetivo de avaliar o poder de retenção de solutos pelo pericarpo, foram feitos ensaios com as Soluções Osmóticas A da Tabela IV.1, usando grãos inteiros. Após o tempo de contato de 60 e 150 minutos, o milho foi cuidadosamente seccionado com a ajuda de uma lâmina, e o pericarpo separado do resto, para análises individuais de cada um dos segmentos. A Tabela IV-18 apresenta valores de conteúdo de sal e de açúcar no grão inteiro e na casca.

Tabela IV-18- % de NaCl e Sacarose, no pericarpo e no grão inteiro

Soluções	Tempo (min)	%NaCl (grão)	%NaCl (pericarpo)	% Δ Açúcar (grão)	% Δ Açúcar (pericarpo)	Umidade (% b.u) (grão)	Umidade (% b.u) (pericarpo)
A1	60	-	-	2,6	4,5	60,2	72,9
	150	-	-	6,3	3,7	57,5	-
A2	60	2,3	1,2	1,5	2,3	60,6	78,0
	150	2,7	0,8	5,8	2,6	57,2	-
A3	60	1,6	1,08	1,8	2,7	60,9	75,6
	150	2,0	1,3	5,0	4,2	57,8	-
A4	60	3,3	2,01	-	-	62,8	81,2
	150	4,5	1,6	-	-	63,9	-

O conteúdo de NaCl mostrou ser maior no endocarpo do que no pericarpo, confirmando ser o sal um eletrólito que tem facilidade de penetrar nos tecidos vegetais. A distribuição de açúcar é mais uniforme, e em alguns casos é maior na casca. Um resultado surpreendente diz respeito ao teor de umidade, que é bem maior na casca do que no milho inteiro. Essa diferenciação poderia ser confirmada por meio de curvas de atividade de água para os dois componentes, mas é bem possível que esse resultado, assim como a distribuição do sal e do açúcar, seja apenas um reflexo da lavagem do milho após sua retirada da solução.

Esses resultados indicam ser imprudente modelar os fluxos de massa apenas em função de valores médios de concentração, sendo necessário um modelo que comportamentalizasse a estrutura do grão. Os resultados da secção anterior, que indicam que a área do corte (ou pedúnculo) passa a ser uma via importante para a difusão é outro fator que comprometeria um modelo físico-matemático para o processo que se baseasse em uma geometria simples (paralelepípedo), como é feito na secagem de grãos de milho com ar aquecido.

### IV.3-CONGELAMENTO DE MILHO INTEIRO PRÉ-DESIDRATADO OSMOTICAMENTE

Após o estudo cinético da desidratação osmótica, foram realizados ensaios de congelamento.

Os ensaios que combinavam a desidratação osmótica e congelamento se entenderam por 40 dias em um total de 50 experimentos. A umidade do milho, após o branqueamento térmico de 3 minutos, apresentou uma grande dispersão, com um valor médio de  $70,0 \pm 3,06$  % em base úmida.

Os ensaios, usando as oito soluções da Tabela IV-1, foram realizados por um período de tempo de cinco horas e os valores médios de remoção de massa, umidade, perda de água, ganho de sal e de açúcar estão lançados na Tabela IV-19.

Tabela IV.19-Valores médios de remoção de água, remoção de massa, umidade, e entrada de sólidos em grãos de milho submetidos à 5 horas de desidratação osmótica, à 30°C.

Ensaios	Remoção de água (%)	Remoção de massa (%)	Umidade final (% b.u.)	NaCl (%)	% $\Delta$ Açúcar
branqueado	-	-	70,0	-	-
A1	39,11	25,1	49,5	-	5,4
A2	37,31	25,48	50	1,71	5,5
A3	34,82	26,62	49,5	2,71	3,0
A4	32,67	26,52	52	3,7	-
B1	38,29	26,78	48	-	8,4
B2	42	31,6	45	1,75	7,6
B3	40,78	29,8	47	2,6	3,0
B4	33,7	28,29	53	4,2	-

Pequenas diferenças entre os valores na Tabela IV-19 e os resultados já discutidos devem ser atribuídos ao grau de maturação.

### IV.4- TEMPERATURA DE INÍCIO DE CONGELAMENTO

A Temperatura de Início de Congelamento,  $T_{ic}$ , foi determinada para os produtos caracterizados na Tabela IV-19, conforme descrito na Seção III-9.

A Figura IV.15 e IV.16, representa uma curva típica obtida na determinação do ponto de início de congelamento. A estabilização da temperatura em um “patamar” caracteriza o início da cristalização da água, temperatura esta que é conhecida como Temperatura de Início de Congelamento. Após a liberação da maior parte do calor

latente, a temperatura da amostra volta a decrescer até atingir o equilíbrio com o banho, mantido à  $-40^{\circ}\text{C}$ . Curvas com esse comportamento bem definido somente foram obtidas com o milho úmido, natural e branqueado na espiga, por 3 minutos com água fervente.

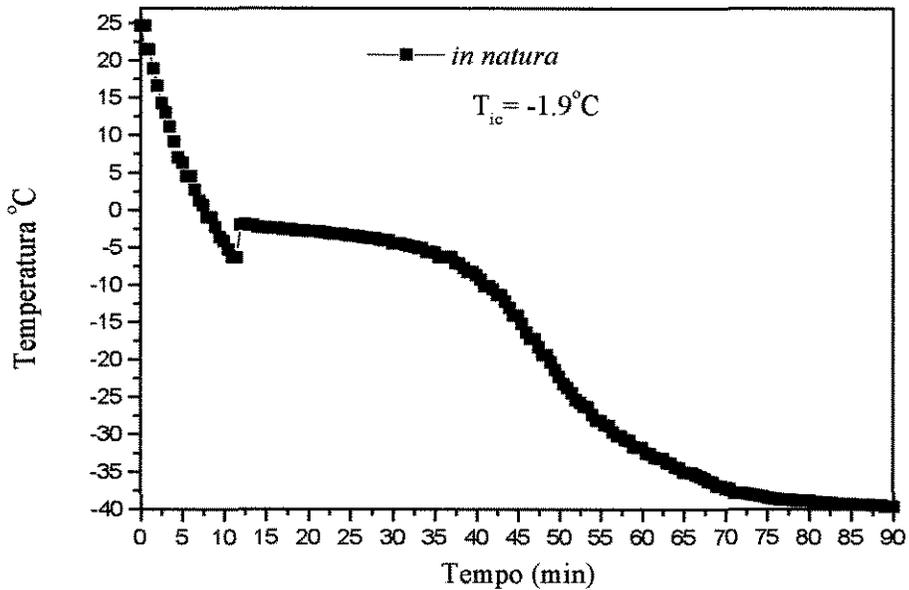


Figura IV.15-Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho *in natura*.

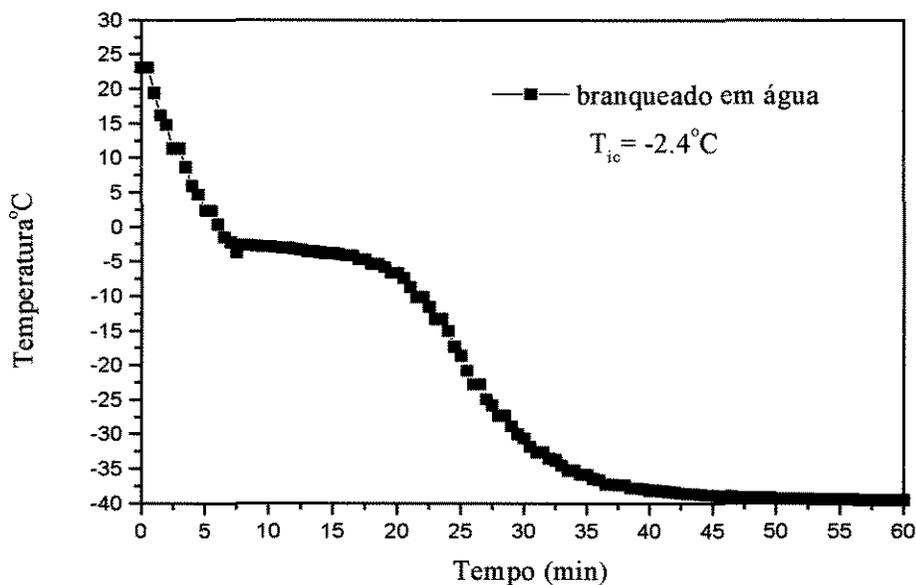


Figura IV.16- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho branqueado em água,  $T_{ic} = -2,4^{\circ}\text{C}$ .

As Figuras IV.17 e IV.18 apresentam algumas curvas temperatura-tempo para o milho submetido à desidratação osmótica. Todas as curvas levantadas, estão apresentadas no Apêndice B.

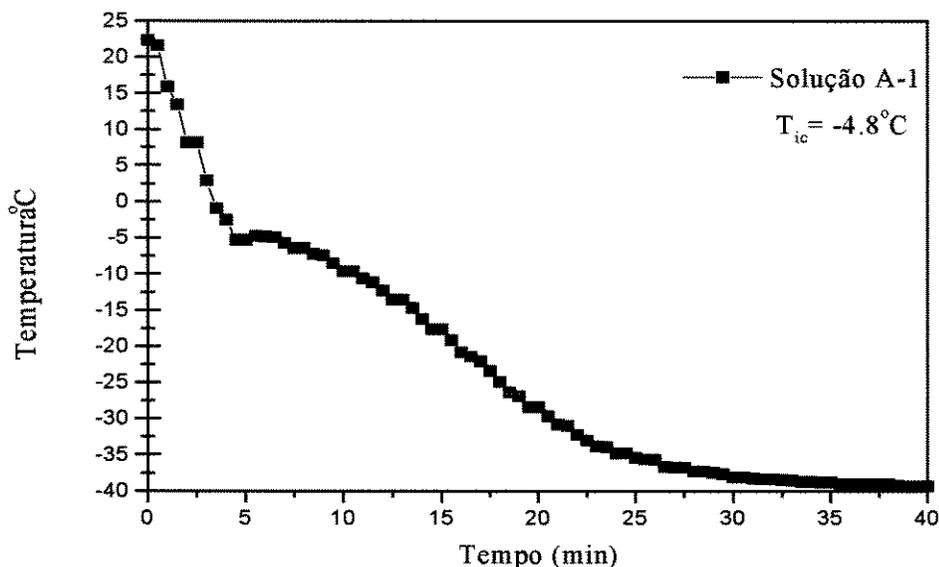


Figura IV.17-Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 50% de sacarose.

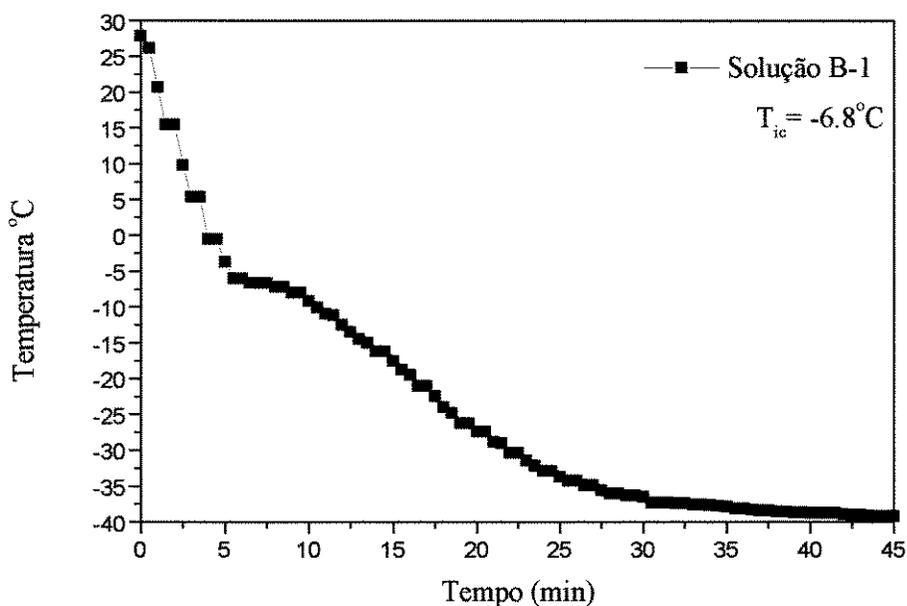


Figura IV.18- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 60% de sacarose.

Observa-se que para o grão processado a definição do ponto de início de congelamento é mais imprecisa, embora, no milho tratado com 50% sacarose haja uma super-fusão incipiente. Essa dificuldade em estabelecer um patamar resulta de possíveis afastamentos no centro geométrico do milho durante a colocação do termopar induzindo a erros. Esses desvios, além de problemas com amostragem podem explicar porque o produto mais desidratado (Fig.IV-18) e portanto com propriedade crioscópicas mais intensas, apresenta um  $T_{ic}$  mais alto do que o milho tratado com 50% de sacarose (Fig. IV-17).

A adição de solutos a uma amostra provoca redução na sua Temperatura de Início de Congelamento. A presença de solutos no interior da célula facilita o processo de nucleação devido a diminuição de sua energia de ativação. Como o NaCl é uma molécula pequena, a sua entrada no interior da célula é facilitada, o que contribui para tornar o pico de subresfriamento menos acentuado.

A Tabela IV.20 apresenta um resumo dos resultados de Temperatura de Início de Congelamento dos grãos desidratados osmoticamente. Os valores escolhidos através da melhor curva temperatura-tempo, estão apresentadas no Apêndice B. Os valores decrescentes da Temperatura de Início de Congelamento refletem o efeito da diminuição da umidade do produto obtido no pré-tratamento, assim como o da incorporação de solutos. As amostras que apresentam maior teor de NaCl, como a de 10% NaCl (Solução A-4) e 27,3% sacarose-8,8% sal (Solução B-3), apresentam os valores mais baixos de  $T_{ic}$ . No primeiro caso, a umidade final tem um valor relativamente alto, ressaltando o efeito crioscópico do NaCl incorporado. De uma forma geral, fica evidenciado ao se analisar globalmente os demais casos que o decréscimo da  $T_{ic}$  está mais discretamente associado à incorporação de solutos do que devido ao efeito da redução de umidade do produto.

Tabela IV.20-Umidade final de grãos de milho desidratados osmoticamente e Temperatura de Início de Congelamento.

Ensaio	Umidade final	$T_{ic}$ (°C)
branqueado em água	70,04	-2,37
A1	49,5	-4,8
A2	52,0	-6,8
A3	50,0	-8,8
A4	55	-8,9
B1	48	-6,8
B2	45	-7,5
B3	47	-9,5
B4	57	-10,8

#### IV.5- DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA E DA FRAÇÃO DE ÁGUA CONGELADA

As entalpias de congelamento do milho pré-tratado osmoticamente, foram determinados de acordo com o Método do Calorímetro, descrito na Seção 3.3.

As entalpias de congelamento dos grãos de milho *in natura* e dos desidratados osmoticamente foram calculadas considerando-se como referência,  $H = 0$  na Temperatura de Início de Congelamento, conforme sugerido por SCHWARTZBERG, Equação (II.5). Esses valores foram lançados nas Figuras IV-19 a IV-27.

Uma análise preliminar das curvas confirma o grande efeito inibidor do congelamento promovido pelo tratamento osmótico, pois enquanto o milho não-tratado apresentava variações de entalpia da ordem de 65 Kcal/Kg, no produto tratado esse valor é variável de 30 a 40 Kcal/kg.

A planilha de cálculo contendo todas as determinações experimentais está no Apêndice C. Como a massa de água usada no calorímetro era pequena, cerca de 1/3 da utilizada por HENSE (1990), observou-se que a correção devido à capacidade térmica do calorímetro, obtida pelas curvas de calibração do calorímetro de mistura, foi expressiva.

Inicialmente os pontos experimentais foram ajustados pela Equação de SCHWARTZBERG, Equação (II.5) que tem como variável independente a Temperatura da Amostra ( $T_p$ ) e como parâmetro de ajuste o coeficiente  $b$ . Para o cálculo da entalpia por meio da Equação de SCHWARTZBERG foram utilizados os valores de 79,2 kcal/kg para o calor latente de fusão e  $0^\circ\text{C}$  para a temperatura de congelamento da água. Para a Temperatura de Início de Congelamento das amostras foram utilizados os valores determinados experimentalmente. Como houve apenas um congelamento parcial na faixa de temperaturas de  $T_{ic}$  até  $-20^\circ\text{C}$ , encontrou-se dificuldades experimentais na determinação da variação de entalpia até esse nível de temperaturas.

Considerando que a região de interesse prático no presente trabalho está compreendida entre  $-20^\circ\text{C}$ , e  $-40^\circ\text{C}$ , optou-se por utilizar a Equação de SCHWARTZBERG fixando um valor para o parâmetro  $b$  que correspondia, à média aritmética entre os valores de  $b$ , obtidos usando apenas os pontos experimentais à  $-20^\circ\text{C}$ ,  $-30^\circ\text{C}$  e à  $-40^\circ\text{C}$ . Os valores médios de  $b$  encontrados estão na Tabela IV.21. Para o

cálculo de  $b$  foram usados os dados do Apêndice C. As curvas assim obtidas estão traçadas nas Figuras IV.19 a IV.27.

Tabela IV.21-Valores de  $b$  e da temperatura de início de congelamento de milho *in natura* e desidratados osmoticamente.

Amostra	$T_{ic}$ (°C)	$b_{médio}$
b.á.	-2,37	0,2
A1	-4,8	0,30
A2	-6,8	0,29
A3	-7,7	0,30
A4	-8,9	0,24
B1	-6,8	0,32
B2	-7,5	0,23
B3	-9,5	0,29
B4	-10,8	0,29

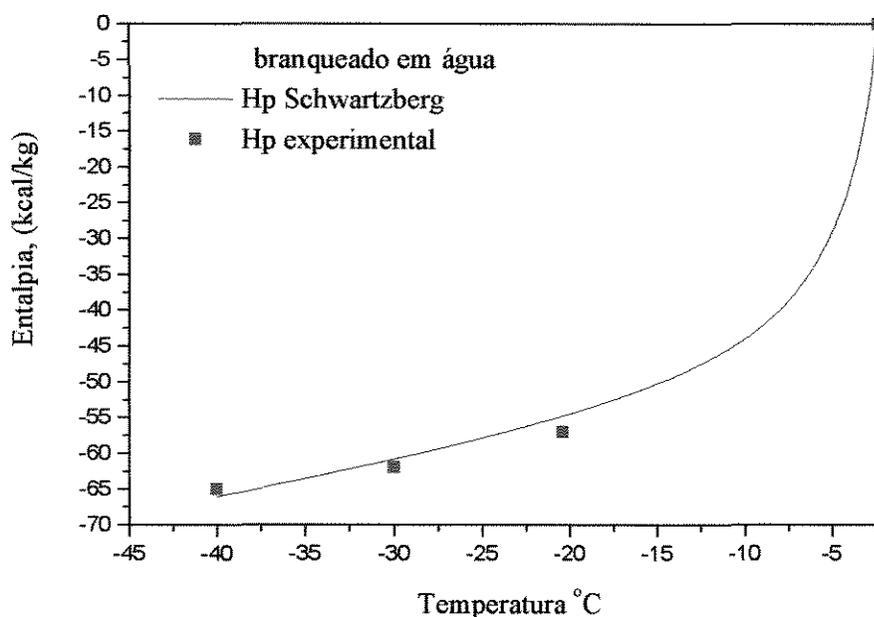


Figura IV.19-Valores de entalpia de milho-verde branqueados em água. Valores experimentais e curva estimada pela Equação de SCHWARTZBERG, com  $b_{médio} = 0,20$   $T_{ic} = -2,4^{\circ}\text{C}$ .

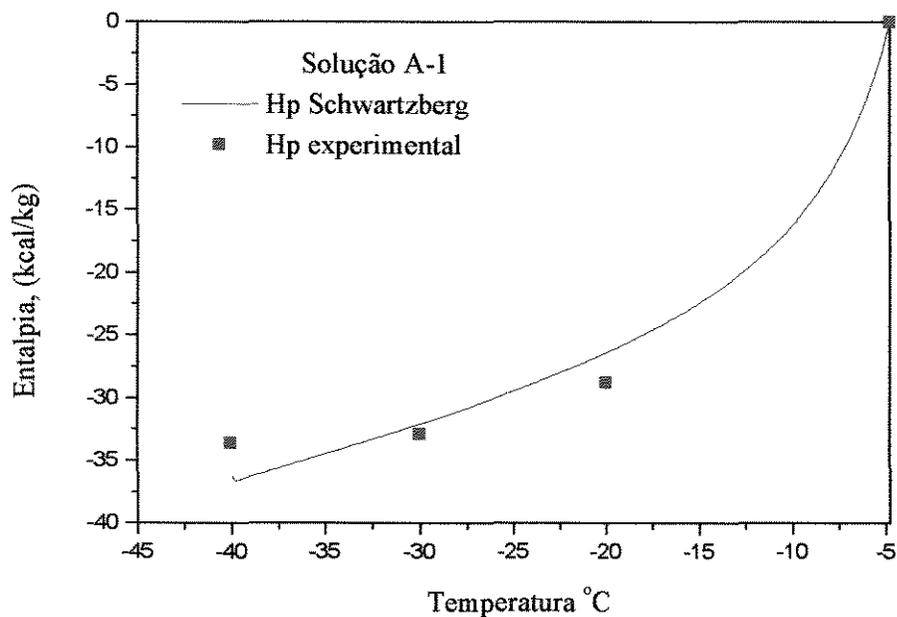


Figura IV.20-Valores de entalpia de milho-verde desidratados osmoticamente com solução A-1 (50% de sacarose). Valores experimentais e curva estimada pela Equação de SCHWARTZBERG com  $b_{\text{méd}} = 0,30$  e  $T_{ic} = -4,8^{\circ}\text{C}$ .

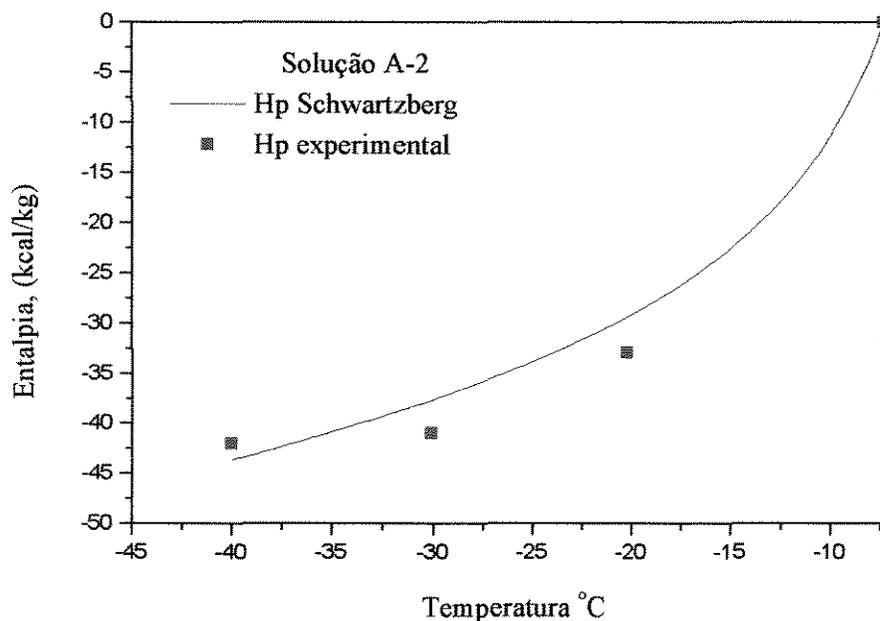


Figura IV.21-Valores de entalpia de milho-verde desidratados osmoticamente com solução A-2 (35,3% sacarose-3,4% NaCl). Valores experimentais e curva estimada pela Equação de SCHWARTZBERG com  $b_{\text{méd}} = 0,29$  e  $T_{ic} = -6,8^{\circ}\text{C}$ .

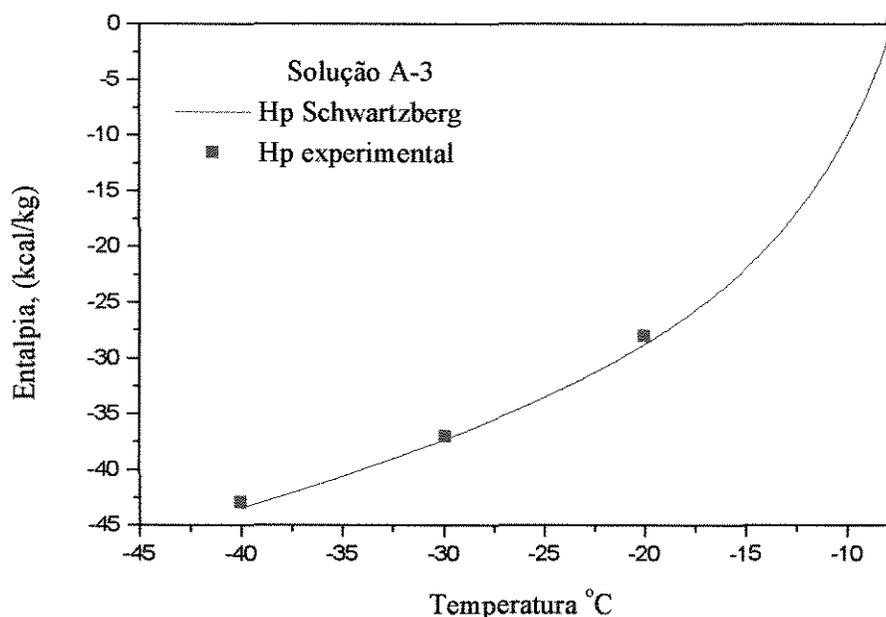


Figura IV.22-Valores de entalpia de milho-verde desidratados osmoticamente com solução A-3 (23,5% sacarose-5,8% NaCl). Valores experimentais e curva estimada pela Equação de SCHWARTZBERG com  $b_{\text{méd}} = 0,30$  e  $T_{ic} = -7,7^{\circ}\text{C}$

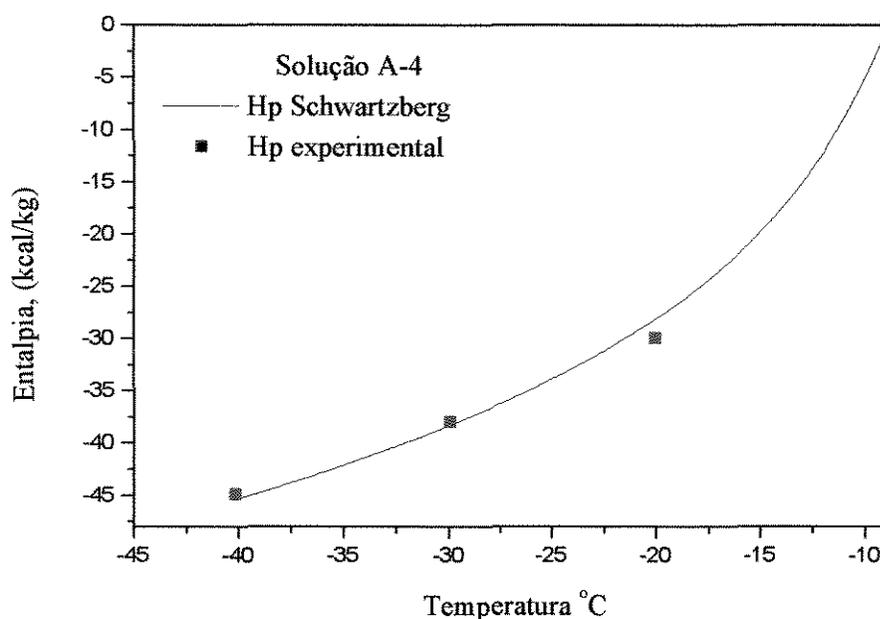


Figura IV.23-Valores de entalpia de milho verde desidratados osmoticamente com solução A-4 (10% de NaCl). Valores experimentais e curva estimada pela Equação de SCHWARTZBERG com  $b_{\text{méd}} = 0,24$  e  $T_{ic} = -8,9^{\circ}\text{C}$ .

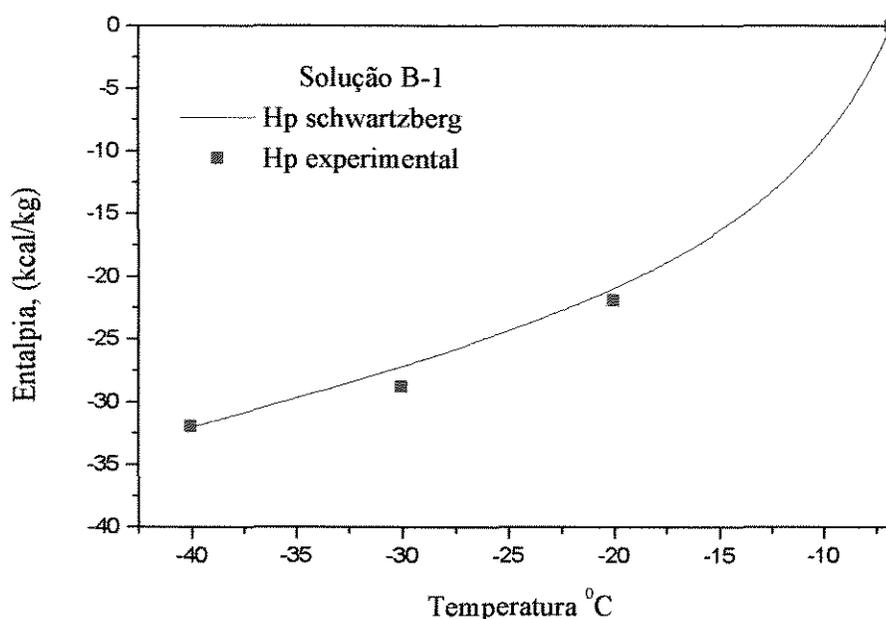


Figura IV.24-Valores de entalpia de milho desidratados osmoticamente com solução B-1 (60% de sacarose). Valores experimentais e curva estimada pela Equação de SCHWARTZBERG com  $b_{\text{médio}}=0,27$  e  $T_{ic}=-6,8^{\circ}\text{C}$

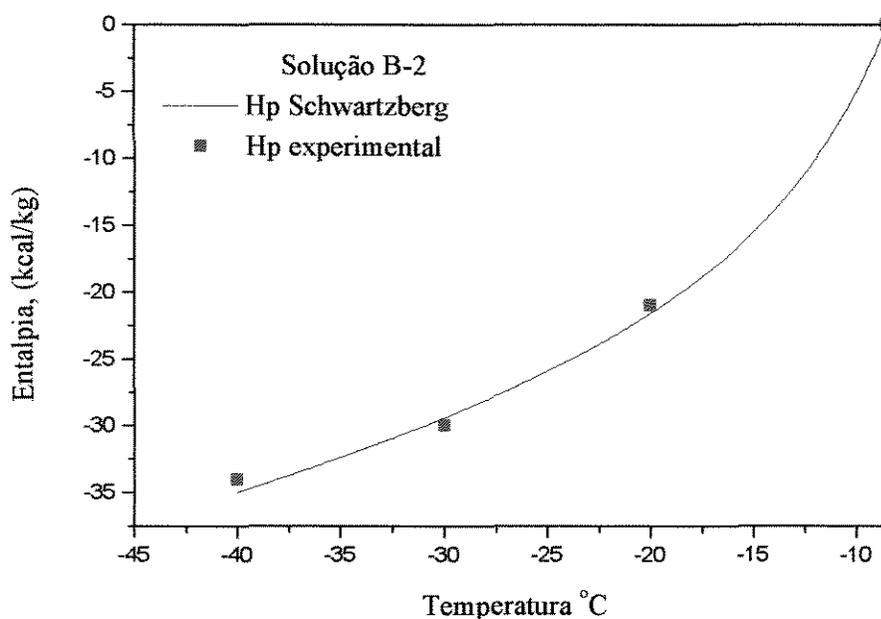


Figura IV.25-Valores de entalpia de milho desidratados osmoticamente com solução B-2 (45,4% de sacarose-4,3% de NaCl). Valores experimentais e curva estimada pela Equação de SCHWARTZBERG com  $b_{\text{médio}}=0,23$  e  $T_{ic}=-7,5^{\circ}\text{C}$ .

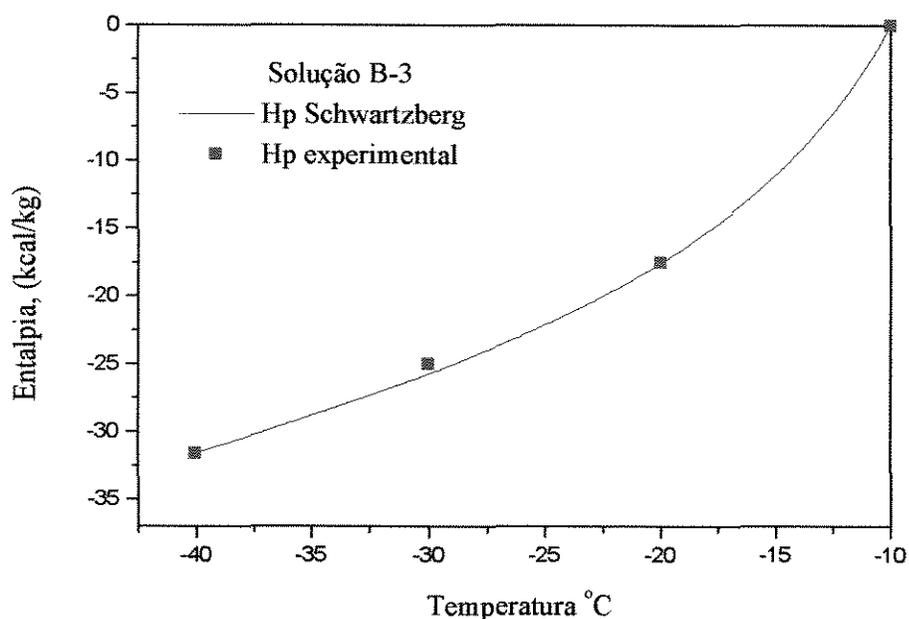


Figura IV.26-Valores de entalpia de milho desidratados osmoticamente com solução B-3 (27,3% de sacarose-8,8% de NaCl). Valores experimentais e curva estimada pela Equação de SCHWARTZBERG com  $b_{\text{méd}} = 0,29$  e  $T_{ic} = -9,5^{\circ}\text{C}$ .

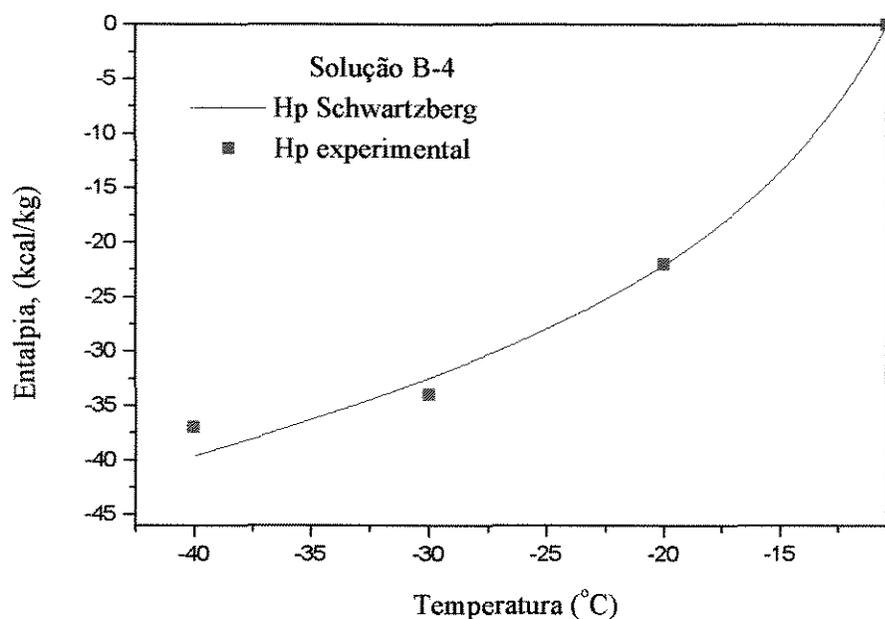


Figura IV.27-Valores de entalpia de milho desidratados osmoticamente com solução B-4 (14,7% NaCl). Valores experimentais e curva estimada pela Equação de SCHWARTZBERG com  $b_{\text{méd}} = 0,29$  e  $T_{ic} = -10,8^{\circ}\text{C}$ .

Para o milho branqueado, o valor de  $b$  calculado está dentro da faixa encontrada na literatura, visto que DUCKWORTH (1971) obteve valores entre 0,18 e 0,25 para

vegetais. Para o cálculo do valor de  $b$  foram usados os dados do Apêndice C. O parâmetro  $b$ , segundo NUNES (1997), é influenciado pela  $T_{ic}$ , que, no presente estudo, não pode ser determinado com precisão. Outros pesquisadores como TELIS (1996); KLEEBERG (1986) e HENSE (1990), encontraram discrepâncias ao comparar os valores obtidos com os da literatura. Com RIEDEL (1957), por exemplo o valor de  $b$  da sacarose, é 0,21 (SCHWARTZBERG). Mas esse fato não deve ser correlacionado com os valores achados, pois ficou comprovado que a incorporação de sacarose pelo grão foi baixa. Para os diversos pré-tratamentos osmóticos, os valores de  $b$  variam dentro de uma faixa não muito ampla. Para tratamento em soluções simples de sacarose, e em soluções mistas de sacarose e NaCl,  $b$  permanece em torno de 0,30. Em soluções de NaCl,  $b$  aumenta com o maior ganho de solutos. É provável que outros fatores, como, por exemplo, a viabilidade da célula, tenham influência sobre a fração de água ligada, representada pelo parâmetro  $b$ . Contudo, é importante ter em mente que  $b$  é um parâmetro muito sensível ao valor definido para a Temperatura de Início de Congelamento, e um pequeno erro experimental nessa medida pode causar uma variação considerável em  $b$ . A amostra do milho utilizada na determinação da entalpia não era o mesmo usado na determinação da Temperatura de Início de Congelamento, fato este que pode causar erros adicionais.

#### IV-5.1- FRAÇÃO DE ÁGUA CONGELADA

A fração de gelo formada foi calculada utilizando-se dos valores de  $b$  e  $T_{ic}$  determinados. O resultado para cada tratamento está na Tabela IV-22.

Tabela IV.22-Valores de fração de água congelada de milho pré-tratados e congelados à -40°C

Amostra	Fração de gelo (kg gelo/kg produto)	Fração de água congelada (kg gelo/kg água do produto)
branqueado água	0,63	0,87
A1	0,30	0,61
A2	0,40	0,66
A3	0,36	0,62
A4	0,42	0,67
B1	0,26	0,54
B2	0,30	0,60
B3	0,27	0,53
B4	0,36	0,60

Como se pode observar o pré-tratamento osmótico diminui drasticamente a fração de gelo formada. Não há entretanto tendência bem definida entre a quantidade de gelo formada e a concentração em solutos.

Comparando-se a fração de gelo formado para o milho *in natura* e para os desidratados é possível antever as vantagens de se desidratar osmoticamente o milho antes da etapa de congelamento, pois uma diminuição na massa de gelo formada deverá reduzir os danos à estrutura celular, além de exigir menor carga térmica e tempo de congelamento mais curto.

#### IV-5.2- ENSAIOS DE EXSUDAÇÃO

O uso da perda de massa e a quantidade de exsudado após o descongelamento como critério de avaliação comparativa da qualidade do milho congelado *in natura* e após o tratamento osmótico não foi considerado como fator importante, pois o milho *in natura* por exemplo teve apenas um percentual de 0,4 % de exsudado. Esse valor é muito baixo comparado com as frutas que apresentam uma exsudação da ordem de 10%.

Para o milho a porcentagem de exsudado foi diminuindo de acordo com o tempo de osmose. Com 30, 60, 180, 300, 720, 1440 minutos de tratamento a exsudação foi da ordem 0,17%, 0,044%, 0,02%, 0,018%, 0,017%, 0,012%, respectivamente, mantendo essa ordem quando os ensaios foram repetidos.

Apesar do tratamento osmótico ter reduzido a exsudação, o benefício é desprezível, e o ganho com a desidratação osmótica como pré-tratamento do congelamento reside na redução da carga térmica de congelamento.

#### IV-5.3- APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

Os ensaios de congelamento demonstraram uma considerável redução na entalpia de congelamento, sem definir vantagens do processo de desidratação osmótica que usou soluções mais concentradas ( $a_w=0,895$ ) em relação aos de  $a_w=0,935$ . A pequena diferença nos resultados do estudo da desidratação osmótica já antecipavam essa conclusão.

A escolha da concentração da solução osmótica deverá ser feita através de uma análise sensorial no produto obtido, após o enlatamento.

O milho verde comercial é enlatado em salmoura açucarada, contendo de 1,2 a 2% de NaCl e de 2,0 a 5,0% de sacarose (ROLFE, 1976). Os dados aqui obtidos indicam ser perfeitamente viável congelar o milho tratado osmoticamente até um nível de impregnação adequado, para que, após o enlatamento, se obtenha uma concentração de solutos de equilíbrio desejada, com a simples adição de água.

## CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREOTTI, R.; TOMASICCHIO, M. e FONTANESI, D. Studi Sulla Deidrocongelazione Della Carota in Cubetti. *Industria Conserve*, 55: 109-113, 1980.
- ANONIMO, 1982. *United States-Canadian Tables of Feed Composition*, 3rd ed. Natl. Academy Press, Washington, DC., 1982 p 148
- ARGAIZ, A.; LÓPEZ-MALO, A.; PALOU, E. e WELTI, J. Osmotic Dehydration of Papaya with Corn Syrup Solids. *Drying Technology*, 12(7): 1709-1725, 1994.
- ASHRAE Handbook Fundamentals. *Thermal Properties of Foods*. Atlanta, 1993, cap. 30.
- AZUARA, E. e BERISTAIN, C.I. Development of a Mathematical Model to Predict Kinetics of Osmotic Dehydration. *Journal of Food Science and Technology*, 29(4): 239-242, 1992.
- AZUARA, E.; CORTES, R.; GARCIA, H.S. e BERISTAIN, C.I. Kinetic Model for Osmotic Dehydration and its Relation With Fick's Second Law. *International Journal of Food Science and Technology*, 27: 409-418, 1992.
- BERISTAIN, C.I.; AZUARA, E.; CORTES, R. e GARCIA, H.S. Mass Transfer During Osmotic Dehydration of Pineapple Rings. *International Journal of Food Science and Technology*, 25: 576-582, 1990.
- BISWAL, R.N.; BOZORGMEHR, K.; TOMPKINS, F.D. and LIU, X. Osmotic Concentration of Green Beans Prior to Freezing. *Journal of Food Science*, 56(4): 1008-1012, 1991.

## CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

Esse trabalho experimental permitiu definir as seguintes conclusões:

1. A desidratação osmótica do milho verde é um processo eficaz para abaixar a umidade do grão sem provocar danos aparentes à estrutura, mantendo uma aparência atraente, mesmo após 12 horas de processamento.
2. Um tempo de tratamento de 5 horas, à temperatura de 30°C e com os grãos branqueados em água fervente por 3 minutos mostrou ser um bom compromisso entre taxas de difusão e equilíbrio.
3. Misturas de NaCl e Sacarose a uma mesma atividade de água são igualmente efetivas no processo de desidratação osmótica de milho verde, embora soluções com menor conteúdo de água possibilitou maiores remoções de água.
4. A impregnação do grão com NaCl é maior do que com sacarose ao se usar solução de mesma atividade de água, mas a retenção de sacarose no pericarpo (casca) é maior do que o NaCl.
5. A casca da boa proteção mecânica ao grão e é uma grande resistência aos fluxos de transferência de massa. Cortes na base do grão não aumentam muito a taxa de difusão dos componentes, um indício de que o sistema vascular nele contido deve ser a principal via de transporte de massa na desidratação osmótica.
6. A termodinâmica de congelamento do milho-verde tratado osmoticamente é função do conteúdo remanescente de umidade e sobretudo do nível de impregnação do solutos.
7. A Temperatura de Início de Congelamento do milho branqueado por 3 minutos é -2,4°C. Grãos tratados com 10% de NaCl por 5 horas tem uma Temperatura de Início de Congelamento em torno de -9,0°C.
8. O processo de desidratação osmótica com soluções de  $a_w=0,935$  pode reduzir a taxa de gelo formado a - 6.8°C em até 37%.
9. O tratamento proposto reduz a taxa de exsudação de líquido após o congelamento/descongelamento do milho verde, mas o efeito não tem significado prático, pois a quantidade de exsudado é muito baixa, mesmo com o milho *in natura*.
10. O abaixamento da Temperatura de Início de Congelamento e a redução da carga térmica no congelamento são as vantagens desse processo de pré-tratamento osmótico do milho verde.

- BISWAL, R.N.; BOZORGMEHR, K. Mass Transfer in Mixed Solute Osmotic Dehydration of Apple Rings. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, 35(1):275-262, 1992.
  
- BOLIN, H.R. e HUXSOLL, C.C. Partial Drying of Cut Pears to Improve Freeze/Thaw Texture. Journal of Food Science, 58(2): 357-360, 1993.
  
- BONE, D. Water Activity in Intermediate Moisture Foods. Food Technology, 27: 71-76, 1973.
  
- BORGES, S.V. e MENEGALLI, F.C. Influência da Desidratação Osmótica sobre a Cinética de Secagem da Manga. VIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Resumos, São Paulo, 1992, p. 128
  
- BOUNDY, J. A.; TURNER, J.E.; WOYCHICK, J.H. e DIMLER, R.J. Influence of Commercial Processing on Composition and Properties of Corn Zein. 44:281-287, 1967a.
  
- BROWN, M.S. citado por FENNEMA, O.R.; POWRIE, W.D. e MARTH, E.H. Low-Temperature Preservation of Foods and Living Matter. Cryobiology. Journal Science Food Agriculture, 18:77, 1967.
  
- BUCK, P.A.; BAKER, G. e JOSLYN, M.A. citado por FENNEMA, O.R.; POWRIE, W.D. e MARTH, E.H. Low-Temperature Preservation of Foods and Living Matter. Cryobiology. Journal Agriculture Food Chemistry, 16:400, 1944.
  
- CAURIE, M. A Corrected Ross Equation. Journal of Food Science, 50: 1445-1447, 1985.
  
- CAURIE, M. A General method for predicting the water activity of simple and multi-component mixtures of solutes and non-solutes. Journal of Food Technology, 21: 221-228, 1986.

- JARDIM, D.P.C. Concentrado de Tomate Auto-Estável pelo Efeito Combinado da Atividade de Água e Acidez. Campinas, FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS/UNICAMP, 1991. 125p. (Tese de mestrado).
  
- CERNING, J.; GUILBOT, A. Die Entwicklung Hochmolekularer Kohlenhydrate in Maizkorn Während des Reifeprozesses. *Stärke*, 23:238-244, 1971.
  
- CHANG, H.D. e TAO, L.C. Correlations of Enthalpies of Food Systems. *Journal of Food Science*, 46:1493-1497, 1981.
  
- CHUANG, L. e TOLEDO, R.T. Predicting the Water Activity of Multicomponent Systems from Water Sorption Isotherms of Individual Components. *Journal of Food Science*, 41:922-927, 1976.
  
- CLELAND, A.C. e EARLE, R.L. Assessment of Freezing Time Prediction Methods. *Journal of Food Science*, 49: 1034-1042, 1984.
  
- COHEN, J.S. e YANG, T.C.S.. Progress in Food Dehydration. *Food Science and Technology*, 6(1):55-61,1995.
  
- CONWAY, J.; CASTAIGNE, F.; PICARD, G. e VOVAN, X. Mass Transfer Consideration in the Osmotic Dehydration of Apples. *Canadian Institute of Food Science and Technology*, 16(1): 25-29, 1983.
  
- CHRISTIANSON, D.D; WALL, J.S. e CAVINS. J.R. Location of Noprotein Nitrogenous Substances in Corn Grain. *Journal Agricultural Chemistry*, 13:272-280, 1965.
  
- DUCKWORTH, R.B. Differential Thermal Analysis of Frozen Food Systems I. The Determination of Unfreezable Water. *Journal of Food Technology*, 6: 317-327, 1971.

- EARLE, F.R.; CURTIS, J.J. e HUBBARD, J.E. Composition of the Components Parts of the Corn Kernel. *Cereal Chemistry*, 23:504-511, 1946.
  
- FENNEMA, O.R.; POWRIE, W.D. e MARTH, E.H. Low-Temperature Preservation of Foods and Living Matter. FENNEMA, O.R., ed. New York, Marcel Dekker, Inc., 1973 p.597.
  
- FRANKS, F. Water Activity: A Credible Measure of Food Safety and Quality? *Trends in Food Science e Technology*, march.91: 68-72, 1991.
  
- GARROTE, R.L. e BERTONE, R.A. Osmotic Concentration at Low Temperature of Frozen Strawberry Halves. Effect of Glycerol, Glucose and Sucrose Solutions on Exsudate Loss During Thawing. *Lebensm. -Wiss. u. -Technology.*, 22(5): 264-267, 1989.
  
- GARROTE, R.L.; SILVA, E.R. e BERTONE, R.A. Osmotic Concentration at 5°C and 25°C of Pear and Apple Cubes and Strawberry Halves. *Lebensm. -Wiss. u. -Technology.*, 25(2): 133-138, 1992.
  
- GIANGIACOMO, R.; TORREGIANI, D. e ABBO, E. Osmotic Dehydration of Fruit: Part 1. Sugars Exchange Between Fruit and Extracting Syrups. *Journal of Food Processing and Preservation*, 11(3): 183-195, 1987.
  
- GUILBERT, S.; CONTARD, N. e RAOULT-WACK, A.L. Superficial Edible Films and Osmotic Dehydration: Application of Hurdle Technology without Affecting the Food Integrity. *Food Preservation by Moisture Control, Fundamentals and Applications, Isopow Practicum II*, 304-323, 1995.
  
- HENG, K.; GUILBERT, S. e CUQ, J. L. Osmotic Dehydration of Papaya: Influence of Process Variables on the Product Quality. *Sciences Des Aliments*, 10(4): 831-848, 1990.

- HENSE, HAIKO Avaliação dos Parâmetros Termofísicos e Cinética de Congelamento de Cação. Campinas, FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS/UNICAMP, 1990. 167p. (Tese).
  
- HIMMELBLAU, D.M. Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering. 3ed. New Jersey, Prentice-Hall, Inc.,1974 542p.
  
- HOWARD, L.B. e CAMPBELL, H. Dehydrofreezing- New Way of Preserving Food. *Food Industries*, 18: 674-676, 1946.
  
- HUELSEN, W.A. "Sweet Corn". Interscience Publications, New York, 1954.
  
- HULLE, G.; FENNEMA, O. e POWRIE, W.D. citado por FENNEMA, O.R.; POWRIE, W.D. e MARTH, E.H. Low-Temperature Preservation of Foods and Living Matter. *Cryobiology. Journal Food Science*, 30:601, 1965.
  
- ISLAM, M.N. e FLINK, J.N. Dehydration of Potato II. Osmotic Concentration and its Effect on Air Drying Behaviour. *Journal of Food Technology*, 17: 387-403, 1982.
  
- JOSLYN, M. A. Moisture Content and Total Solids. In: ARTHEY, D. e DENNIS, C., ed. *Vegetable Processing*. VCH Publishers, New York, 1990. p. 67-89.
  
- JOSLYN, M.A. e BUCK, P.A. citado por FENNEMA, O.R.; POWRIE, W.D. e MARTH, E.H. Low-Temperature Preservation of Foods and Living Matter. *Cryobiology. Journal Agriculture Food Chemistry*, 1:309, 1953.
  
- KATATHANOS, V.T.; KOSTAROPOULOS, A.E. e SARAVACOS, G.D. Air-Drying Kinetics of Osmotically Dehydration Fruits. *Drying Technology*, 13:1503-1521, 1995.

- KATZ, S. e REINHOLD, L. citado por FENNEMA, O.R.; POWRIE, W.D. e MARTH, E.H. Low-Temperature Preservation of Foods and Living Matter. Cryobiology Israel Journal Botanic, 13:105, 1964.
  
- KIECKBUSCH, T.G.; MIGUEL, M.H.; OLIVEIRA, M.G. e BARBUTTI, J. Influência da Concentração e Tipo do Solutos Osmótico sobre a Cinética da Secagem com Ar Quente. VIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Resumos, São Paulo, p. 11. 1992c.
  
- KIESSELBACH, T.A. The Structure and Reproduction in Corn. Neb. Agricultural Exp. Stn. Res. Bull, 1613-96, 1949.
  
- KING, C.J. Heat and Mass Transfer Fundamentals Applied to Food Engineering. Journal of Food Process Engineering, 1:3-14, 1977.
  
- KLEEBERG FERNANDO Estudo Comparativo dos Parâmetros Termodinâmicos e da Cinética de Congelamento de Filé de Pescada (Cynoscion petranus) Cru e Cozido. Campinas, FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS/UNICAMP, 1995. 126p. (Tese de mestrado)
  
- LAZAR, M.E.; CHAPIN, E.O. and SMITH, G.S. Dehydrofrozen Apples: Recent Developments in Processing Methods. Food Technology, 15(1): 32-36, 1961.
  
- LENART, A e FLINK, J.M. Osmotic Concentration of Potato. I. Criteria for the end-point of the osmosis process. Journal of Food Techonology, 19: 45-63, 1984.
  
- LENART, A e FLINK, J.M. Osmotic Concentration of Potato. II. Spatial Distribution of the Osmotic Effect. Journal Of Food Techonology, 19: 65-89, 1984.
  
- LEISTNER, L. e ROEDEL, W. Teoria dos Obstáculos Aplicada à Produção de Embutidos Carneos. Aplicação da Biotecnologia em Produtos Carneos. Campinas. Instituto de Tecnologia de Alimentos, pp. 11-26, 1978.

- LERICI, C.R.; PINNAVAIA, G.; DALLAROSA, M. e BARTOLUCCI, L. Osmotic Dehydration of Fruit: Influence of Osmotic Agents on Drying Behaviour and Product Quality. *Journal of Food Science*, 50: 1217-1219, 1985.
  
- LEVI, A.; GAGEL, S. e JUVEN, B. Intermediate Moisture Tropical Fruit Products for Developing Countries. I. Technological Data on Papaya. *Journal of Food Technology*, 18: 667-685, 1983.
  
- LIMAVERDE, J.R.; FINZER, J.R.D. e GUIMARÃES, R.C. Produção de Farinha de Milho Verde com Sólidos Incorporados por Difusão. *Anais do XV ENEMP*, 2:529-540, 1988.
  
- MARCOTTE, M e LE MAGUER, M. Mass Transfer in Cellular Tissues. Part II: Computer Simulations vs Experimental Data. *Journal of Food Engineering*, 17:177-199, 1992.
  
- MARCOTTE, M e LE MAGUER, M. Repartition of Water in Plant Tissues Subjected to Osmotic Processes. *Journal of Food Process Engineering*, 13: 297-320, 1991.
  
- MAURO, M.A. e MENEGALLI, F.C. Evaluation of Diffusion Coefficients in Osmotic Concentration of Bananas (*Musa Cavendish* Lambert). *International Journal of Food Science and Technology*, 30: 199-213, 1995.
  
- MAZUR, P. citado por FENNEMA, O.R.; POWRIE, W.D. e MARTH, E.H. Low-Temperature Preservation of Foods and Living Matter. *Cryobiology* *Cryobiology*. Academic New York, 214-315, 1966.
  
- MENEGALLI, F.C; KIECKBUSCH, T.G. e MIGUEL, M.H. Influência do Sóluto sobre a Transferência de Massa da Água na Desidratação Osmótica. VIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Resumos, São Paulo, p. 13 1993.

- MIGUEL, M.H. Estudo da Transferência de Massa na Desidratação Osmótica e Secagem de Fatias de Manga. FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS, UNICAMP, Tese de Doutorado, 1998, em andamento.
  
- MIGUEL, M.H. e KIECKBUSCH, T.G. Influência da Incorporação de Solutos sobre a Cinética de Secagem de Fatias de Frutas. In: Anais do IX Encontro Interno Estudantil de Pesquisa. UNICAMP 26/27 outubro, p. 43, 1992.
  
- MILLER, G.L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Analytical Chemistry*, 31(3):426-428, 1959.
  
- MOHR, W.P. e STEIN, M.; citado por FENNEMA, O.R.; POWRIE, W.D. e MARTH, E.H. Low-Temperature Preservation of Foods and Living Matter. *Cryobiology*, 6:15, 1969.
  
- NELSON, A.I.; KEMPE, L.L.; NORTON, H.W. e HOWARD, L.B. Studies on the Dehydration of Sweet Corn. *Food Technology*, 8: 9-14, 1954.
  
- NUNES, M.H.O.; MIGUEL, M.H. e KIECKBUSCH, T.G. Influência dos Solutos na Conservação de Fatias de Manga no Processo Combinado de Desidratação Osmótica e Congelamento. In: Anais do VI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas e VI Congresso Latinoamericano de Transferencia de Calor y Materia. Florianópolis, Santa Catarina, Brasil, v.2 p. 647-650, 1996.
  
- NUNES, M.H. Conservação de Fatias de Manga Utilizando Técnicas Combinadas: Desidratação Osmótica e Congelamento. Campinas, FACULDADE DE ENGENHARIA DE QUÍMICA/UNICAMP, 1997. 156p. (Tese de Mestrado).
  
- OGIHARA, L.A. Determinação dos Parâmetros de Secagem de Milho Verde e Ensaios de Armazenamento. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1989. 173p. Tese (Mestrado).

- PALOU, E.; LOPEZ-MALO, A.; ARGÁIZ, A. e WELTI, J. Osmotic Dehydration of Papaya. Effect of Syrup Concentration. *Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 33(6): 621-630, 1993.
- PONTING, J.D. Osmotic Dehydration of Fruits - Recent Modifications and Applications. *Process Biochemistry*, 8(12): 18-20, 1973.
- QUATERMASTER CORPS. Limited Production Purchase Description Corn, Yellow, Dehydrated, 1:161-166, 1961.
- QUINTERO-RAMOS, A.; DE LA VEGA, C.; HERNANDEZ, E. e ANZALDUA-MORALES, A. Effect of the Conditions of Osmotic Treatment on the Quality of Dried Apple Dices. *AIChE Symposium Series*, 89(297): 108-113, 1993.
- RAHMAN, MD.S. e LAMB, J. Air Drying Behaviour of Fresh and Osmotically Dehydrated Pineapple. *Journal of Food Process Engineering*, 14: 163-171, 1991.
- RAHMAN, M.S. e LAMB, J. Osmotic Dehydration of Pineapple. *Journal of Food Science and Technology*, 27(3): 150-152, 1990.
- RAOULT-WACK, A.L. Recent Advances in the Osmotic Dehydration of Foods. *Trends in Food Science e Technology*, 5(8): 255-260, 1994.
- RAOULT-WACK, A.L.; LENART, A. e GUILBERT, S. Recent Advances in Dewatering Through Immersion in Concentrated Solutions. *Drying of Solids*, 9:589-612, 1992.
- RAOULT-WACK, A.L.; BOTZ, O.; GUILBERT, S. e RIOS, G. Simultaneous Water and Solute Transport in Shrinking Media - Part 3. A Tentative Analysis of Spatial Distribution of Impregnation Solute in Model Gel. *Drying Technology*, 9(3): 631-641, 1991.

- RASTOGI, N.K. e RAGHAVARAO, K.S.M.S. Effect of Temperature and Concentration on Osmotic Dehydration of Coconut. *Lebensm. -Wiss. u. -Technol.*, 27: 564-567, 1994.
- REEVE, R.M. e BROWN, M.S. *Cryobiology*, 3:214, (1966).
- REIDEL, L.. *KÄLTETECHNIK*, 2:195, 1950.
- RESENDE, EDER Estudo da Conservação de Fatias de Manga Utilizando Técnicas Combinadas: Pré-secagem e Congelamento. Campinas, FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS/UNICAMP, 1994. 85p. (Tese de mestrado).
- ROSENTHAL, A. Estudo para Desenvolvimento e Otimização de um Processo para a Obtenção de Flocos de Milho Verde, por Desidratação em Rolos Secadores (DRUM-DRYER). Campinas, FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS/UNICAMP, 1988. (Tese de Mestrado).
- ROSS, K.D. Estimation of Water Activity in Intermediate Moisture Foods. *Food Technology*, 29(3):26-34, 1975.
- SCOTT, W.J. *Advances Food Research*, 7:83-127, 1957.
- SCHWARTZBERG, H.G. Mathematical Analysis of the Freezing and Thawing of Foods. Trabalho apresentado no AICHE Summer National Meeting, 16-19, August, Detroit, Michigan, 1981.
- SHI, X.Q. e MAUPOEY, P.F. Vacuum Osmotic Dehydration of Fruits. *Drying Technology*, 11(6): 1429-1442, 1993.
- STEINKRAUS, K.H. e MACDONALD, G.E. Processing Quick-Cooking, Dehydration Sweet Corn. *Food Technology*, 21(18): 84-88, 1967.

- STERLING, C. citado por FENNEMA, O.R.; POWRIE, W.D. e MARTH, E.H. Low-Temperature Preservation of Foods and Living Matter. Cryobiology. Journal Science, 33:577, 1968.
  
- TALBURT, W.F. e LEGAULT, R.R. Dehydrofrozen Peas. Food Technology, 4(7): 286-291, 1950.
  
- TELIS, VÂNIA REGINA NICOLETTI Estudo das Alterações Estruturais na Gema de Ovo Durante o Congelamento. Campinas, FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS/UNICAMP, 1995. 148p. (Tese de doutorado).
  
- TOMASICCHIO, M. e ANDREOTTI, R. Studio Sul Deidrocongelazione del Mango. Industria Conserve, 65:127-130, 1980.
  
- TORREGGIANI, D. Technological Aspects of Osmotic Dehydration Foods. Food Preservation by Moisture Control, Fundamentals and Applications, Isopow PracticumII, 281-304, 1995.
  
- TORREGIANI, D. Osmotic Dehydration in Fruit and Vegetable Processing. Applied Technology, 26: 59-68, 1993.
  
- TOUPIN, C.J. e LE MAGUER, M. Osmotically-Induced Mass Transfer in Plant Storage Tissues: A Mathematical Model. Part I. Journal of Food Engineering, 10:13-38, 1989.
  
- TOUPIN, C.J. e LE MAGUER, M. Osmotically-Induced Mass Transfer in Plant Storage Tissues: A Mathematical Model. Part II. Journal of Food Engineering, 10:97-121, 1989.
  
- VAGENAS, G.K. e KARATHANOS, V.T. Prediction of the Effective Moisture Diffusivity in Gelatinized Food Systems. Journal of Food Engineering, 18:159-179.

- VETTER, J.L.; NELSON, A.I. e STEINBERG, M.P. Heat Inactivation of Peroxidase in HTST Processed whole Kernel Corn. *Food Technology*, 13:410, 1959.
- VIDEV, K.; TANCHEV, S.; SHARMA, R.C. e JOSHI, V.K. Effect of Sugar Syrup Concentration and Temperature on the Rate of Osmotic Dehydration of Apples. *Journal of Food Science and Technology*, 27 (5): 307-308, 1990.
- WATSON, S.A. Yellow Carotenoid Pigments Corn. Proc. Annual Hybrid Corn Industry Res. Conference, 17 th. Am. Seed Trade Association, Washington, DC, 92-110, 1962.
- WILSON, L.G e MACKINNEY, G. Stability of Carotenoids of Dehydrated Sweet Corn on Storage. *Food Technology*, 15(3): 163-164, 1961.
- WOLF, M.J.; BUZAN, C.L.; MacMASTERS, M.M.; e SECKINGER, H.L. Structure of the Mature Corn Kernel. II. Microscopic Structure of Pericarp, Seed Coat, and Hilar Layer of Dent Corn. *Cereal Chemistry*, 29:334-348, 1952.
- YAMAMOTO, H.Y.; STEINBERG, M.P. e NELSON, A.I. Kinetic Studies on Heat Inactivation of Peroxidase in Sweet Corn. *Journal Food Science*, 27:113, 1962.
- YANG, D.V. e LE MAGUER, M. Mass Transfer Kinetics of Osmotic Dehydration of Mushrooms. *Journal of Food Processing and Preservation*, 16: 215-231, 1992.
- YAO, Z. e LE MAUER, M. Mathematical Modelling and Simulation of Mass Transfer in Osmotic Dehydration Process. Part II: Simulation and Model Verification. *Journal of Food Engineering*, 32(1): 21-46, 1997.

## **APÉNDICE**

## APÊNDICE A - CALIBRAÇÃO DO CALORÍMETRO

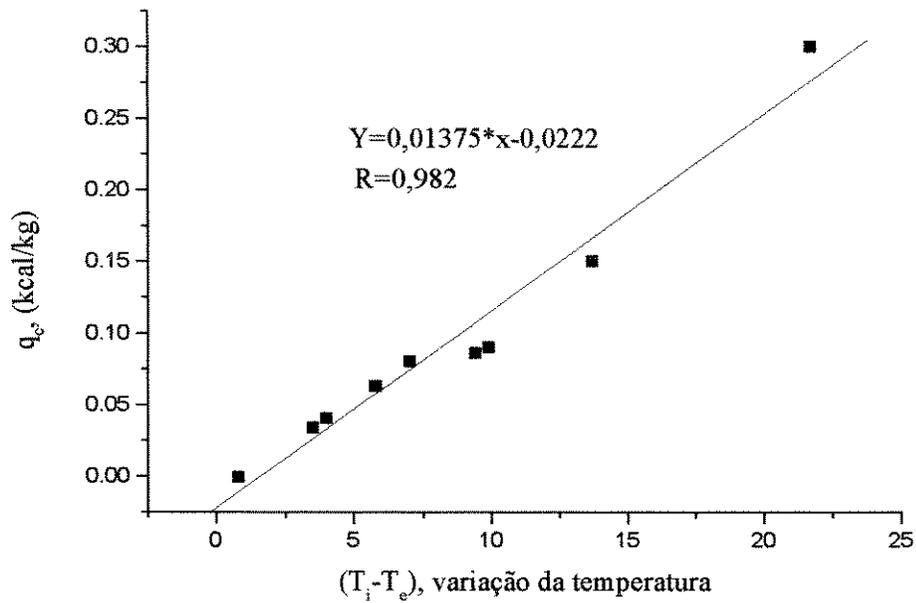


Figura A.1- Curva de Calibração do Calorímetro 1.

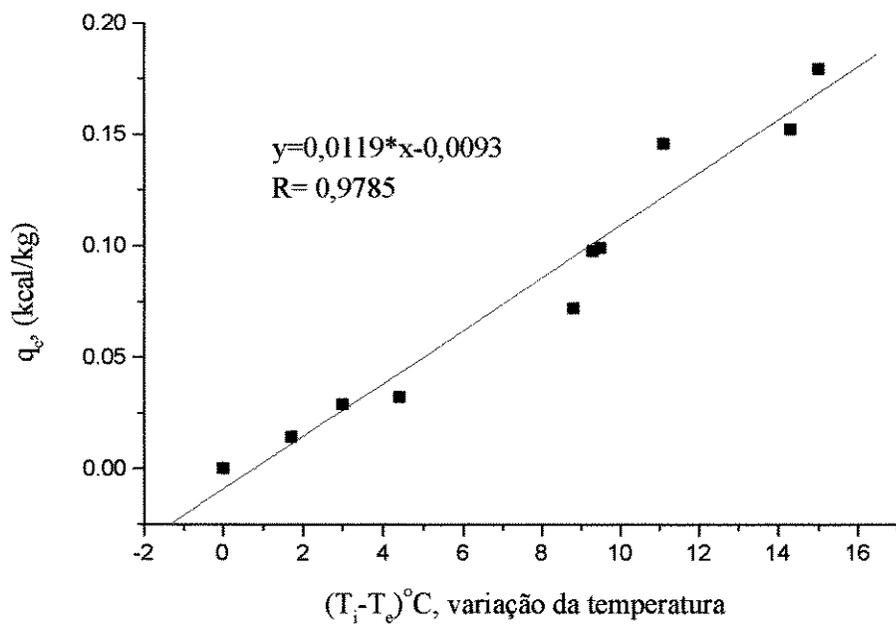


Figura A.2-Curva de Calibração do Calorímetro 2.

## APÊNDICE B – TEMPERATURA DE INÍCIO DE CONGELAMENTO

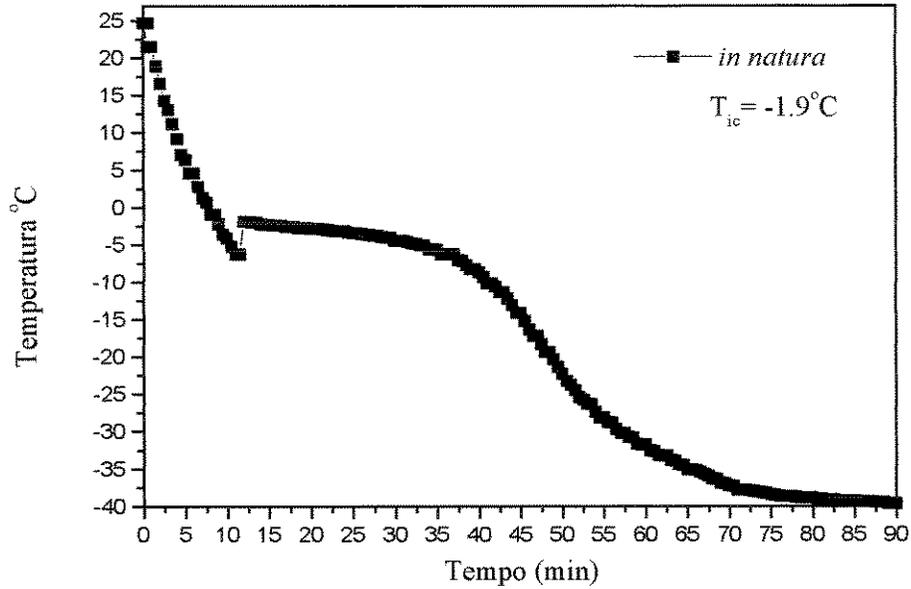


Figura B.1-Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento do milho *in natura*.

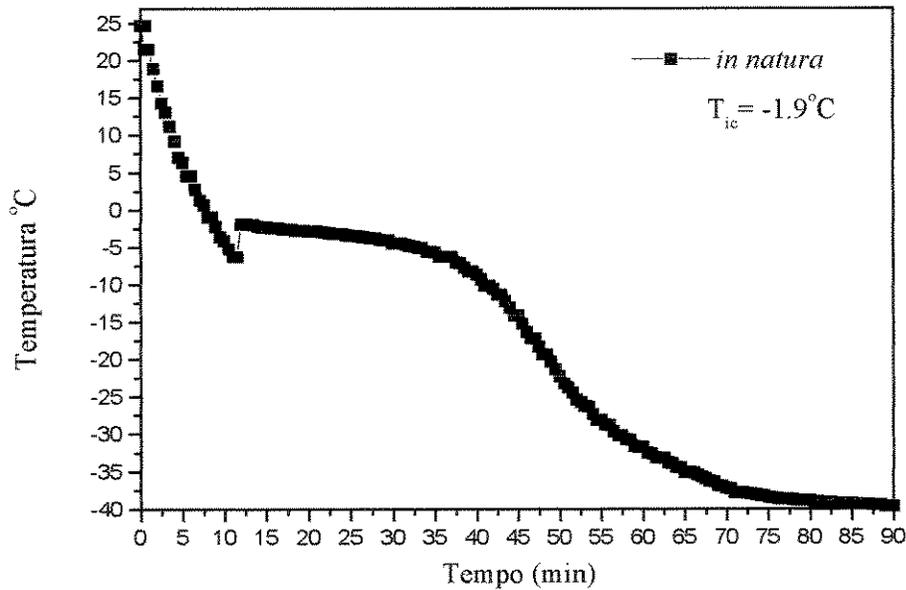


Figura B.2-Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento do milho *in natura*.

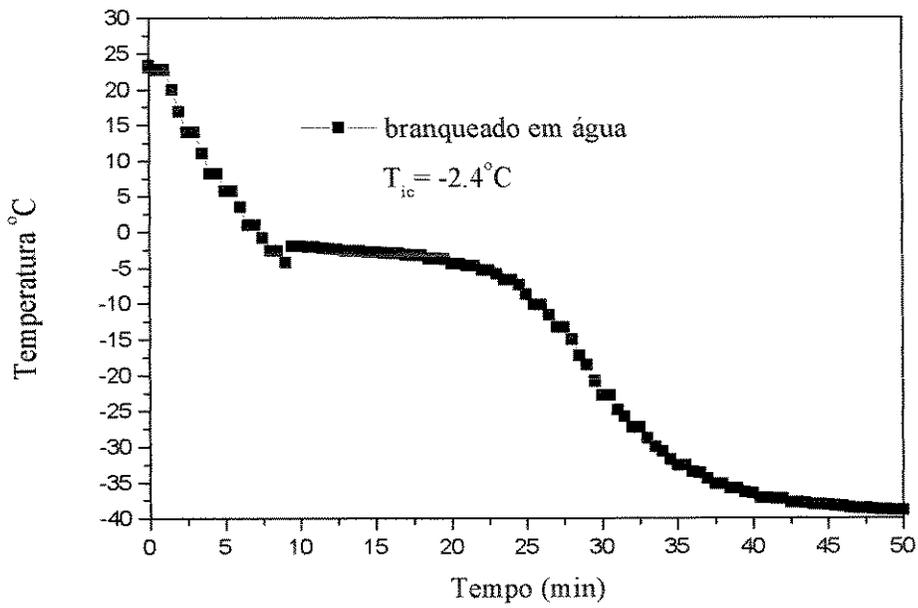


Figura B.3- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento do milho branqueado em água,  $T_{ic} = -2,4^{\circ}\text{C}$ .

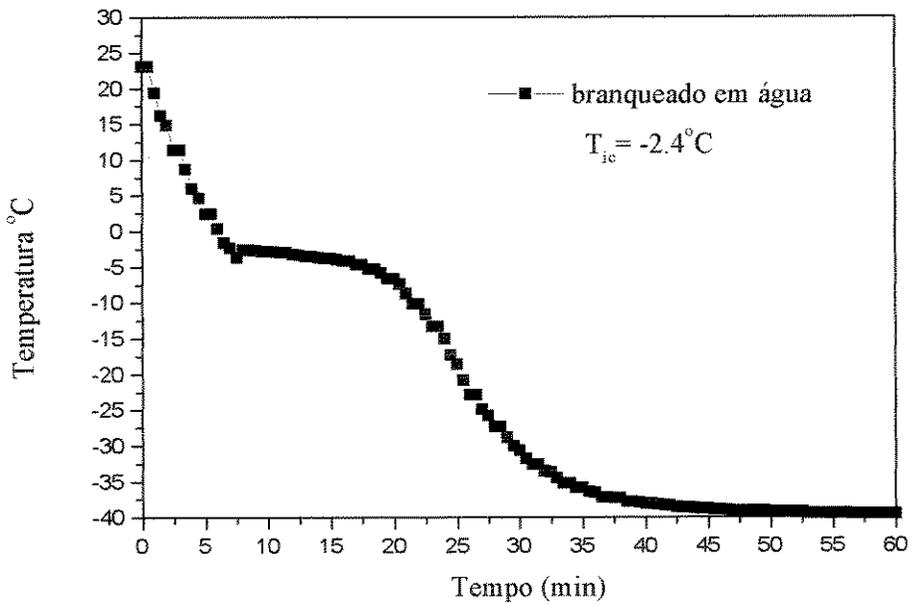


Figura B.4- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento do milho branqueado em água,  $T_{ic} = -2,4^{\circ}\text{C}$ .

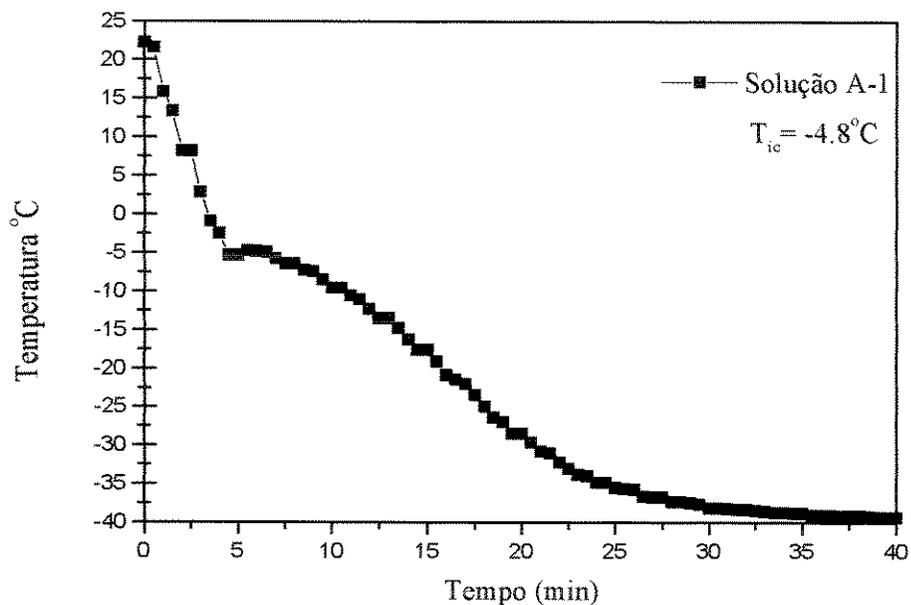


Figura B.5-Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 50% de sacarose. A-1.

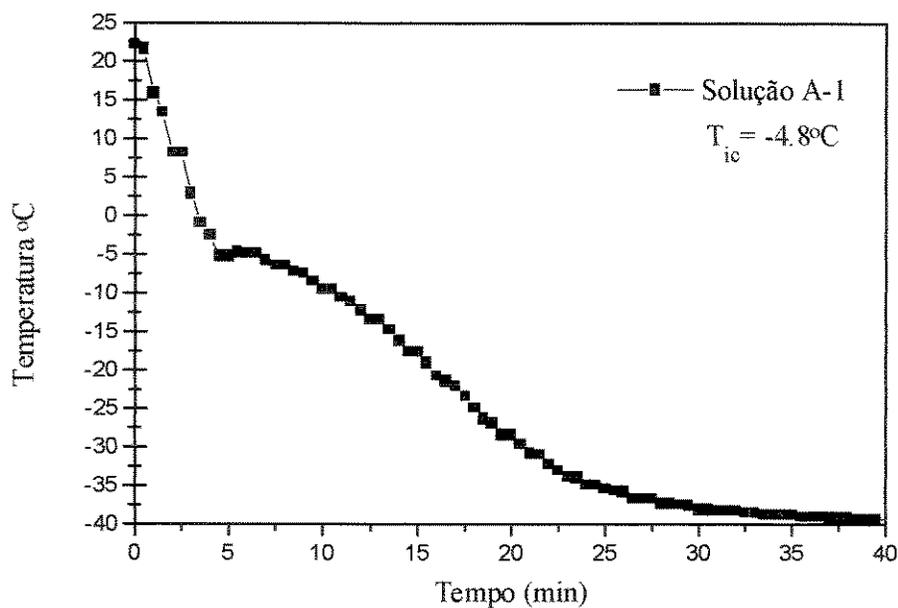


Figura B.6-Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 50% de sacarose. A-1.

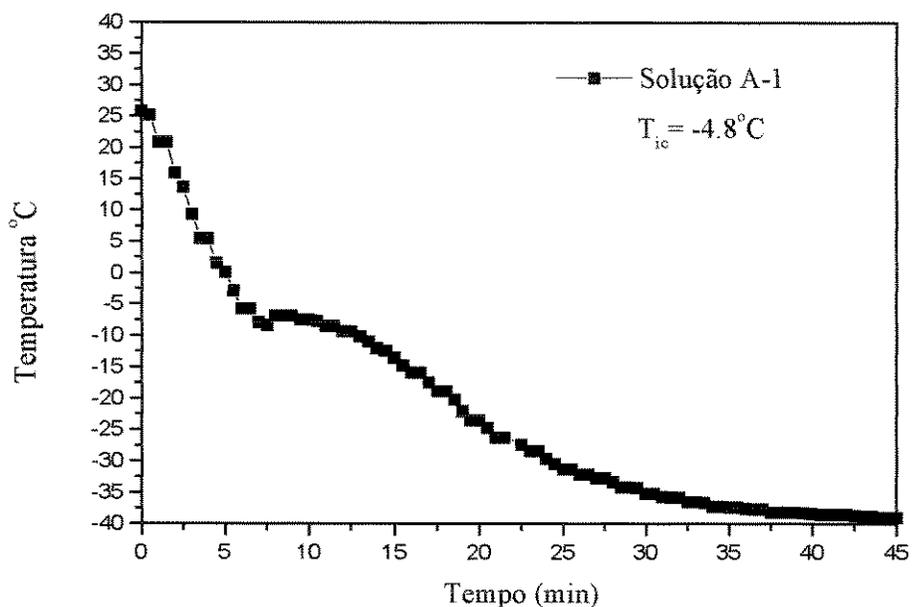


Figura B.7-Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 50% de sacarose. A-1.

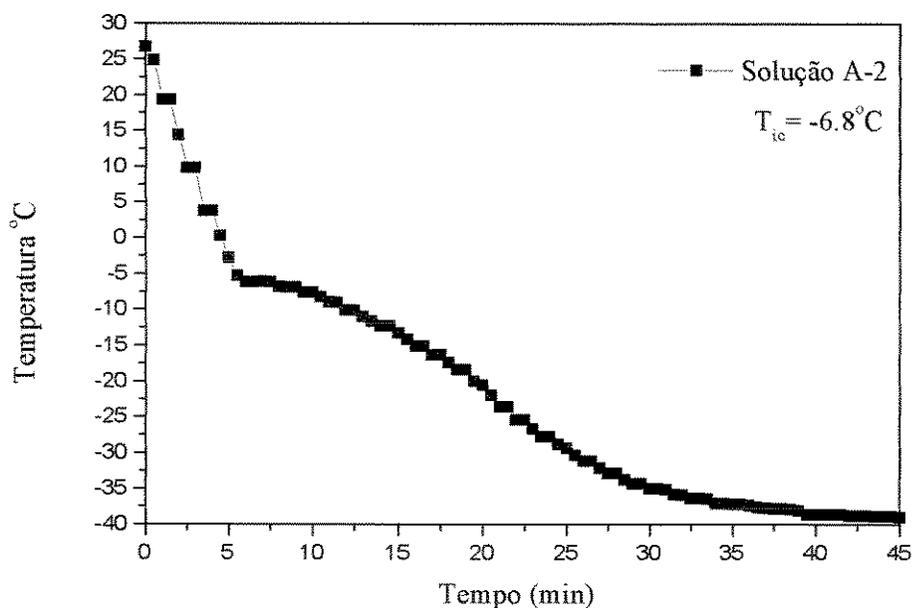


Figura B.8- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 35,3% sacarose+3,4% NaCl. A-2.

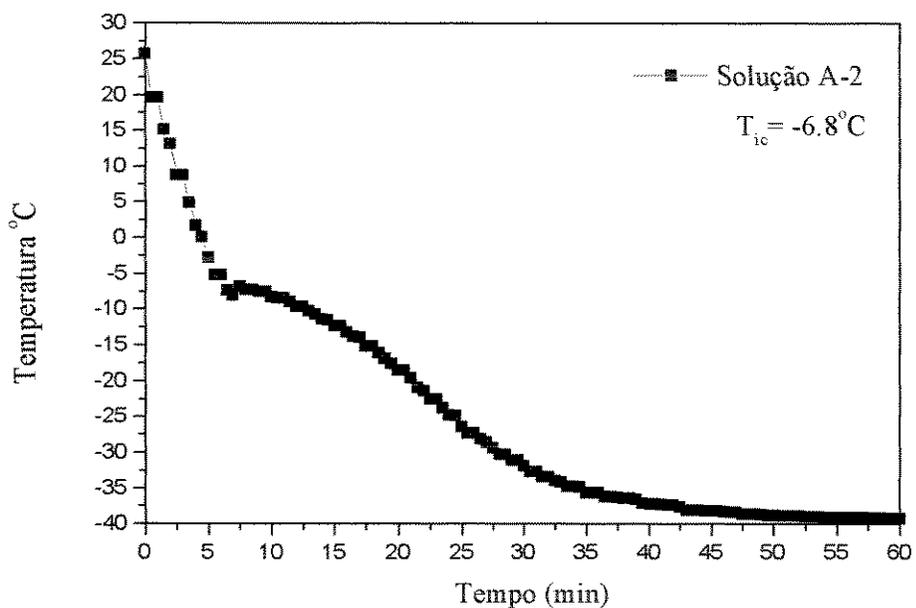


Figura B.9- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 35,3% sacarose+3,4% NaCl. A-2.

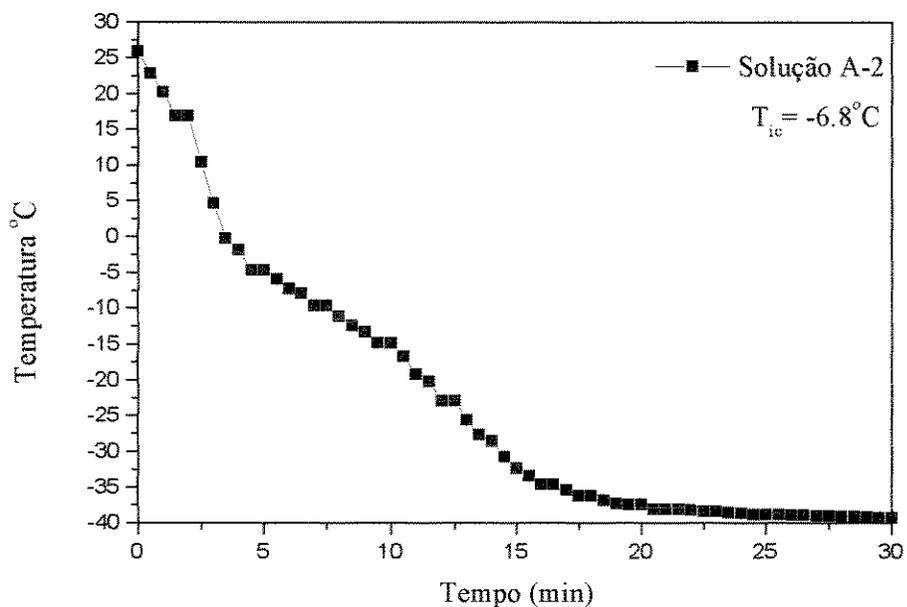


Figura B.10- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 35,3% sacarose+3,4% NaCl. A-2.

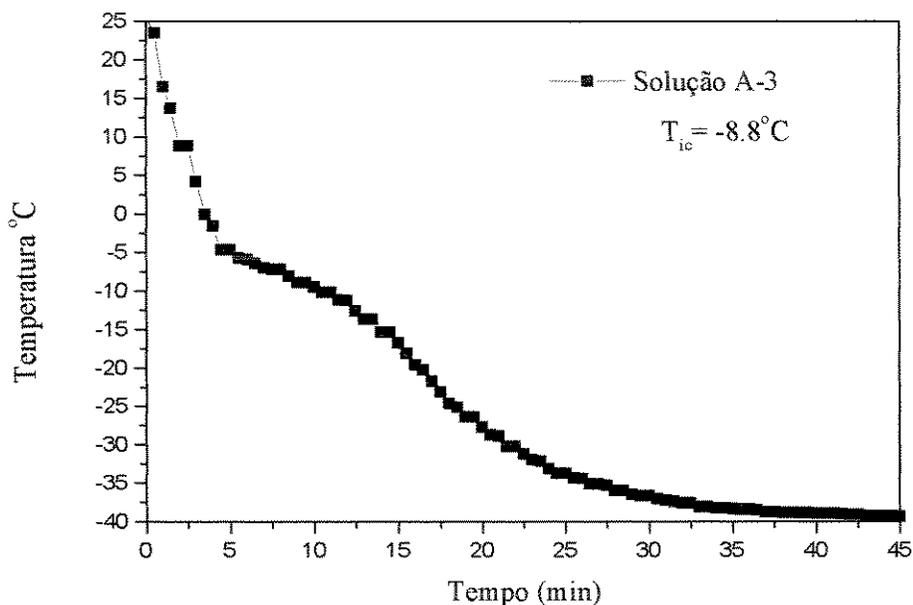


Figura B.11- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 23,5% sacarose+5,8% NaCl. A-3.

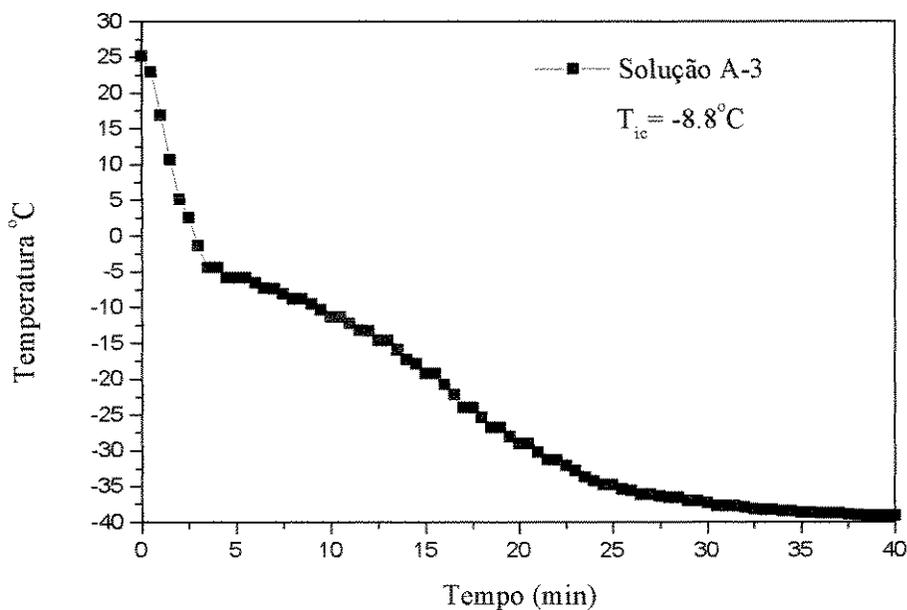


Figura B.12- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 23,5% sacarose+5,8% NaCl. A-3.

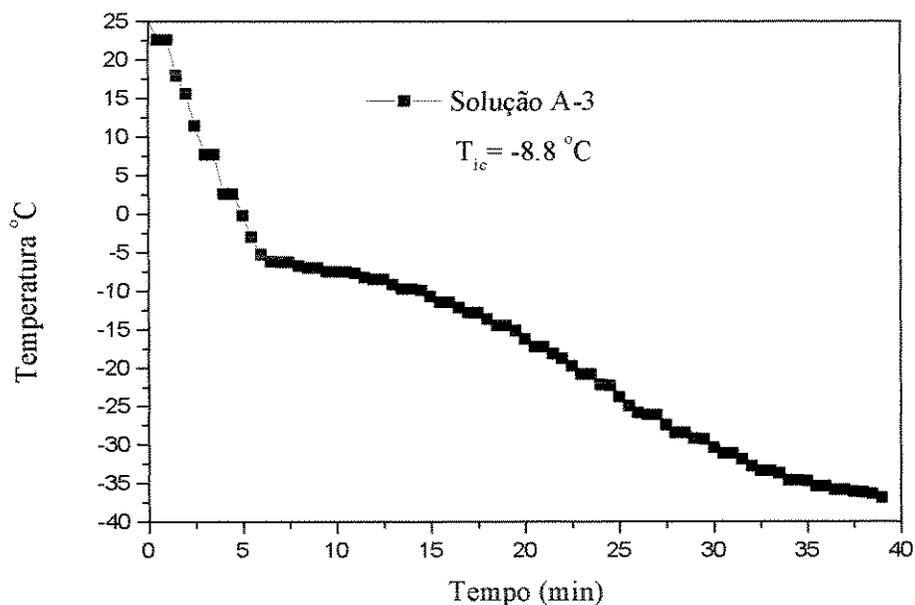


Figura B.13- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 23,5% sacarose+5,8% NaCl. A-3.

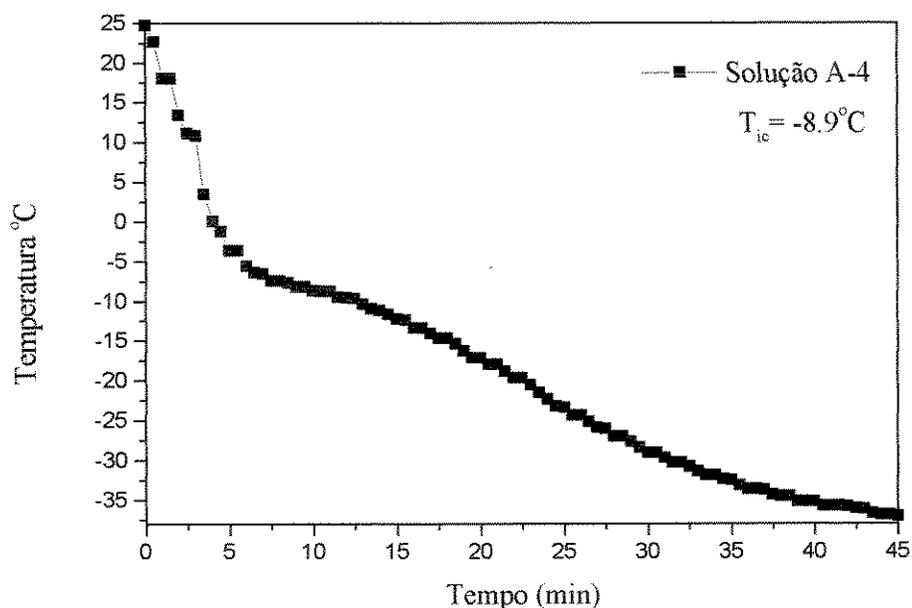


Figura B.14- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 10% de NaCl. A-4.

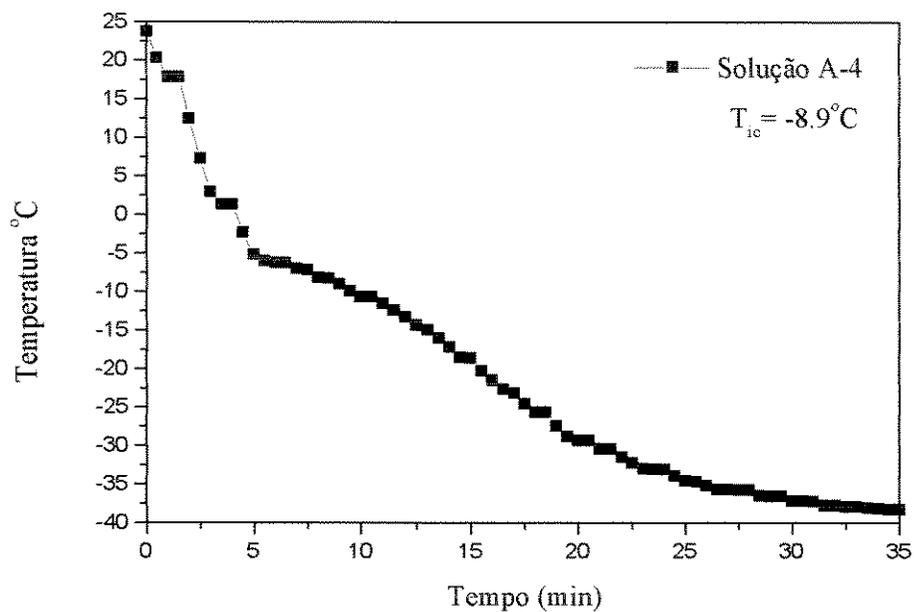


Figura B.15- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 10% de NaCl. A-4.

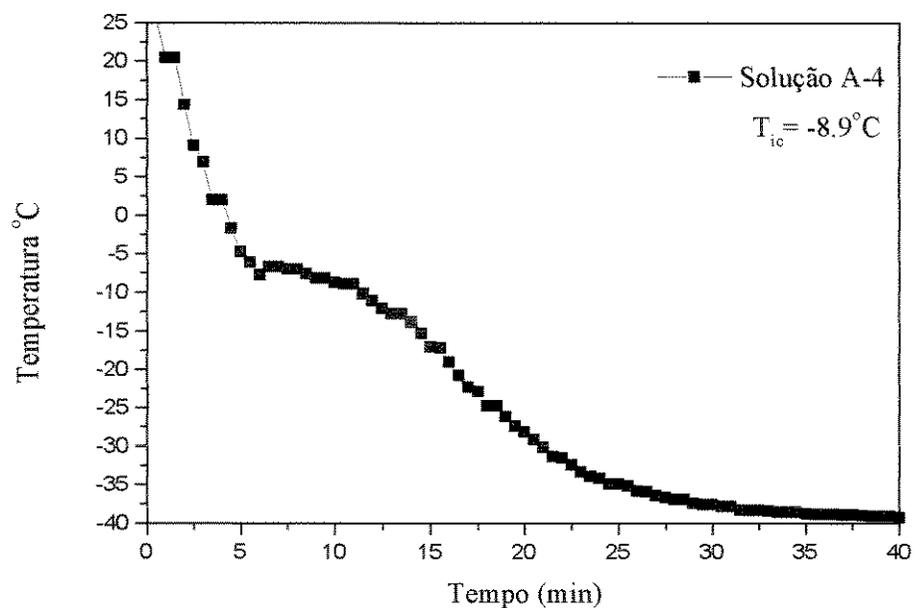


Figura B.16- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 10% de NaCl. A-4.

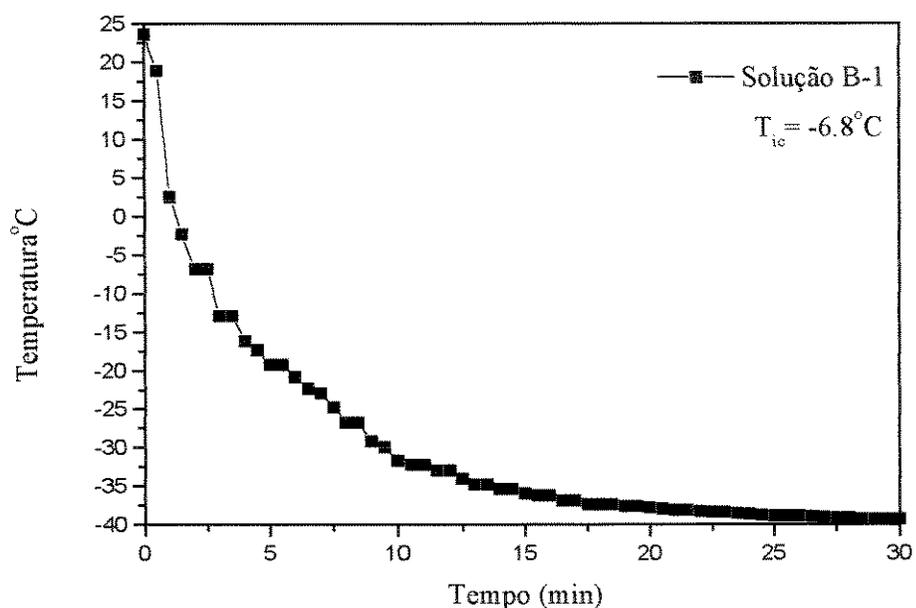


Figura B.17- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 60% de sacarose. B-1.

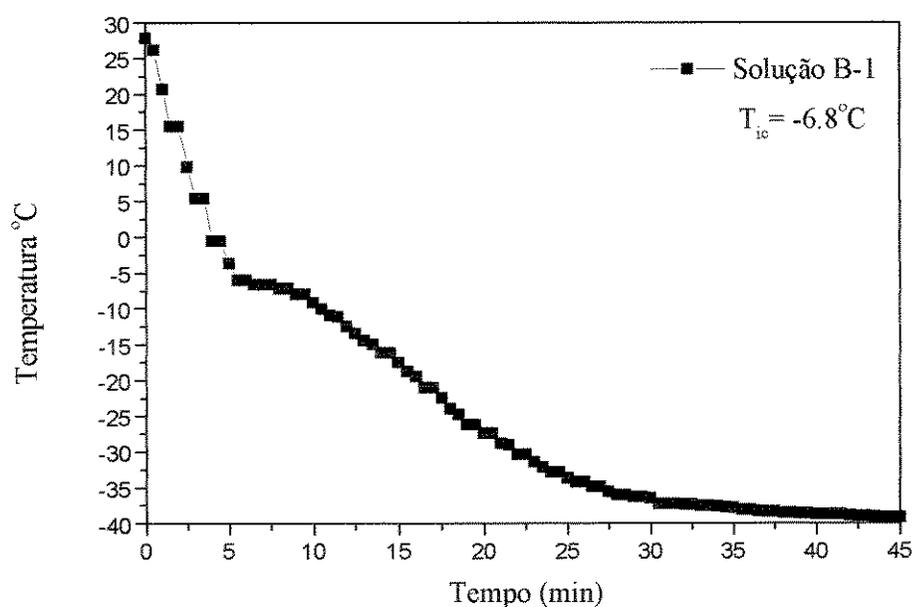


Figura B.18- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 60% de sacarose. B-1.

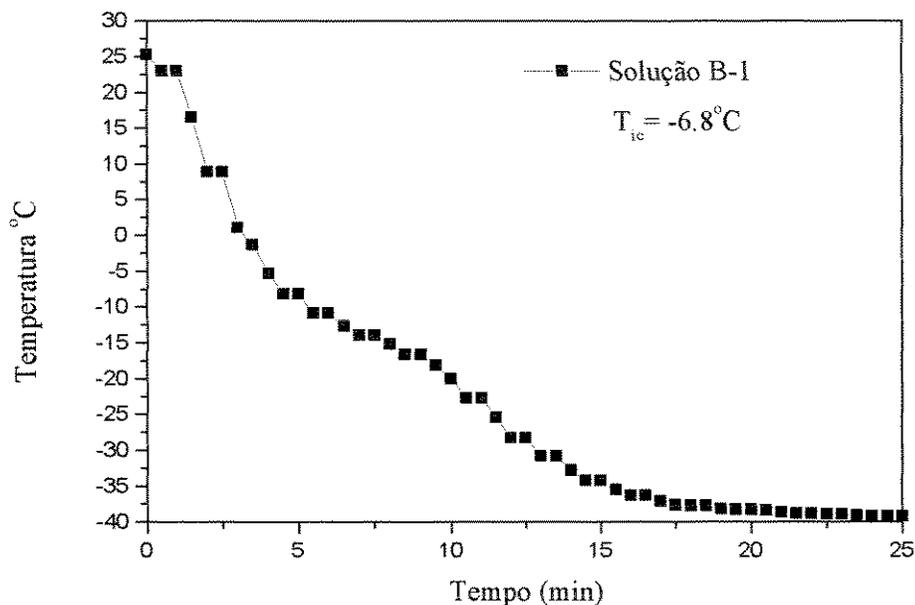


Figura B.19- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 60% de sacarose. B-1.

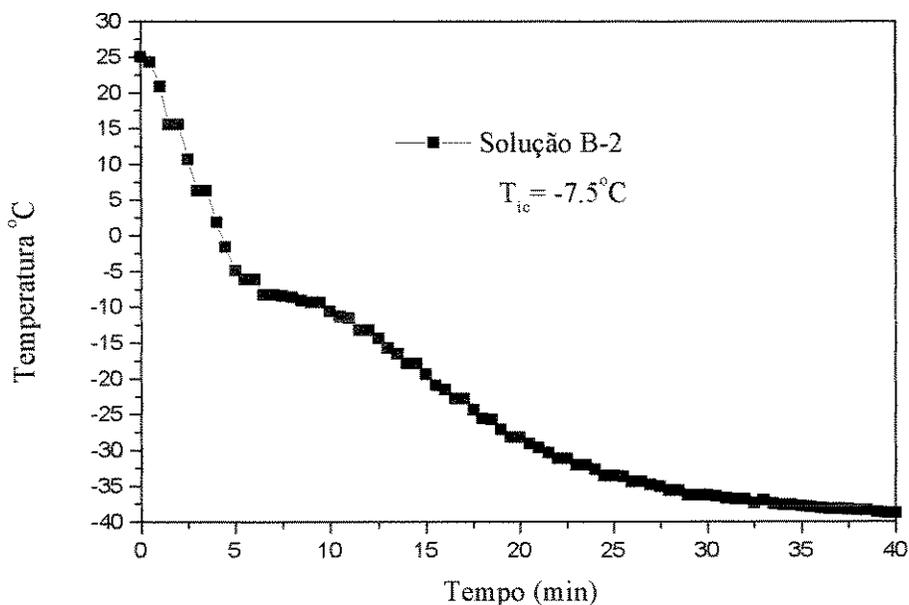


Figura B.20- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 45,4% sacarose+4,3% NaCl. B-2.

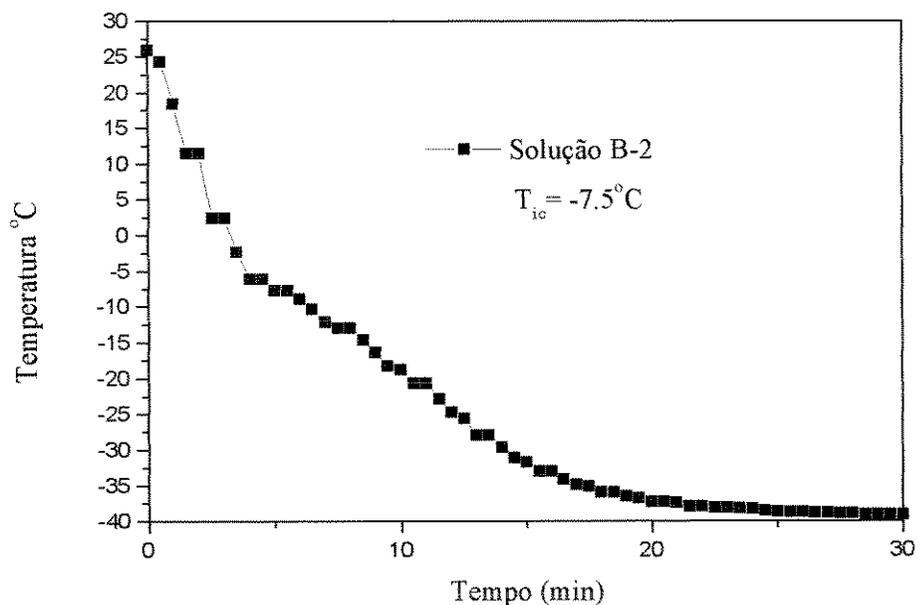


Figura B.21- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 45,4% sacarose+4,3% NaCl. B-2.

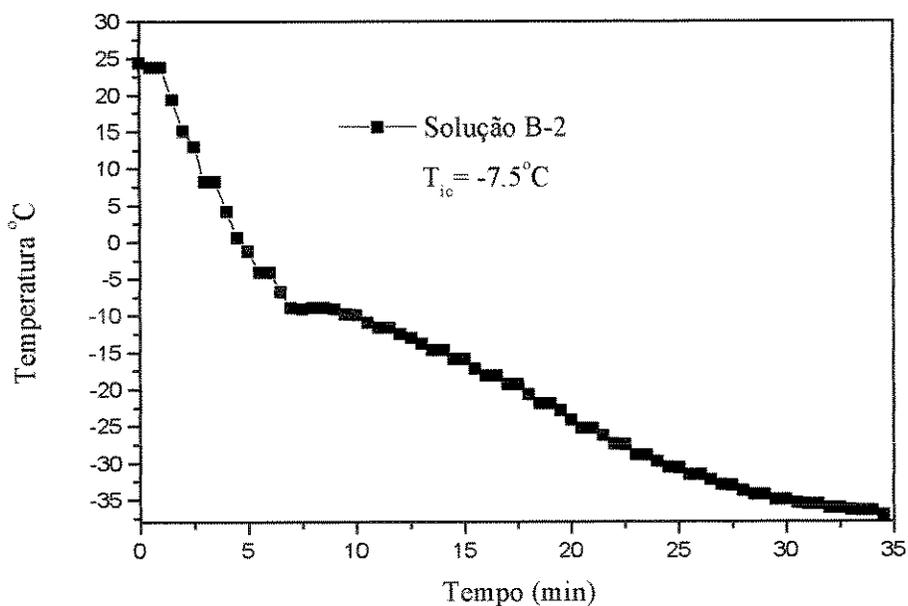


Figura B.22- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 45,4% sacarose+4,3% NaCl. B-2.

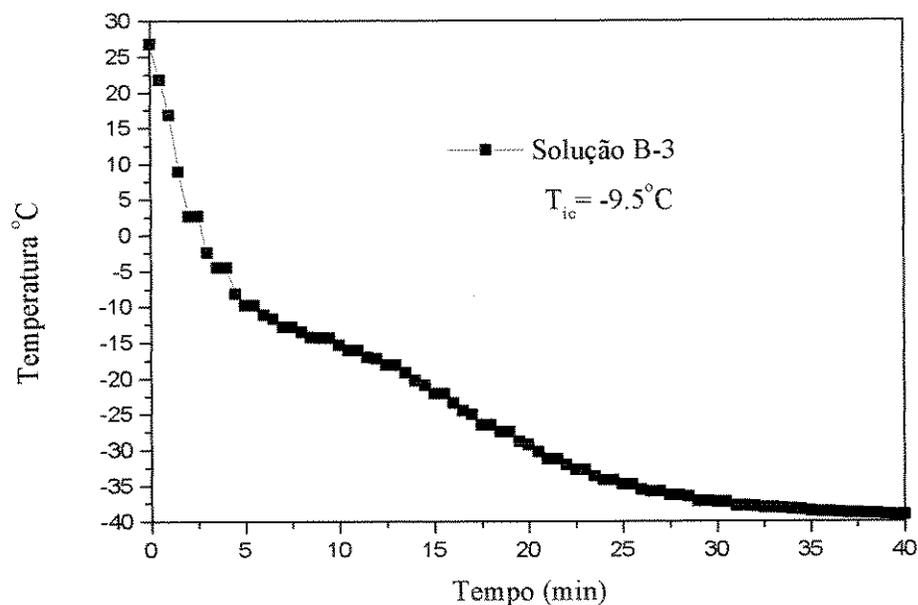


Figura B.23- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 27,3% sacarose+8,8% NaCl. B-3.

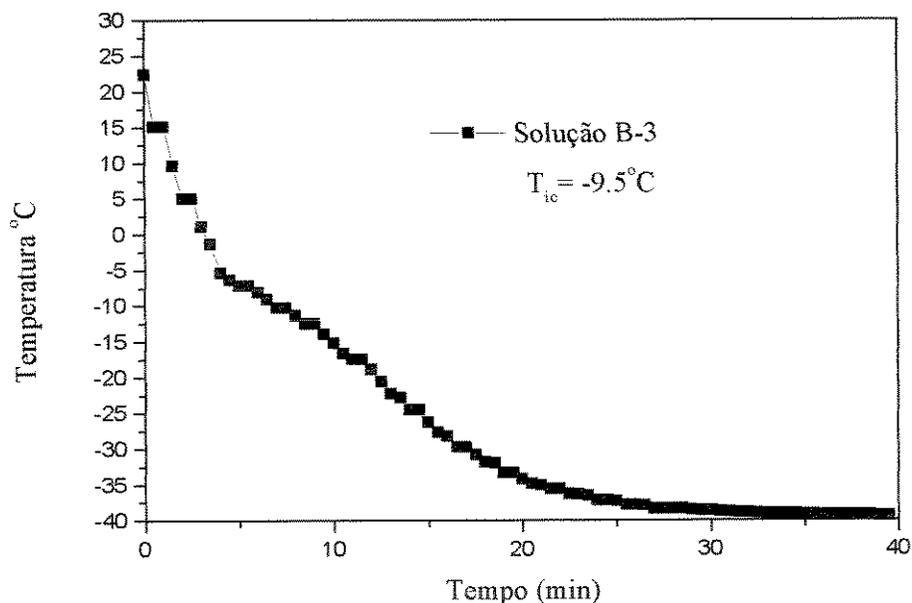


Figura B.24- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 27,3% sacarose+8,8% NaCl. B-3.

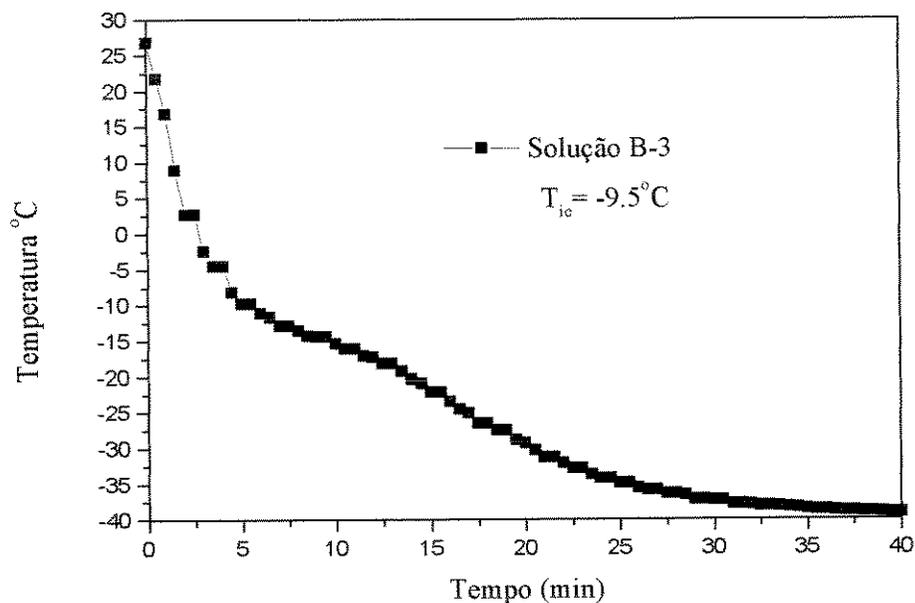


Figura B.25- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 27,3% sacarose+8,8% NaCl. B-3.

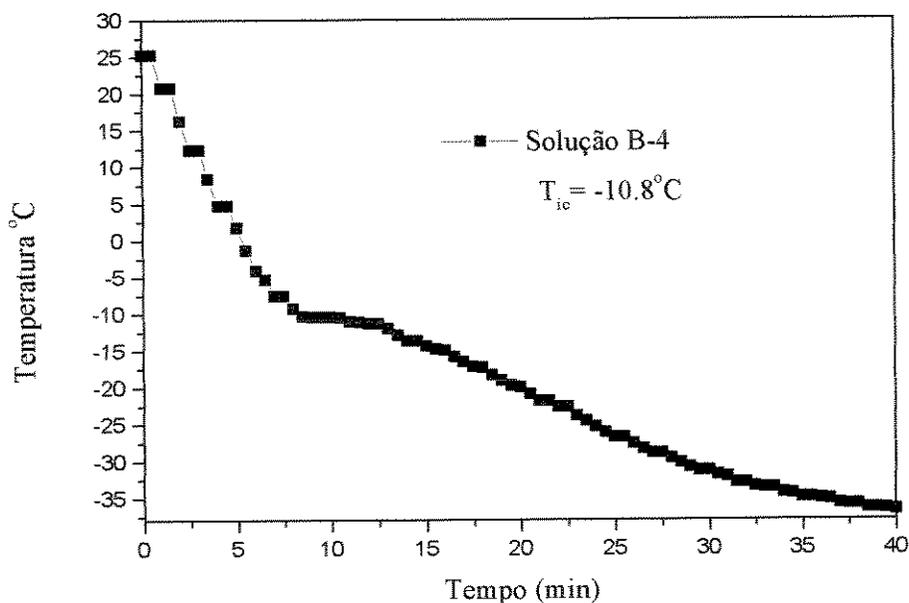


Figura B.26- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 14,7% NaCl. B-4.

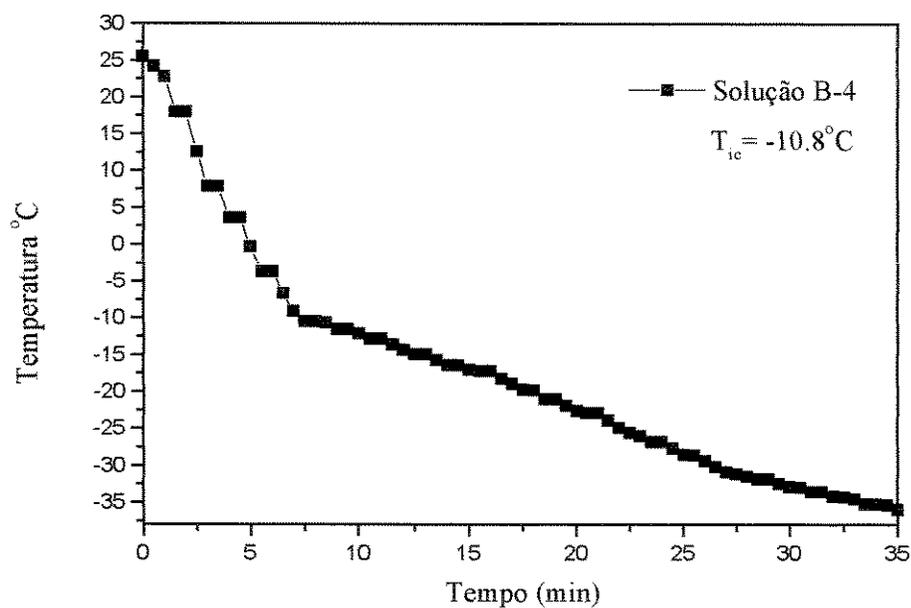


Figura B.27- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 14,7% de NaCl. B-4.

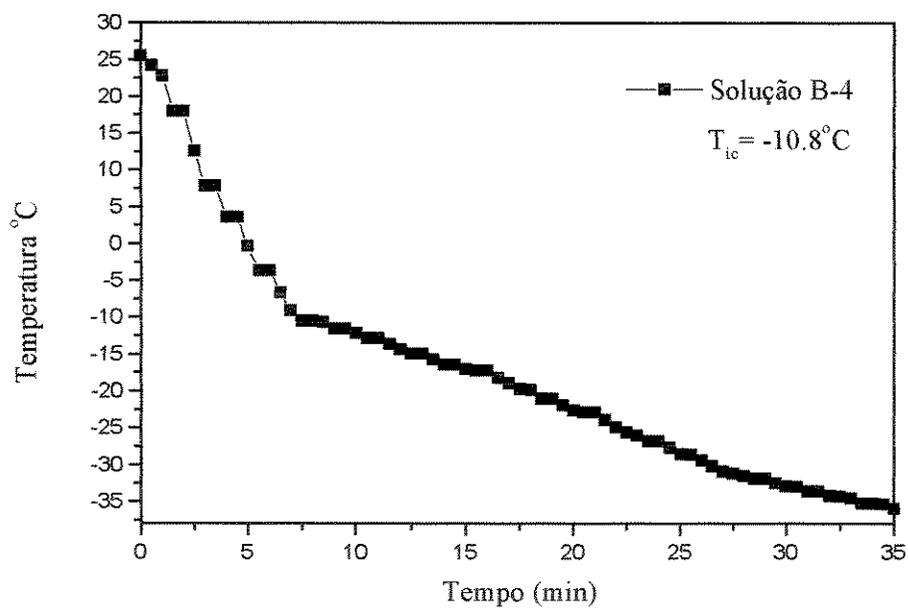


Figura B.28- Curva temperatura-tempo para a determinação da Temperatura de Início de Congelamento de milho submetido à 5 horas de desidratação osmótica. Solução de 14,7% de NaCl. B-4.

## APÊNDICE C – ENSAIO DE ENTALPIA DE CONGELAMENTO

Ensaio C1	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
<i>in natura</i>	1	71,0	30,2	4,6	0,8	-40	24,1	16,3	-1,9	85,4	54,6
<i>in natura</i>	1	68,0	30,3	4,8	0,8	-40	23,6	15,5	-1,9	89,6	55,8
<i>in natura</i>	1	74,7	30,2	7,1	0,8	-40	26,6	12,6	-1,9	171,0	71,8
<i>in natura</i>	1	71,2	30,8	3,8	0,8	-40	25,5	17,4	-1,9	89,6	73,4
<i>in natura</i>	2	68,0	30,0	4,6	0,8	-40	24,1	16,3	-1,9	83,5	54,2
<i>in natura</i>	2	74,7	30,1	7,2	0,8	-40	23,0	11,6	-1,9	126,4	53,8
<i>in natura</i>	2	71,2	30,1	5,1	0,8	-40	26,5	15,7	-1,9	119,2	73,0
<i>in natura</i>	2	70,0	30,1	5,9	0,8	-40	25,3	17,3	-1,9	85,9	39,3
										Média	59,5
										$\sigma^2$	9,9
Ensaio C1	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
<i>b.á</i>	1	71	30,3	6,1	0,83	-40	22,6	11,7	-2,4	128,2	63,1
<i>b.á</i>	1	71	30,3	9,1	0,83	-40	24,2	9,4	-2,4	182,0	59,8
<i>b.á</i>	1	71	30,0	7,9	0,83	-40	24,9	10,3	-2,4	179,3	67,7
<i>b.á</i>	1	71	30,2	6,5	0,83	-40	24,1	11,7	-2,4	148,9	69,1
<i>b.á</i>	2	71	30,2	6,4	0,83	-40	21,8	9,8	-2,4	133,5	67,2
<i>b.á</i>	2	71	30,2	7,2	0,83	-40	23,8	10,6	-2,4	147,8	65,4
<i>b.á</i>	2	71	30,0	7,4	0,83	-40	24,9		-2,4	287,0	
<i>b.á</i>	2	71	30,2	7,4	0,83	-40	24,6	10,3	-2,4	160,9	69,1
										Média	65,9
										$\sigma^2$	2,7
Ensaio C1	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
A-4	1	50	30,4	5,5	0,70	-40	25,2	18	-8,9	77,2	35,2
	1	50	30,5	6,8	0,70	-40	24,2	14,6	-8,9	110,3	42,5
	1	50	30,4	6,3	0,70	-40	24,3	15,4	-8,9	100,6	42,1
	2	50	30,1	4,6	0,70	-40	24,2	17	-8,9	76,4	45,2
	2	50	31,2	5,0	0,70	-40	24,2	18,7	-8,9	56,2	26,2
										Média	38,2
										$\sigma^2$	7,7
Ensaio C1	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
B-4	1	47,5	30,4	4,7	0,69	-40	24,2	17,7	-10,4	67,5	37,3
	1	48,0	30,3	6,4	0,69	-40	24,2	15,6	-10,4	96,5	37,9
	1	47,3	30,4	5,9	0,68	-40	23,7	15,9	-10,4	85,4	37,1
	2	45,3	30,3	5,6	0,67	-40	24,5	16,9	-10,4	81,1	37,2
	2	47,5	30,1	6,6	0,69	-40	24,6	15,6	-10,4	97,8	37,9
	2	48,0	30,6	7,5	0,69	-40	24,1	14,2	-10,4	108,5	37,7
	2	47,3	30,4	3,6	0,68	-40	23,8	18,7	-10,4	51,4	37,3
										Média	37,5
										$\sigma^2$	0,3
Ensaio C1	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
A-1	1	44,5	30,7	6,1	0,67	-40	23,9	16,1	-4,8	85,4	38,9
	1	44,2	30,1	5,8	0,67	-40	23,2	15,7	-4,8	81,3	39,6
	1	44,9	30,6	4,2	0,67	-40	23,1	17,9	-4,8	49,6	35,0
	1	44,8	30,1	7,4	0,67	-40	23,2	13,7	-4,8	108,9	40,9
	2	42,2	30,4	5,6	0,65	-40	23,9	17,3	-4,8	69,2	34,1
	2	42,8	30,4	6,7	0,66	-40	23,3	16,8	-4,8	68,1	25,5
	2	40,2	30,5	5,5	0,64	-40	23,2	17,1	-4,8	63,3	31,5
	2	38,8	30,3	6,4	0,63	-40	21,3	15,6	-4,8	58,5	23,1

										Média	33,6
										$\sigma^2$	6,6
Ensaio C1	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te (°C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
B-1	1	42,2	30,2	6,6	0,65	-40	24,7	16,1	-6,8	96,5	38,9
	1	42,8	30,3	7,0	0,66	-40	24,6	16,7	-6,8	86,8	31,0
	1	40,2	30,0	5,8	0,64	-40	23,4	16,4	-6,8	74,4	34,2
	1	38,8	30,1	6,7	0,63	-40	23,4	15,7	-6,8	84,1	32,8
	2	42,2	30,1	5,3	0,65	-40	24,7	17,9	-6,8	71,6	36,4
	2	42,8	30,2	6,1	0,66	-40	24,4	16,8	-6,8	81,1	35,4
	2	40,2	30,2	5,4	0,64	-40	23,6	17,1	-6,8	68,1	34,0
	2	38,8	30,2	6,8	0,63	-40	23,6	15,6	-6,8	85,9	34,3
										Média	34,6
										$\sigma^2$	2,4
Ensaio C1	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te (°C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
A-3	1	47,1	30,5	4,2	0,68	-40	26,5	21,4	-7,7	48,2	28,9
	1	47,2	30,6	6,3	0,68	-40	25,8	18,4	-7,7	79,9	30,7
	1	46,7	30,6	5,1	0,68	-40	25,6	18,9	-7,7	70,3	35,9
	1	46,6	30,4	4,8	0,68	-40	26,1	19,8	-7,7	64,7	34,7
	2	47,1	30,2	5,1	0,68	-40	26,5	18,3	-7,7	88,3	48,1
	2	47,2	30,2	4,4	0,68	-40	25,6	19,6	-7,7	62,1	36,6
	2	46,7	30,3	5,5	0,68	-40	25,9	17	-7,7	96,6	49,3
	2	46,6	30,2	3,6	0,68	-40	26,1	19,9	-7,7	64,5	51,9
										Média	39,5
										$\sigma^2$	8,9
Ensaio C1	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te (°C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
B-3	1	40,7	30,2	3,4	0,64	-40	26	21,4	-10	41,3	32,6
	1	40,3	30,4	4,3	0,64	-40	26	19,6	-10	66,1	42,3
	1	41,5	30,1	3,9	0,65	-40	26,1	20,9	-10	49,6	32,4
	1	40,6	30,6	4,7	0,64	-40	26,2	19,9	-10	64,7	35,7
	2	40,7	30,6	5,1	0,64	-40	26,3	20,4	-10	60,9	27,7
	2	40,3	30,1	4,4	0,64	-40	26,2	20,4	-10	59,7	33,7
	2	41,5	30,1	5,5	0,65	-40	26,4	19,6	-10	71,6	30,6
	2	40,6	30,0	3,6	0,64	-40	26,2	21,9	-10	41,9	27,5
										Média	32,8
										$\sigma^2$	4,8
Ensaio C1	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te (°C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
A-2	1	52	30,2	5,2	0,71	-40	25,8	18,3	-7,3	81,3	41,0
	1	52	30,8	6,8	0,71	-40	26,1	16,5	-7,3	110,3	43,1
	1	52	30,2	6,1	0,71	-40	25	15,6	-7,3	107,5	47,6
	1	52	30,1	5,4	0,71	-40	25,7	17,6	-7,3	89,6	44,2
	2	52	30,3	6,9	0,71	-40	25,8	16,4	-7,3	102,6	39,6
	2	52	30,2	3,9	0,71	-40	26	21	-7,3	50,2	0,0
	2	52	30,4	5,6	0,71	-40	25,3	18,2	-7,3	75,2	33,8
	2	52	31,1	5,2	0,71	-40	26,3	20,6	-7,3	58,5	25,7
										Média	34,4
										$\sigma^2$	15,5
Ensaio C1	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te (°C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
B-2	1	46,6	30,6	6,9	0,68	-40	26,3	17,6	-8,5	97,9	35,4
	1	45,0	30,7	3,9	0,67	-40	26,4	20,9	-8,5	53,7	37,4
	1	44,5	30,2	5,6	0,67	-40	26,7	19	-8,5	84,1	38,1
	1	44,2	30,8	5,2	0,67	-40	26,2	19,6	-8,5	68,9	33,8
	2	46,6	30,5	6,7	0,68	-40	26,4	17	-8,5	102,6	40,8

	2	45,0	30,0	4,8	0,67	-40	26,4	19,6	-8,5	71,6	38,6
	2	44,5	30,0	5,6	0,67	-40	26,9	18,9	-8,5	85,9	40,4
	2	44,2	30,5	5,1	0,67	-40	26,4	19,3	-8,5	75,2	39,1
										Média	38,0
										$\sigma^2$	2,4
Ensaio C2	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te° (C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
<i>in natura</i>	1	66,4	30,6	9,2	0,80	-30	25	10,4	-1,9	179,3	58,6
	1	66,4	30,9	7,8	0,80	-30	23,8	11,9	-1,9	142,0	54,5
	1	65,9	29,8	8,9	0,80	-30	24,3	10,2	-1,9	172,4	57,0
	1	62,2	30,1	4,8	0,77	-30	24	15,7	-1,9	92,3	57,9
	1	62,2	30,3	8,4	0,77	-30	24,5	9,6	-1,9	183,4	66,4
										Média	58,9
										$\sigma^2$	4,5
Ensaio C2	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te° (C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
<i>b.á</i>	1	68,6	30,4	6,1	0,81	-30	22,6	11,7	-2,4	128,2	63,5
	1	64,8	30,3	9,1	0,79	-30	24,2	9,4	-2,4	182,0	60,2
	1	69,1	30,0	7,9	0,81	-30	24,9	10,3	-2,4	179,3	67,8
	1	73,6	30,2	6,5	0,84	-30	24,1	11,7	-2,4	148,9	68,9
	2	68,6	30,2	6,4	0,81	-30	21,8	9,8	-2,4	133,5	67,4
	2	64,8	30,2	7,2	0,79	-30	23,8	10,6	-2,4	147,8	65,9
	2	69,1	30,0	7,4	0,81	-30	24,9	10,7	-2,4	159,7	68,7
	2	73,6	30,2	7,4	0,84	-30	24,6	10,3	-2,4	160,9	68,9
										Média	66,4
										$\sigma^2$	3,1
Ensaio C2	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te° (C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
<i>A-4</i>	1	50,0	30,0	5,9	0,70	-30	27,2	19,3	-8,9	86,8	35,4
	1	51,0	31,2	4,6	0,71	-30	26,8	20,6	-8,9	63,4	35,1
	1	49,9	30,0	6,7	0,70	-30	27	17,9	-8,9	103,4	37,9
	1	48,8	30,4	6,4	0,69	-30	27,1	18,4	-8,9	97,9	37,6
	2	50,0	30,8	5,8	0,70	-30	27,2	19,1	-8,9	87,1	38,2
	2	51,0	30,7	8,2	0,71	-30	27	16,1	-8,9	120,4	37,7
	2	49,9	30,1	1,9	0,70	-30	27,1	24	-8,9	27,6	42,3
	2	48,8	29,2	5,3	0,69	-30	27,2	19,6	-8,9	81,1	37,7
										Média	37,7
										$\sigma^2$	2,2
Ensaio C2	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te° (C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
<i>B-4</i>	1	53	31,1	6,7	0,72	-30	27,2	18,1	-10,4	103,4	37,7
	1	54	30,8	7,4	0,72	-30	26,9	16,7	-10,4	118,6	38,6
	1	53	29,8	6,4	0,72	-30	27,1	18,1	-10,4	102,0	37,7
	1	53	29,9	5,8	0,72	-30	27	18,7	-10,4	92,3	37,7
	2	53	29,6	6,0	0,72	-30	27,2	18,1	-10,4	99,0	
	2	54	31,1	5,4	0,72	-30	26,4	18,8	-10,4	81,1	38,3
	2	53	29,8	6,1	0,72	-30	27,1	18,7	-10,4	90,7	34,7
	2	53	30,1	7,0	0,72	-30	27,1	16,9	-10,4	112,1	
										Média	37,4
										$\sigma^2$	1,4
Tratamento	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te° (C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
<i>B-1</i>	1	46,3	30,2	7,5	0,68	-30	25,6	17,3	-6,8	92,3	29,4
	1	43,2	30,4	7,9	0,66	-30	25	15,4	-6,8	110,3	36,0
	1	45,3	29,7	6,3	0,67	-30	24,9	17,1	-6,8	85,4	34,6
	1	40,4	30,2	5,7	0,64	-30	25,1	19	-6,8	62,0	26,4
	2	46,3	29,7	6,9	0,68	-30	25,7	17,3	-6,8	90,7	32,9

	2	43,2	30,0	5,5	0,66	-30	25	17,7	-6,8	77,6	37,8
	2	45,3	30,6	6,1	0,67	-30	25,2	17,2	-6,8	85,9	37,9
	2	40,4	30,0	6,5	0,64	-30	25,6	18,2	-6,8	78,8	30,0
										Média	33,1
										$\sigma^2$	4,2
Ensaio C2	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	Mproduto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
A-1	1	46,8	30,6	6,5	0,68	-30	25,9	17,9	-4,8	88,2	35,8
	1	45,2	30,0	9,1	0,67	-30	25,1	14,6	-4,8	122,7	35,1
	1	46,3	30,1	7,1	0,68	-30	24,3	16,1	-4,8	91,0	33,6
	1	41,2	30,7	6,2	0,65	-30	24,6	17,3	-4,8	78,5	34,9
	2	46,8	29,9	5,3	0,68	-30	25,8	18,9	-4,8	72,8	36,2
	2	45,2	29,9	4,8	0,67	-30	25,2	19,4	-4,8	59,7	32,2
	2	46,3	30,4	6,5	0,68	-30	25,2	17,6	-4,8	81,1	32,6
	2	41,2	29,9	6,9	0,65	-30	24,8	16,6	-4,8	88,3	34,8
										Média	34,4
										$\sigma^2$	1,4
Ensaio C2	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	Mproduto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
A-3	1	46,1	30,8	6,1	0,68	-30	26,4	18,4	-7,7	88,2	37,3
	1	48,7	30,3	6,8	0,69	-30	25,6	16,9	-7,7	97,9	35,8
	1	48,2	30,6	6,4	0,69	-30	25,7	17,6	-7,7	89,6	35,5
	1	47,9	31,0	7,1	0,69	-30	26,1	17,6	-7,7	95,1	33,3
	2	46,1	39,6	6,2	0,68	-30	26,3	19	-7,7	77,6	41,0
	2	48,7	30,6	5,7	0,69	-30	25,8	18,1	-7,7	82,3	38,4
	2	48,2	30,1	6,6	0,69	-30	25,7	16,9	-7,7	95,4	37,7
	2	47,9	30,8	5,9	0,69	-30	25,6	18,9	-7,7	70,4	28,7
										Média	36,0
										$\sigma^2$	3,7
Ensaio C2	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	Mproduto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
B-3	1	43,2	30,1	6,4	0,66	-30	25,7	18,3	-10	79,9	28,7
	1	42,9	30,5	7,3	0,66	-30	26,4	18,8	-10	82,7	24,2
	1	41,7	30,1	5,2	0,65	-30	26,2	20,1	-10	62,0	27,7
	1	45,3	30,3	6,7	0,67	-30	26,7	18,2	-10	95,1	33,6
	2	43,2	30,0	5,4	0,66	-30	26,1	20,4	-10	58,5	22,8
	2	42,9	30,1	5,2	0,66	-30	27,2	20,8	-10	66,9	30,0
	2	41,7	30,7	5,5	0,65	-30	26	20,4	-10	57,3	21,7
	2	45,3	30,1	5,6	0,67	-30	26,8	20,7	-10	63,3	23,6
										Média	26,5
										$\sigma^2$	4,1
Ensaio C2	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	Mproduto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
A-2	1	57,5	30,4	7,0	0,75	-30	26,4	16,1	-7,3	119,9	44,3
	1	56,3	30,5	4,9	0,74	-30	25,3	17,9	-7,3	79,9	44,3
	1	58,0	30,2	5,9	0,75	-30	25,9	16,7	-7,3	104,8	46,6
	1	57,4	30,6	4,6	0,74	-30	25,9	19	-7,3	73,0	42,3
	2	57,5	31,3	5,1	0,75	-30	26,4	18,2	-7,3	88,3	48,5
	2	56,3	30,9	7,1	0,74	-30	25,8	15,3	-7,3	115,7	45,3
	2	58,0	30,0	6,0	0,75	-30	25,4	16,2	-7,3	100,2	45,1
	2	57,4	30,1	5,9	0,74	-30	26,1	16,4	-7,3	106,1	50,1
										Média	45,8
										$\sigma^2$	2,5
Ensaio C2	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	Mproduto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
B-2	1	51,9	30,4	6,0	0,71	-30	25,9	17,8	-8,5	89,6	37,2
	1	50,5	30,2	5,0	0,70	-30	25,7	18,6	-8,5	75,8	39,2

	1	49,1	30,1	5,2	0,69	-30	25,9	18,7	-8,5	77,2	37,5
	1	50,2	30,0	5,6	0,70	-30	25,9	17,2	-8,5	97,9	46,6
	2	51,9	30,0	5,5	0,71	-30	25,9	18,6	-8,5	77,6	35,2
	2	50,5	29,7	5,8	0,70	-30	26,1	17,2	-8,5	96,6	43,8
	2	49,1	30,0	5,8	0,69	-30	25,8	18,7	-8,5	75,2	30,5
	2	50,2	30,2	5,3	0,70	-30	26,1	18,9	-8,5	76,4	36,0
										Média	38,2
										desvio padrão	5,0
Ensaio C3	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
in natura	1	71,0	30,1	5,9	0,83	-20	27,2	16,2	-2,4	129,6	62,5
	1	71,0	30,2	9,5	0,83	-20	25,8	9,8	-2,4	198,6	61,3
	1	77,9	30,2	7,7	0,87	-20	27	13,6	-2,4	162,7	60,3
	1	77,9	30,3	4,3	0,87	-20	25,8	18,1	-2,4	84,1	56,0
	2	71,1	30,1	5,8	0,83	-20	27,2	16,5	-2,4	118,0	60,7
	2	71,1	30,2	5,4	0,83	-20	25,9	15,8	-2,4	110,9	62,6
	2	71,1	30,3	5,1	0,83	-20	26,9	15,9	-2,4	121,6	74,5
	2	71,1	30,1	5,0	0,83	-20	25	15,6	-2,4	102,6	62,1
										Média	62,5
										$\sigma^2$	5,3
Ensaio C3	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
A-4	1	62,1	30,2	2,6	0,77	-20	26,4	22,8	-8,9	27,5	28,1
	1	62,4	30,4	5,4	0,77	-20	26,4	19	-8,9	79,9	35,3
	1	63,1	30,1	4,0	0,78	-20	26,1	20,8	-8,9	50,9	29,9
	1	61,3	30,3	4,6	0,77	-20	26,2	19,9	-8,9	64,7	33,7
	2	62,1	30,1	4,9	0,77	-20	26,5	19,6	-8,9	72,8	35,6
	2	62,4	30,2	4,5	0,77	-20	26,4	20,1	-8,9	65,7	34,8
	2	63,1	30,5	4,5	0,78	-20	26,2	19,9	-8,9	65,7	34,6
	2	61,3	30,1	4,2	0,77	-20	26,3	20,5	-8,9	59,7	32,7
										Média	33,1
										$\sigma^2$	2,7
Ensaio C3	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
B-4	1	59,2	30,7	3,6	0,76	-20	26,9	22,6	-10,4	37,1	22,5
	1	58,2	30,1	3,4	0,75	-20	26,5	22,5	-10,4	33,0	20,4
	1	58,5	30,1	5,0	0,75	-20	26,6	21,6	-10,4	46,8	15,7
	2	59,2	30,4	4,3	0,76	-20	26,8	21,5	-10,4	53,8	25,8
	2	58,2	31,4	5,3	0,75	-20	26,6	20,5	-10,4	63,3	25,4
	2	58,5	32,1	3,8	0,75	-20	26,2	21,7	-10,4	44,3	25,1
	2	57,0	30,8	4,4	0,74	-20	26,6	21,1	-10,4	56,2	27,7
										Média	23,2
										$\sigma^2$	1,2
Ensaio C3	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
A-3	1	58,5	30,1	1,5	0,75	-20	26,4	24,4	-7,7	5,4	19,3
	1	59,0	30,0	4,5	0,75	-20	26,2	20,2	-7,7	60,6	32,1
	1	58,5	30,0	4,3	0,75	-20	25,9	20,2	-7,7	56,5	31,6
	1	57,7	30,3	4,3	0,75	-20	26	20,3	-7,7	56,5	32,1
	2	58,5	30,0	5,5	0,75	-20	26,4	18,6	-7,7	83,5	38,1
	2	59,0	30,1	4,3	0,75	-20	25,8	19,8	-7,7	62,1	36,0
	2	58,5	29,8	3,9	0,75	-20	26	20,3	-7,7	58,5	37,7
	2	57,7	30,2	5,2	0,75	-20	25,9	19,3	-7,7	69,2	32,0
										Média	32,4
										$\sigma^2$	5,9

Ensaio C3	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te° (C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
B-3	1	52	30,3	4,9	0,71	-20	25,9	20,6	-10	50,9	21,7
	1	54	30,2	5,9	0,72	-20	26,1	19,5	-10	68,9	24,0
	1	52	30,2	5,2	0,71	-20	26,2	21,3	-10	45,4	14,7
	1	51	29,6	6,1	0,71	-20	26,7	19	-10	84,1	30,4
	2	52	30,3	4,2	0,71	-20	25,8	20,6	-10	45,4	26,0
	2	54	30,3	4,0	0,72	-20	26,1	21,5	-10	45,4	23,7
	2	52	30,2	4,8	0,71	-20	26,3	21,4	-10	49,0	18,8
	2	51	30,2	4,3	0,71	-20	26,4	21,4	-10	50,2	24,9
										Média	23,0
										$\sigma^2$	4,7
Ensaio C3	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te° (C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
A-2	1	52,3	30,3	4,4	0,71	-20	25,4	19,5	-7,3	59,2	35,0
	1	56,4	30,3	3,8	0,74	-20	24,7	19,6	-7,3	48,2	33,1
	1	55,5	30,1	4,7	0,73	-20	24,6	18,1	-7,3	67,5	37,4
	1	56,1	30,1	4,5	0,74	-20	25,4	19,4	-7,3	60,6	33,8
	2	52,3	30,3	4,8	0,71	-20	25,2	18,6	-7,3	69,2	37,3
	2	56,4	30,2	5,9	0,74	-20	24,8	17,1	-7,3	82,3	35,5
	2	55,5	29,9	5,8	0,73	-20	24,4	16,8	-7,3	81,1	35,6
	2	56,1	30,0	6,5	0,74	-20	24,8	16,1	-7,3	94,2	37,9
										Média	35,7
										$\sigma^2$	1,7
Ensaio C3	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te° (C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
B-2	1	48,1	30,0	4,6	0,69	-20	24,6	19,6	-8,5	46,8	23,6
	1	47,1	30,2	4,7	0,68	-20	24,4	19,6	-8,5	44,0	21,2
	1	47,4	29,9	3,5	0,68	-20	24,2	20,2	-8,5	33,0	24,4
	1	47,6	30,0	5,1	0,69	-20	24,2	18,8	-8,5	52,3	23,2
	2	48,1	31,1	4,9	0,69	-20	24,6	18,6	-8,5	62,1	32,1
	2	47,1	30,3	3,8	0,68	-20	24,6	20,1	-8,5	44,3	27,8
	2	47,4	30,3	3,8	0,68	-20	24,4	20,2	-8,5	40,7	25,2
	2	46,6	30,1	4,2	0,68	-20	24,3	19,8	-8,5	44,3	23,5
										Média	25,1
										$\sigma^2$	3,4
Tratamento	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te° (C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
A-1	1	49,2	30,3	5,5	0,70	-20	26	19,4	-4,8	68,9	32,2
	1	50,8	30,4	5,7	0,70	-20	25,6	18,7	-4,8	73,0	33,0
	1	49,0	30,3	5,7	0,69	-20	25,4	18,6	-4,8	71,6	32,9
	1	50,2	30,5	8,0	0,70	-20	25,6	17,8	-4,8	85,4	24,8
	2	50,8	30,2	7,1	0,70	-20	26,1	17,6	-4,8	91,9	33,5
	2	49,2	30,2	4,6	0,70	-20	25,6	19,6	-4,8	62,1	36,1
	2	50,2	30,1	7,0	0,70	-20	25,5	17	-4,8	91,9	34,6
										Média	32,4
										$\sigma^2$	3,6
Ensaio C3	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te° (C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
B-1	1	47	30,2	7,1	0,68	-20	25,4	18,6	-6,8	71,6	21,9
	1	46	30,1	4,6	0,68	-20	25,6	19,8	-6,8	57,8	32,6
	1	46	30,1	7,0	0,67	-20	26,2	17,4	-6,8	99,2	35,8
	1	46	30,5	8,6	0,67	-20	26,2	16,5	-6,8	111,7	31,7
	2	47	30,2	6,9	0,68	-20	25,2	17,3	-6,8	84,7	30,6
	2	46	30,2	5,0	0,68	-20	25,4	19,4	-6,8	62,1	31,0
	2	46	30,1	6,4	0,67	-20	26	18,7	-6,8	77,6	29,1
	2	46	30,0	7,3	0,67	-20	25,9	17,4	-6,8	91,9	30,9

											Média	30,5
											$\sigma^2$	4,0
Ensaio C4	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	Mproduto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)	
<i>in natura</i>	1	81,2	29,5	6,8	0,89	-10	26,1	22,7	-1,9	24,72	(3,43)	
	1	81,2	29,8	3,8	0,89	-10	25,3	25,1	-1,9	-19,44	(27,49)	
	1	81,2	30,9	6,6	0,89	-10	26,7	23,1	-1,9	27,48	(1,05)	
	1	81,2	30,1	8,3	0,89	-10	27,6	22,8	-1,9	44,04	0,83	
	2	81,2	30,2	5,6	0,89	-10	26,7	23,5	-1,9	28,78	(0,10)	
	2	81,2	31,4	5,4	0,89	-10	25,3	23,2	-1,9	15,69	(7,09)	
	2	81,2	30,0	6,2	0,89	-10	26,9	23,3	-1,9	33,54	0,59	
	2	81,2	30,5	3,8	0,89	-10	26,7	25	-1,9	10,93	(7,18)	
											Média	(5,61)
											$\sigma^2$	9,41
Ensaio C4	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	Mproduto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)	
b.á.	1	69,1	31,3	7,0	0,81	-10	25,44	23,2	-3,7	8,712	(10,61)	
	1	69,1	29,8	3,8	0,81	-10	28,35	25,1	-3,7	22,65	7,82	
	1	69,1	30,9	6,6	0,81	-10	26,64	23,1	-3,7	26,652	(1,10)	
	1	69,1	30,2	4,7	0,81	-10	26,34	24	-3,7	10,092	(5,37)	
	2	69,1	31,0	6,9	0,81	-10	26,8	23,8	-3,7	23,4	(5,55)	
	2	69,1	29,9	6,2	0,81	-10	26,7	23,3	-3,7	27,4	(1,28)	
	2	69,1	30,5	3,8	0,81	-10	26	25	-3,7	3,4	(14,36)	
	2	69,1	29,9	7,8	0,81	-10	26,8	22,8	-3,7	33,4	(1,90)	
											Média	(4,04)
											$\sigma^2$	6,71
Ensaio C4	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	Mproduto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)	
B-4	1	54,0	29,6	6,7	0,72	-10	27,4	24,1	-10,4	22,297	(7,09)	
	1	56,7	30,8	4,3	0,74	-10	26,8	24,9	-10,4	2,571	(11,87)	
	1	56,7	30,2	3,7	0,74	-10	27,2	25,4	-10,4	1,162	(11,66)	
	1	54,9	30,4	3,7	0,73	-10	27,3	25,6	-10,4	-0,247	(12,20)	
	2	54,0	30,4	4,4	0,72	-10	27	24,7	-10,4	16,4	(5,86)	
	2	56,7	31,6	5,0	0,74	-10	26,9	24,7	-10,4	15,4	(8,83)	
	2	56,7	30,3	4,6	0,74	-10	27,2	24,9	-10,4	16,4	(7,37)	
	2	54,9	29,4	3,8	0,73	-10	27,3	25,3	-10,4	13,4	(7,23)	
											Média	(9,01)
											$\sigma^2$	2,53
Ensaio C4	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	Mproduto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)	
A-4	1	59,7	29,7	6,7	0,76	-10	27,5	24,2	-8,9	22,297	(7,17)	
	1	56,3	30,0	4,3	0,74	-10	27,5	24,6	-8,9	16,661	(0,55)	
	1	59,6	29,7	3,7	0,76	-10	27,4	25,1	-8,9	8,207	(5,30)	
	1	59,7	29,7	3,7	0,76	-10	27,2	24,7	-8,9	11,025	(2,19)	
	2	43,5	29,5	4,0	0,66	-10	27,5	25,3	-8,9	15,4	(2,48)	
	2	44,2	30,5	4,7	0,67	-10	27,6	24,9	-8,9	20,4	(0,50)	
	2	44,5	29,4	3,6	0,67	-10	27,3	25,4	-8,9	12,4	(4,06)	
	2	44,5	30,5	4,0	0,67	-10	27,4	25,4	-8,9	13,4	(4,22)	
											Média	(3,31)
											$\sigma^2$	2,32
Ensaio C4	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	Mproduto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)	
A-1	1	43,5	31,3	5,4	0,66	-10	26	23,9	-4,8	5,389	(5,71)	
	1	44,2	29,6	5,5	0,67	-10	26,1	23,7	-4,8	9,616	(4,26)	
	1	44,5	29,5	6,1	0,67	-10	26,4	23,8	-4,8	12,434	(4,45)	
	1	44,5	29,6	6,1	0,67	-10	26,1	23,7	-4,8	9,616	(5,80)	
	2	43,5	30,7	4,7	0,66	-10	26,2	24,1	-4,8	14,4	(2,39)	

	2	44,2	30,1	4,8	0,67	-10	26,1	23,8	-4,8	16,4	(1,14)
	2	44,5	29,9	3,7	0,67	-10	26,3	24,6	-4,8	10,4	(2,90)
	2	43,5	30,1	3,8	0,66	-10	26,1	23,6	-4,8	18,4	5,87
										Média	(2,60)
										$\sigma^2$	3,78
Ensaio C4	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	Mproduto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
B-1	1	39	30,3	4,8	0,63	-10	26,4	24,6	-6,8	1,162	(8,12)
	1	39	30,3	5,3	0,64	-10	26,2	23,8	-6,8	9,616	(3,99)
	1	38	29,9	5,3	0,63	-10	26,4	24,1	-6,8	8,207	(4,75)
	2	39	30,2	5,2	0,63	-10	25,9	23,7	-6,8	15,4	(3,42)
	2	39	29,8	5,3	0,64	-10	26	23,7	-6,8	16,4	(3,19)
	2	38	29,9	4,6	0,63	-10	26,8	24,6	-6,8	15,4	(2,16)
										Média	(4,27)
										$\sigma^2$	2,07
Ensaio C4	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	Mproduto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
A-3	1	51,0	30,4	5,3	0,71	-10	26,2	23,7	-7,7	12,3	(5,34)
	1	50,3	30,3	5,5	0,70	-10	26,4	24,2	-7,7	8,16	(8,80)
	1	49,7	30,5	5,3	0,70	-10	26,3	24	-7,7	9,54	(6,98)
	1	49,5	30,0	3,8	0,70	-10	26,3	24,4	-7,7	4,02	(6,17)
	2	51,0	30,8	4,6	0,71	-10	25,9	23,6	-7,7	16,4	(2,92)
	2	50,3	29,9	6,0	0,70	-10	26,4	24,33	-7,7	14,1	(9,74)
	2	49,7	30,5	5,2	0,70	-10	26,3	23,8	-7,7	18,4	(3,95)
	2	49,5	29,7	4,8	0,70	-10	26,9	24,3	-7,7	19,4	(2,25)
										Média	(5,77)
										$\sigma^2$	2,69
Ensaio C4	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	Mproduto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
B-3	1	47,2	29,4	4,6	0,68	-10	27,1	24,7	-10	9,616	(6,07)
	1	47,1	30,7	6,0	0,68	-10	26,7	24,2	-10	11,025	(8,62)
	1	47,1	29,6	5,2	0,68	-10	27,2	24,6	-10	12,434	(6,54)
	1	45,6	29,7	4,8	0,67	-10	27,2	24,4	-10	15,252	(2,75)
	2	47,2	29,7	3,7	0,68	-10	27,1	25,3	-10	11,4	(6,76)
	2	47,1	29,5	3,3	0,68	-10	26,7	25	-10	10,4	(5,54)
	2	47,1	29,2	4,6	0,68	-10	27,3	25,3	-10	13,4	(8,55)
	2	45,6	30,0	4,0	0,67	-10	27	25,1	-10	12,4	(6,14)
										Média	(6,37)
										$\sigma^2$	1,85
Ensaio C4	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	Mproduto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
A-2	1	53,7	30,1	4,7	0,72	-10	29,8	24,9	-7,3	44,841	17,66
	1	54,2	30,4	5,9	0,73	-10	29,3	23,3	-7,3	60,34	18,96
	1	55,0	30,8	6,1	0,73	-10	29,4	22,9	-7,3	67,385	22,16
	1	53,7	30,2	4,4	0,72	-10	29,6	24,7	-7,3	44,841	20,56
	2	53,7	30,0	7,7	0,72	-10	28,3	21,7	-7,3	59,4	12,34
	2	54,2	29,4	8,2	0,73	-10	28,9	20,4	-7,3	78,4	20,07
	2	55,0	30,2	6,9	0,73	-10	27,7	21,7	-7,3	53,4	12,64
	2	53,7	30,5	8,2	0,72	-10	27,7	20,8	-7,3	62,4	13,02
										Média	17,18
										$\sigma^2$	3,95
Ensaio C4	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	Mproduto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
B-2	1	45,9	30,5	4,8	0,68	-10	28,3	25,7	-8,5	12,434	(3,85)
	1	47,3	29,9	7,1	0,68	-10	28,9	25,1	-8,5	29,342	(2,70)
	1	47,6	30,0	5,6	0,69	-10	27,7	23,9	-8,5	29,342	3,28
	1	46,1	29,8	6,6	0,68	-10	27,7	24,3	-8,5	23,706	(3,15)

	2	45,9	29,8	7,5	0,68	-10	27,9	23,8	-8,5	34,4	(0,92)
	2	47,3	30,0	5,3	0,68	-10	28,9	24,6	-8,5	36,4	8,44
	2	47,6	29,5	7,2	0,69	-10	27,7	22,2	-8,5	48,4	8,13
	2	46,1	29,4	7,7	0,68	-10	27,7	21,7	-8,5	53,4	9,58
										Média	2,35
										$\sigma^2$	5,71
Ensaio C5	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
<i>in natura</i>	1	57,3	30,2	4,5	0,74	-5	26,2	24,2	-1,9	4,0	(5,03)
	1	57,3	29,7	4,1	0,74	-5	25,7	24,5	-1,9	-7,3	(12,71)
	1	57,3	30,1	3,3	0,74	-5	27,4	25,6	-1,9	1,2	(3,77)
	1	57,3	30,1	7,2	0,74	-5	26,5	22,8	-1,9	27,9	0,86
	2	57,3	30,6	3,6	0,74	-5	28,1	26,4	-1,9	10,4	(3,93)
	2	57,3	31,3	3,8	0,74	-5	27,5	26	-1,9	8,4	(6,18)
	2	57,3	29,9	4,7	0,74	-5	27,6	25,6	-1,9	13,4	(5,00)
	2	57,3	29,9	4,2	0,74	-5	27,6	25,7	-1,9	12,4	(4,09)
										Média	(4,98)
										$\sigma^2$	3,76
Ensaio C5	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
b.a	1	62,2	30,7	5,3	0,77	-5	23,9	21,7	-2	6,798	(4,35)
	1	62,2	30,2	4,5	0,77	-5	25,3	23,2	-2	5,389	(4,19)
	1	62,2	30,1	3,3	0,77	-5	27,4	25,6	-2	1,162	(4,66)
	1	62,2	30,1	8,8	0,77	-5	27,7	24,2	-2	25,115	(5,40)
	2	62,2	30,5	4,6	0,77	-5	24,3	22,3	-2	13,4	(2,78)
	2	62,2	30,7	4,9	0,77	-5	27,6	25,6	-2	13,4	(6,08)
	2	62,2	30,1	4,4	0,77	-5	27,8	25,8	-2	13,4	(4,68)
	2	62,2	30,1	3,8	0,77	-5	27,4	25,8	-2	9,4	(6,42)
										Média	(4,82)
										$\sigma^2$	1,15
Ensaio C5	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
A-1	1	39,6	30,3	3,8	0,64	-5	26,6	24,8	-6,5	1,162	(5,30)
	1	40,9	30,4	2,9	0,65	-5	26,8	25,4	-6,5	-4,474	(7,37)
	1	40,4	30,2	5,5	0,64	-5	27,2	25,1	-6,5	5,389	(7,68)
	1	39,6	29,5	2,1	0,64	-5	27,4	26,3	-6,5	-8,701	(9,84)
	2	40,9	30,9	1,6	0,65	-5	26,6	25,9	-6,5	0,4	(6,78)
	2	40,4	30,0	2,2	0,64	-5	26,8	25,8	-6,5	3,4	(5,77)
	2	39,6	29,9	1,7	0,64	-5	27,2	26,4	-6,5	1,4	(6,28)
	2	40,9	30,3	3,5	0,65	-5	26,3	24,8	-6,5	8,4	(4,74)
										Média	(6,72)
										$\sigma^2$	1,62
Ensaio C5	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(° C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
B-1	1	35,7	29,8	2,0	0,61	-5	26,7	25,6	-6,1	-8,701	(7,47)
	1	36,4	29,7	4,9	0,62	-5	26,9	24,7	-6,1	6,798	(4,23)
	1	36,3	30,9	2,8	0,62	-5	27,5	26,2	-6,1	-5,883	(7,52)
	1	36,3	31,3	1,9	0,62	-5	26,7	26,2	-6,1	-17,1	(20,76)
	2	35,7	30,8	2,8	0,61	-5	26,6	25,5	-6,1	4,4	(5,60)
	2	36,4	30,7	1,8	0,62	-5	26,9	26,2	-6,1	0,4	(7,68)
	2	36,3	31,1	3,7	0,62	-5	26,1	24,6	-6,1	8,4	(4,13)
	2	36,3	30,6	3,4	0,62	-5	26,8	25,3	-6,1	8,4	(3,40)
										Média	(7,60)
										$\sigma^2$	5,58

Ensaio C5	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te° (C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
A-4	1	50,5	30,2	2,4	0,70	-5	28,1	27	-6,7	7,77	(6,61)
	1	48,9	30,7	2,8	0,69	-5	29,1	28	-6,7	7,77	(9,28)
	1	49,7	29,9	2,4	0,70	-5	28,7	27,7	-6,7	6,7	(8,88)
	1	47,3	30,9	3,0	0,68	-5	28,7	27,6	-6,7	7,77	(9,66)
	2	50,5	30,7	1,9	0,70	-5	28,1	27,2	-6,7	2,4	(8,33)
	2	48,9	30,7	2,5	0,69	-5	29,4	28,2	-6,7	5,4	(7,09)
	2	49,7	30,3	3,7	0,70	-5	28,7	27,1	-6,7	9,4	(8,11)
	2	47,3	29,4	4,2	0,68	-5	28,4	26,4	-6,7	13,4	(5,41)
										Média	(7,92)
										$\sigma^2$	1,45
Ensaio C5	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te° (C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
B-4	1	47,8	30,7	2,5	0,69	-5	28,7	27,7	-10,4	6,7	(10,95)
	1	44,7	30,9	5,4	0,67	-5	28,8	26,7	-10,4	18,47	(9,38)
	1	45,6	29,6	4,5	0,67	-5	29	27,7	-10,4	9,91	(14,88)
	2	47,8	29,3	2,7	0,69	-5	28,6	27,2	-10,4	7,4	(8,01)
	2	44,7	29,7	4,0	0,67	-5	28,7	27,1	-10,4	9,4	(10,87)
										Média	(10,82)
										$\sigma^2$	2,57
Ensaio C5	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te° (C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
A-3	1	42,4	30,4	2,5	0,65	-5	28,6	27,6	-7,7	6,7	(8,01)
	1	42,7	30,6	4,0	0,66	-5	28,6	27	-7,7	13,12	(7,38)
	1	43,0	30,3	4,8	0,66	-5	28,5	26,7	-7,7	15,26	(8,11)
	1	42,4	29,9	7,3	0,65	-5	28,4	25,7	-7,7	24,89	(7,43)
	2	42,4	29,6	4,1	0,65	-5	28,4	26,8	-7,7	9,4	(8,61)
	2	42,7	29,3	4,8	0,66	-5	29,6	26,5	-7,7	24,4	1,48
	2	43,0	29,6	4,8	0,66	-5	28,3	26,4	-7,7	12,4	(7,99)
	2	42,4	29,6	5,1	0,65	-5	28,3	26,3	-7,7	13,4	(7,86)
										Média	(6,74)
										$\sigma^2$	3,58
Ensaio C5	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te° (C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
A-2	1	40,7	30,4	5,8	0,64	-5	28,4	26,2	-7,3	19,54	(6,67)
	1	40,7	30,2	6,0	0,64	-5	27,7	25,4	-7,3	20,61	(6,03)
	1	40,9	29,9	5,8	0,65	-5	28,1	25,9	-7,3	19,54	(6,74)
	1	40,3	30,0	4,7	0,64	-5	28,3	26,4	-7,3	16,33	(6,19)
	2	40,7	30,5	3,7	0,64	-5	27,8	26,3	-7,3	8,4	(7,07)
	2	40,7	30,8	4,2	0,64	-5	28,2	26,5	-7,3	10,4	(6,70)
	2	40,9	29,8	7,2	0,65	-5	28,2	25,6	-7,3	19,4	(7,87)
										Média	(6,57)
										$\sigma^2$	0,61
Ensaio C5	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te° (C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
B-3	1	35,6	30,6	3,2	0,61	-5	28,4	27	-10	10,98	(6,07)
	1	35,7	29,7	2,3	0,61	-5	27,4	26,6	-10	4,56	(10,11)
	1	35,3	30,2	3,2	0,61	-5	27,7	26,4	-10	9,91	(6,88)
	1	35,4	30,8	3,1	0,61	-5	27,9	26,7	-10	8,84	(7,90)
	2	35,6	30,2	4,8	0,61	-5	28,3	26,3	-10	13,4	(6,97)
	2	35,7	29,5	5,0	0,61	-5	27,4	25,6	-10	11,4	(9,03)
	2	35,3	30,6	3,7	0,61	-5	27,7	26,3	-10	7,4	(8,70)
	2	35,4	30,0	4,3	0,61	-5	27,8	26,1	-10	10,4	(7,86)
										Média	(7,94)
										$\sigma^2$	1,31

Ensaio C5	Garrafa	Up (%b.u)	M água (g)	M produto (g)	Cp,d	Tp (°C)	Ti,a (°C)	Te(°C)	Ti,c (°C)	qc (cal)	Hp (Kg/Kcal)
B-2	1	39,4	29,6	4,6	0,64	-5	27,6	26,3	-8,5	9,91	(11,56)
	1	37,6	31,1	2,9	0,63	-5	27,6	25,6	-8,5	17,4	6,59
	1	39,0	30,9	3,3	0,63	-5	27,6	26,3	-8,5	9,91	(6,72)
	1	37,7	30,1	3,8	0,63	-5	27,6	26,1	-8,5	12,05	(6,61)
	2	39,4	30,7	2,9	0,64	-5	27,6	26,4	-8,5	5,4	(7,50)
	2	37,6	29,9	3,9	0,63	-5	27,7	26,2	-8,5	8,4	(8,03)
	2	39,0	29,9	4,0	0,63	-5	27,2	25,8	-8,5	7,4	(9,48)
	2	37,7	31,9	3,3	0,63	-5	27,7	26,4	-8,5	6,4	(7,28)
										Média	(6,32)
										$\sigma^2$	5,47