

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OBTENÇÃO DE CEBOLA SECA UTILIZANDO PRÉ-TRATAMENTO POR
DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA EM MISTURAS DE SOLUTOS**

FABIANE BINSFELD FERREIRA DOS SANTOS

Engenheira Química - FURG

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Catarina, para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química.**

Orientadora: Profa. Dra. Mara Gabriela Novy Quadri

FLORIANÓPOLIS

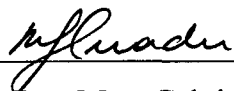
1998

OBTENÇÃO DE CEBOLA SECA UTILIZANDO PRÉ-TRATAMENTO POR
DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA EM MISTURAS DE SOLUTOS

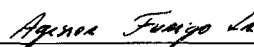
Fabiane Binsfeld Ferreira dos Santos

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química** da Universidade Federal de Santa Catarina, no curso de **Pós-Graduação em Engenharia Química**.

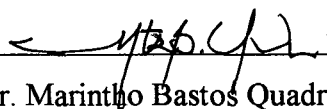
Banca Examinadora



Orientadora: Profa. Dra. Mara Gabriela Novy Quadri



Prof. Dr. Agenor Furigo Jr., UFSC



Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri, UFSC



Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch, UNICAMP

Florianópolis, 17 de abril de 1998

*“... Por que o tempo é uma invenção da morte:
não o conhece a vida – a verdadeira –
em que basta um minuto de poesia
para nos dar a eternidade inteira!”*

Mário Quintana

*ao meu pai,
"in memoriam" e,*

*a minha filha,
Alana.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu esposo José Eli, que sempre esteve ao meu lado nos momentos difíceis, por suas palavras de carinho e incentivo, meu especial agradecimento.

A minha mãe, Irma e a minha filha, Alana, pela compreensão e carinho, meu eterno agradecimento.

A professora Mara Gabriela Novy Quadri, pela orientação deste trabalho.

Aos colegas e amigos, especialmente a: Salete, Carlos, Rita, Marcinha, Denise, Jaime, Cinthia, Júlio, Edson, Eloísa, Ângela, Patrícia, Luizildo, Ernesto, Leda, Ricardo e ao sempre presente Edivilson, pelo bom humor e carinho demonstrados, que muito contribuíram para o cumprimento desta etapa.

Aos integrantes do Laboratório de Engenharia Bioquímica, da UFSC (especialmente, a Denise e a Rita), representado pela pessoa do prof. Jorge Ninow, por permitir a utilização das dependências deste laboratório, etapa indispensável para o cumprimento da parte experimental deste trabalho.

A todos aqueles, que de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

A CAPES, pelo apoio financeiro de abril de 1996 a março de 1998.

SUMARIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xvi
NOMENCLATURA	xviii
RESUMO	xxi
ABSTRACT	xxii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 MATÉRIA-PRIMA	6
2.2 MÉTODOS PARA SECAGEM DE CEBOLA	12
2.3 DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA	14
2.3.1 Variáveis do Processo	17
2.3.1.1 Propriedades do Tecido Natural	17
2.3.1.2 Variáveis de Operação.....	18
2.3.2 Secagem a Ar com Utilização de Pré-Tratamento Osmótico	20
2.4 MODELOS MATEMÁTICOS PARA A DESCRIÇÃO DA DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA	21
2.4.1 Modelos para um Único Sóluto	21
2.5.2 Modelo com Misturas	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28

3.1 INTRODUÇÃO	29
3.2 MATÉRIA PRIMA	29
3.3 SOLUÇÕES OSMÓTICAS	30
3.4 PROCEDIMENTO PARA DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA	30
3.5 PROCEDIMENTO PARA SECAGEM EM ESTUFA	30
3.6 ANÁLISES REALIZADAS	31
3.6.1 Teor de Umidade	31
3.6.2 Perda de Água e Ganho de Solutos	31
3.6.3 Determinação de Açúcar	32
3.6.4 Determinação de Sal	33
3.6.5 Determinação de Ácido Pirúvico	34
3.6.6 Determinação de Sólidos Solúveis	35
3.6.7 Determinação Eletrométrica do pH	35
3.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	35
3.7.1 Estudo Preliminar - Planejamento Experimental Completo	38
3.7.2 Planejamento Experimental para Determinação da Faixa Ótima	41
3.7.3 Análises Estatísticas	45
4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	46
4.1 INTRODUÇÃO	47
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA	48
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E OTIMIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS	53
4.3.1 Estudo Preliminar - Planejamento Experimental Completo	53
4.3.2 Determinação da Faixa Ótima – Planejamento Estrela	62
4.4 ESTUDOS COMPLEMENTARES	86
4.4.1 Avaliação do Tempo de Equilíbrio Osmótico	86
4.4.2 Efeito do Tratamento Osmótico sobre as Diferentes Regiões da Cebola	87

4.4.3 Efeito da Lavagem sobre o Tratamento Osmótico	89
4.5 EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO OSMÓTICO SOBRE CEBOLAS DESIDRATADAS ...	91
4.5.1 Cinética de Secagem em Estufa.....	91
4.5.2 Cinética de Ácido Pirúvico	92
4.6 AJUSTE DO MODELO MATEMÁTICO À DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA DE CEBOLA	94
4.6.1 Cinéticas de Desidratação Osmótica.....	94
4.6.2 Determinação dos Coeficientes de Taxa de Transferência de Massa.....	98
4.6.3 Determinação da Equação Empírica para Adequação do Modelo Matemático	102
4.6.4 Avaliação do Modelo Ajustado	103
5. CONCLUSÕES.....	106
6. SUGESTÕES	109
ANEXO A.....	112
ANEXO B.....	128
ANEXO C.....	134
ANEXO D.....	140
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	144

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Três espécies de cebola, <i>Allium cepa</i>	6
Figura 2.2 - Esquema dos fluxos de massa durante o processo de tratamento osmótico.....	15
Figura 2.3 - Aplicação tecnológica do processo de desidratação osmótica (Raoult-Wack <i>et al.</i> , 1992; Guilbert, <i>et al.</i> , 1995).....	16
Figura 3.1 - Curva de calibração e equação de ajuste da absorbância em função da concentração de ácido pirúvico	34
Figura 4.1 - Esquema das regiões da cebola	48
Figura 4.2 - Valores de pH em função da região da cebola, para 3 estágios de maturação.....	49
Figura 4.3 - Teor de umidade em função da região da cebola, para 3 estágios de maturação.....	49
Figura 4.4 - Sólidos solúveis em função do região da cebola, para 3 estágios de maturação.....	50
Figura 4.5 - Conteúdo percentual de sal em função da região da cebola, para 3 estágios de maturação.....	51
Figura 4.6 - Conteúdo percentual de glicose em função da região da cebola, para 3 estágios de maturação.....	51
Figura 4.7 - Conteúdo de ácido pirúvico em função da região da cebola, para 3 estágios de maturação.....	52
Figura 4.8 - Valores da umidade adimensional observados (+) em função dos valores previstos (-).....	61
Figura 4.9 - Valores de perda de água observados (+) em função dos valores previstos (-).....	61

Figura 4.10 - Valores de ganho de solutos observados (+) em função dos valores previstos (-).....	62
Figura 4.11 - Valores observados (+) em função dos valores previstos (-) para a umidade.....	69
Figura 4.12 - Valores observados (+) em função dos valores previstos (-) para a perda de água.....	70
Figura 4.13 - Valores observados (+) em função dos valores previstos (-) para o ganho de solutos.....	70
Figura 4.14 – Superfície de resposta da umidade em função da temperatura e da concentração de sal.....	71
Figura 4.15 – Superfície de resposta da umidade em função da temperatura e da concentração de açúcar.....	72
Figura 4.16 – Superfície de resposta da umidade em função da agitação e da temperatura.....	72
Figura 4.17 – Superfície de resposta da umidade em função da temperatura e do corte.....	73
Figura 4.18 – Superfície de resposta da umidade em função da concentração de açúcar e da concentração de sal.....	73
Figura 4.19 – Superfície de resposta da umidade em função da agitação e da concentração de sal.....	74
Figura 4.20 – Superfície de resposta da umidade em função da agitação e da concentração de açúcar.....	74
Figura 4.21 – Superfície de resposta da umidade em função da concentração de sal e do corte.....	75
Figura 4.22 – Superfície de resposta da umidade em função da concentração de açúcar e do corte.....	75
Figura 4.23 – Superfície de resposta da umidade em função da agitação e do corte.....	76
Figura 4.24 - Curvas de nível da umidade em função da concentração de sal e da temperatura.....	78
Figura 4.25 - Curvas de nível da perda de água em função da concentração de sal e da temperatura.....	78

Figura 4.26 - Curvas de nível da umidade em função da concentração de açúcar e da temperatura	79
Figura 4.27 - Curvas de nível da perda de água em função da concentração de açúcar e da temperatura	79
Figura 4.28 - Curvas de nível da umidade em função do corte e da temperatura.....	80
Figura 4.29 - Curvas de nível da perda de água em função do corte e da temperatura	80
Figura 4.30 - Curvas de nível da umidade em função agitação e da temperatura.....	81
Figura 4.31 - Curvas de nível da perda de água em função agitação e da temperatura.....	81
Figura 4.32 - Curvas de nível da umidade em função concentração de açúcar e da concentração de sal.....	82
Figura 4.33 - Curvas de nível da perda de água em função concentração de açúcar e da concentração de sal	82
Figura 4.34 - Curvas de nível da umidade em função da concentração de açúcar e da concentração de sal, para Temperatura = 40°C, Agitação = 118rpm e corte = 2,7mm	83
Figura 4.35 - Curvas de nível da perda de água em função da concentração de açúcar e da concentração de sal, para Temperatura = 40°C, Agitação = 118rpm e corte = 2,7mm	83
Figura 4.36 - Cinética de desidratação osmótica, na condição ótima (temperatura de 40°C; solução osmótica com 20% de sal e 60% de açúcar; 2,7mm de espessura de corte das fatias de cebola; agitação de 118rpm e tempo de processamento de 1,5h)	86
Figura 4.37 - Cinética da perda de água e do ganho de solutos no tratamento osmótico ...	87
Figura 4.38 - Cinéticas de umidade durante o tratamento osmótico no ponto ótimo, para diferentes regiões da cebola.....	88
Figura 4.39 - Cinética de perda de água e ganho de solutos durante o tratamento osmótico no ponto ótimo, para diferentes regiões da cebola.....	89
Figura 4.40 - Efeito da lavagem na cinética de umidade	90
Figura 4.41 - Efeito da lavagem na cinética de perda de água	90
Figura 4.42 - Efeito da lavagem na cinética de ganho de solutos.....	91

Figura 4.43 - Cinética de secagem em estufa (75°C) da cebola pré-tratada osmoticamente e sem tratamento prévio.....	92
Figura 4.44 - Cinética de ácido pirúvico, para amostras secas em estufa (75°C), com e sem tratamento osmótico	93
Figura 4.45 - Perda de umidade em função da raiz quadrada do tempo de contato, para temperatura de 30°C	98
Figura 4.46 - Perda de umidade em função da raiz quadrada do tempo de contato, para temperatura de 40°C	99
Figura 4.47 - Perda de umidade em função da raiz quadrada do tempo de contato, para temperatura de 50°C	99
Figura 4.48 - Molalidade equivalente em função da raiz quadrada do tempo de contato, para temperatura de 30°C.....	100
Figura 4.49 - Molalidade equivalente em função da raiz quadrada do tempo de contato, para temperatura de 40°C.....	100
Figura 4.50 - Molalidade equivalente em função da raiz quadrada do tempo de contato, para temperatura de 50°C.....	101
Figura 4.51 - Valores previstos e experimentais de perda de umidade na cebola em solução aquosa de 15% de NaCl e 55% de sacarose por peso, a uma temperatura de 40°C.....	104
Figura 4.52 - Valores previstos e experimentais de fração mássica de sal e açúcar na cebola em solução aquosa de 15% de NaCl e 55% de sacarose por peso, a uma temperatura de 40°C.....	105
Figura A.1 - Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função da proporção e da temperatura.....	113
Figura A.2 - Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função da concentração de sal e da temperatura.....	114
Figura A.3 - Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função da concentração de açúcar e da temperatura.....	115
Figura A.4 - Curvas de nível da umidade, perda de água e ganho de solutos em função do corte e da temperatura.....	116

Figura A.5 - Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função da agitação e da temperatura	117
Figura A.6 - Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função da concentração de sal e da proporção	118
Figura A.7 - Curvas de nível da perda de água em função da concentração de açúcar e da proporção.....	119
Figura A.8 - Curvas de nível da umidade, perda de água e ganho de solutos em função do corte e da proporção	120
Figura A.9 - Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função da agitação e da proporção e da agitação	121
Figura A.10 - Curvas de nível da umidade, perda de água e ganho de solutos em função da concentração e de açúcar da concentração de sal.....	122
Figura A.11 - Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função do corte e da concentração de sal.....	123
Figura A.12 - Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função da agitação e da concentração de sal	124
Figura A.13 - Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função do corte e da concentração de açúcar	125
Figura A.14 - Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função da agitação e da concentração de açúcar	126
Figura A.15 - Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função da agitação e do corte	127
Figura B.1 - Curvas de nível da resposta em ganho de solutos, em função da concentração de sal e da temperatura	129
Figura B.2 - Curvas de nível da resposta em ganho de solutos, em função da concentração de açúcar e da temperatura	129
Figura B.3 - Curvas de nível da resposta em ganho de solutos, em função da agitação e da temperatura	130
Figura B.4 - Curvas de nível da resposta em ganho de solutos, em função corte e da temperatura	130

Figura B.5 - Curvas de nível da resposta em ganho de solutos, em função da concentração de açúcar e da concentração de sal	131
Figura B.6 - Curvas de nível da resposta em ganho de solutos, em função da agitação e da concentração de sal	131
Figura B.7 - Curvas de nível da resposta em ganho de solutos, em função do corte e da concentração de sal.....	132
Figura B.8 - Curvas de nível da resposta em ganho de solutos, em função da agitação e da concentração de açúcar	132
Figura B.9 - Curvas de nível da resposta em ganho de solutos, em função do corte e da concentração de açúcar	133
Figura B.10 - Curvas de nível da resposta em ganho de solutos, em função do corte e da concentração de açúcar	133
Figura C.1 - Superfície de resposta da perda de água em função da temperatura e da concentração de sal.....	135
Figura C.2 - Superfície de resposta da perda de água em função da temperatura e da concentração de açúcar.....	135
Figura C.3 - Superfície de resposta da perda de água em função da agitação e da temperatura	136
Figura C.4 - Superfície de resposta da perda de água em função da temperatura e do corte.....	136
Figura C.5 - Superfície de resposta da perda de água em função da concentração de açúcar e da concentração de sal	137
Figura C.6 - Superfície de resposta da perda de água em função da agitação e da concentração de sal.....	137
Figura C.7 - Superfície de resposta da perda de água em função da agitação e da concentração de açúcar.....	138
Figura C.8 - Superfície de resposta da perda de água em função da concentração de sal e do corte	138
Figura C.9 - Superfície de resposta da perda de água em função da concentração de açúcar e do corte	139

- Figura C.10** - Superfície de resposta da perda de água em função da agitação e do corte..... 139
- Figura D.1** - Linearidade da molalidade equivalente e da perda de umidade em função da raiz quadrada do tempo, para a temperatura de 30°C, nas concentrações de banho estudadas 141
- Figura D.2** - Linearidade da molalidade equivalente e da perda de umidade em função da raiz quadrada do tempo, para a temperatura de 40°C, nas concentrações de banho estudadas 142
- Figura D.3** - Linearidade da molalidade equivalente e da perda de umidade em função da raiz quadrada do tempo, para a temperatura de 50°C, nas concentrações de banho estudadas 143

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Códigos dos níveis das variáveis independentes.....	38
Tabela 3.2 - Ensaios utilizados no planejamento fatorial completo, para 1,5h de tratamento osmótico	39
Tabela 3.3 - Códigos dos níveis das variáveis independentes para o planejamento em estrela.....	42
Tabela 3.4 - Ensaios utilizados no planejamento fatorial completo + estrela, para 1,5h de tratamento osmótico	43
Tabela 4.1 - Resultados do planejamento fatorial 2^6 para estudar a variação de umidade, perda de água e ganho de solutos da cebola submetida a pré-tratamento osmótico, por 1,5 horas.....	54
Tabela 4.2 - Análises dos efeitos das variáveis independentes sobre a resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos.....	56
Tabela 4.3 - Coeficientes de regressão (codificados) para o modelo linear	58
Tabela 4.4 - Análise de variância mostrando a significância estatística sobre a umidade.....	59
Tabela 4.5 - Análise de variância mostrando a significância estatística sobre a perda de água.....	60
Tabela 4.6 - Análise de variância mostrando a significância estatística sobre o ganho de solutos	60
Tabela 4.7 - Resultados do planejamento experimental fatorial 2^5 + estrela para estudar a variação de umidade, perda de água e ganho de solutos, para um tempo de tratamento de 1,5h e proporção produto/solução de 1/10.....	63
Tabela 4.8 - Análises dos efeitos das variáveis independentes sobre a resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos.....	64
Tabela 4.9 - Coeficientes de regressão (codificados) para o modelo quadrático.....	66

Tabela 4.10 - Análise de variância mostrando a significância estatística sobre a umidade.....	67
Tabela 4.11 - Análise de variância mostrando a significância estatística sobre a perda de água.....	68
Tabela 4.12 - Análise de variância mostrando a significância estatística sobre o ganho de solutos	68
Tabela 4.13 - Resultados obtidos para o ponto ótimo (observados e previstos).....	85
Tabela 4.14 - Dados de transferência de massa para desidratação osmótica de cebola cortada em fatias de 2,7mm, em soluções de sacarose-NaCl-água a 30°C, com agitação de 118rpm	95
Tabela 4.15 - Dados de transferência de massa para desidratação osmótica de cebola cortada em fatias de 2,7mm, em soluções de sacarose-NaCl-água a 40°C, com agitação de 118rpm	96
Tabela 4.16 - Dados de transferência de massa para desidratação osmótica de cebola cortada em fatias de 2,7mm, em soluções de sacarose-NaCl-água a 50°C, com agitação de 118rpm	97
Tabela 4.17 - Parâmetros da taxa para desidratação osmótica de fatias de cebola em solução aquosa de sacarose e cloreto de sódio	101

NOMENCLATURA

[a]	concentração de açúcar (%)
A	agitação (rpm)
b_0	coeficiente do modelo de regressão codificado, relativo ao do termo independente
b_i	coeficiente do modelo de regressão, relativo aos efeitos principais (x_i) (codificado)
b_{ii}	coeficiente do modelo de regressão codificado, relativos aos efeitos quadráticos (x_i^2)
b_{ij}	coeficiente do modelo de regressão codificado, relativo aos efeitos de interação ($x_i \times x_j$)
c	corte (mm)
C	molalidade equivalente (kg mole /kg de H ₂ O)
c_i	concentração do componente i (mol/cm ³)
D_i	difusividade do componente i (cm ² /min)
F	teste de significância estatística
GS	ganho de solutos (g/g _{ssi})
k_s	parâmetro de taxa de transferência de massa de soluto (umidade/min ^{1/2})
k_w	parâmetro de taxa de transferência de massa de água (molalidade/min ^{1/2})
m	número de níveis distintos (sem as réplicas)
m_θ	massa da amostra no tempo θ (g)
m_θ/m_0	razão mássica (kg/kg)
m_0	massa da amostra no tempo zero (g)
m_1	massa de sal na amostra após o tratamento osmótico (g)
M_1	peso molecular de cloreto do sódio (g/gmol)
m_2	massa de açúcar na amostra após o tratamento osmótico (g)
M_2	peso molecular da sacarose (g/gmol)
m_i	massa inicial da amostra (g)
m_{ito}	massa inicial da amostra antes do tratamento osmótico (g)

MQ_{ep}	média quadrática do erro puro
MQ_{faj}	média quadrática da falta de ajuste
MQ_r	média quadrática dos resíduos
MQ_R	média quadrática da regressão
m_s	massa de sólidos secos iniciais (g)
m_{sto}	massa sólidos secos após o tratamento osmótico (g)
m_{to}	massa da amostra após o tratamento osmótico (g)
n	número total de observações (ensaios)
p	número de parâmetros do modelo
PA	perda de água (g/g _{ssi})
[P]	proporção produto:solução osmótica (p/v)
[s]	concentração de sal (%)
S_1	incorporação de cloreto de sódio (kg/kg)
S_2	incorporação de sacarose (kg/kg)
SQ_{ep}	soma quadrática do erro puro
SQ_{faj}	a soma quadrática da falta de ajuste
SQ_R	soma quadrática da regressão
SQ_r	soma quadrática do resíduo
SQ_T	soma quadrática total
T	temperatura (°C)
w_1	fração mássica de cloreto de sódio no produto tratado osmoticamente (kg/kg)
w_{1B}	fração mássica de cloreto de sódio no banho (kg/kg)
w_2	fração mássica de sacarose no produto tratada osmoticamente (kg/kg)
w_{2B}	fração mássica de sacarose no banho (kg/kg)
w_3	fração mássica de sólidos totais no produto tratado osmoticamente (kg/kg)
$w_{3(0)}$	fração mássica de sólidos totais iniciais no produto no tempo zero (kg/kg)
w_4	fração mássica de água no produto tratado osmoticamente (kg/kg)
$w_{4(0)}$	fração mássica de água no produto no tempo zero (kg/kg)
x	distância na direção da difusão (cm)
X	teor de umidade em base úmida (g/g)
X/X_0	umidade adimensional

X_0	umidade inicial do produto (sem tratamento osmótico) (g/g)
x_i	variáveis independentes ou fatores
Y	perda de umidade expressa como fração da umidade original no material (fração da umidade original em base mássica)
y_k	variáveis dependentes ou respostas
δ	nível de significância
v	graus de liberdade
Θ	tempo (h)

RESUMO

Planejamentos experimentais e análises de superfícies de resposta foram desenvolvidos para avaliar os efeitos da temperatura, da concentração e composição da solução osmótica, da proporção produto/solução, da espessura de corte do produto e da agitação sobre o processo de desidratação osmótica de cebola. A otimização do processo foi realizada considerando-se uma redução mínima de 40% na umidade do produto. A condição ótima de operação obtida foi a de 40°C de temperatura, 20% de concentração de sal (NaCl), 60% de concentração de açúcar (sacarose), 2,7mm para a espessura de corte das fatias de cebola e de 118rpm de agitação. A variável proporção produto/solução osmótica acima de 1/10, não mostrou efeito significativo na faixa estudada neste trabalho. Foi também observada uma influência da variação da matéria prima sobre o processo.

Para a verificação dos resultados obtidos no planejamento experimental, realizaram-se experimentos na condição ótima de processamento que apresentaram $0,42 \pm 0,12$ de umidade, $8,18 \pm 1,49 \text{g/g}_{\text{ssi}}$ para perda de água e $1,14 \pm 0,06 \text{g/g}_{\text{ssi}}$ para o ganho de solutos. Os modelos previram umidade de 0,36, perda de água de $9,09 \text{g/g}_{\text{ssi}}$ e ganho de solutos de $2,51 \text{g/g}_{\text{ssi}}$. Os resultados obtidos experimentalmente encontram-se dentro do intervalo de confiança previsto pelo modelo.

A qualidade da cebola pré-tratada osmoticamente e posteriormente seca em estufa foi avaliada através do teor de ácido pirúvico. O pré-tratamento diminui a perda da pungência durante a secagem a ar, apresentando um teor de $4,95 \mu\text{moles/g}$ de ácido pirúvico ao final do processo global. Este valor é superior ao encontrado em cebolas desidratadas comerciais ($1,04 \mu\text{moles/g}$ de ácido pirúvico).

O modelo matemático proposto por Biswal e Bozorgmehr (1992) foi adaptado para o presente caso, com a finalidade de prever a perda de umidade e o ganho de solutos na desidratação osmótica de cebola, com misturas compostas por cloreto de sódio e sacarose. O modelo apresentou melhores resultados para a incorporação de solutos.

ABSTRACT

Experimental design and response surface analysis were developed to evaluate the influence of temperature, concentration and composition of the osmotic solution, product/solution ratio, cut thickness of the product and agitation on the onion osmotic dehydration process. A process optimization was accomplished based on a minimum reduction of 40% in product moisture. The optimum condition operation obtained was 40°C for temperature, 20% for salt concentration (NaCl), 60% for sugar concentration (sucrose), 2,7mm for thickness of the onion slices, and 118rpm for agitation. Product/osmotic solution ratio higher than 10 didn't show significant effect in the process. The influence in variation of the raw material was also evaluated.

In the condition obtained by experimental design, the assay they took place experiments presented the values of $0,42\pm 0,12$ for the moisture, $8,18\pm 1,49\text{g/gssi}$ for water loss and $1,14\pm 0,06\text{g/gssi}$ for the gain solute. The models predicted moisture of 0,36, water loss of $9,09\text{g/gssi}$ and gain solute of $2,51\text{g/gssi}$. The experimental results obtained are in the confidence intervals of models.

The quality of dried onion slices pretreated osmotically under the best condition was evaluated through their pyruvic acid contents. The pretreatment decreases pungency loss during air drying, presenting a content of $4,95\mu\text{moles/g}$ of pyruvic acid at the end of the global process. Commercial dehydrated onions showed lower pyruvic acid content ($1,04\mu\text{moles/g}$).

The mathematical model proposed by Biswal and Bozorgmehr (1992) was adapted for the present study to predict the moisture loss and the solute gain in the osmotic dehydration with mixtures composed by sodium chloride and sucrose. The model presented good agreement with the solute incorporation data.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A desidratação de alimentos é uma técnica antiga, sendo ainda hoje um dos processos mais utilizados em agropecuária, por permitir a estocagem por períodos de tempo prolongados, facilitar o transporte e reduzir o espaço de armazenamento. Desta forma, podem ser evitadas as perdas por produção excessiva na época da safra, suprindo o mercado no período de escassez.

Nos últimos anos, tem sido observado um aumento do interesse sobre a desidratação osmótica, que é citada como uma importante técnica utilizada para concentração de frutas e vegetais. Esta técnica, baseia-se na imersão do alimento sólido (inteiro ou em pedaços), em solução aquosa de elevada concentração de sólidos solúveis, principalmente açúcares ou sais.

Devido ao gradiente de pressão osmótica imposto entre a estrutura vegetal e a solução hipertônica, gera-se um mecanismo de transferência de massa. O processo de desidratação osmótica pode ser descrito principalmente por dois grandes fluxos simultâneos de massa em contra-corrente: um fluxo de água que sai da estrutura vegetal para a solução e um fluxo de solutos que migram da solução através do tecido vegetal. A estrutura vegetal possui uma membrana celular semi-permeável que permite a passagem de moléculas de solvente através da membrana, mas também permite, em menor grau, a passagem de moléculas de soluto (Raoult-Wack *et al.*, 1991a; Torreggiani, 1993; Karathanos e Kostaropoulos, 1995).

O processo desidratação osmótica em si, não é considerado um processo de preservação de alimentos, exceto no caso da cristalização, sendo geralmente utilizada como um pré-tratamento. Seus efeitos estão relacionados principalmente à melhora das propriedades organolépticas, nutricionais e funcionais do produto, minimizando a perda de sabor e aroma, bem como alterações de cor e textura. O soluto introduzido pode também melhorar a reidratação, tendo um efeito protetor sobre a estrutura natural do tecido. Deste modo, quando o produto é submetido a operações posteriores como secagem, congelamento ou ainda liofilização, a desidratação osmótica limita o colapso e a dilaceração do tecido vegetal.

Devido ao grande número de variáveis envolvidas no processo de desidratação osmótica de cebola, juntamente com as variáveis intrínsecas do produto (umidade,

composição, estágio de maturação), foi desenvolvido um planejamento experimental fatorial para uma investigação preliminar. Um segundo planejamento experimental foi desenvolvido, visando, através de análises de superfícies de resposta, a obtenção de uma faixa ótima de operação para o processo de desidratação osmótica de cebola.

O planejamento fatorial consiste na utilização de um conjunto de técnicas, para o estudo empírico das relações entre uma ou mais respostas medidas analiticamente e um número de variáveis passíveis de influir sobre esta resposta. Utilizando um número menor de experimentos, comparado com as metodologias convencionais, avalia-se uma faixa ampla a custos e tempos reduzidos. Pode-se desta forma esclarecer questões diversas como a influência das variáveis de entrada sobre a resposta em uma região de interesse, quais os conjuntos de variáveis de entrada resultarão em um produto dentro das especificações desejadas. Pode-se ainda saber como a superfície de resposta se comporta na região próxima a este valor (Box *et al.*, 1978; Kallil, 1997).

O tratamento osmótico apresentado neste trabalho, utiliza uma solução de osmose empregando a mistura de dois solutos, cloreto de sódio e sacarose. Considerando a transferência massa que ocorre durante o processo de desidratação osmótica (perda de água e ganho de solutos) foi utilizado o modelo matemático adaptado ao proposto por Biswal e Bozorgmehr (1992) para determinação dos coeficientes de transferência de massa.

Deste modo, este trabalho tem como objetivos:

- caracterizar a matéria prima (cebola) utilizada para o processo de desidratação, avaliando a heterogeneidade da composição e a variabilidade devido ao estágio de maturação, para desta forma conhecer os efeitos das variáveis próprias da matéria prima, sobre o processo;
- analisar a influência das variáveis do processo de desidratação osmótica, através de planejamento experimental e análise de superfície de resposta, visando a obtenção de uma faixa ótima de processamento, minimizando a umidade e o ganho de solutos, e maximizando a perda de água do produto;

- avaliar a qualidade do produto obtido após o pré-tratamento osmótico e a secagem a ar, comparando-o com um produto sem tratamento prévio e um outro comercial;
- adaptar o modelo desenvolvido por Biswal e Bozorgmehr (1992) para a determinação de coeficientes de transferência de massa na desidratação osmótica de fatias de cebola, em soluções com mistura de solutos (cloreto de sódio e sacarose).

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATÉRIA-PRIMA

A cebola (*Allium Cepa L*), que se encontra entre as mais antigas hortaliças cultivadas e mencionada por escritores clássicos, apresenta aproximadamente 280 variedades sendo caracterizada por seu aroma específico. Existem diversas espécies que diferem na aparência, no sabor e nas substâncias ativas (Longman De Bussy, 1975; Freitas *et al.* 1988; Boeing, 1995).

O caule da cebola é tipo bulbo, que é subterrâneo, composto de um eixo cônico (ou disco) envolvido por folhas escamiformes, cobrindo-se completamente umas às outras e acumulando reservas nutritivas. Desta forma, há um engrossamento da parte basal das folhas, que é consequência mais do aumento de volume das células, do que um aumento em números (Figura 2.1).

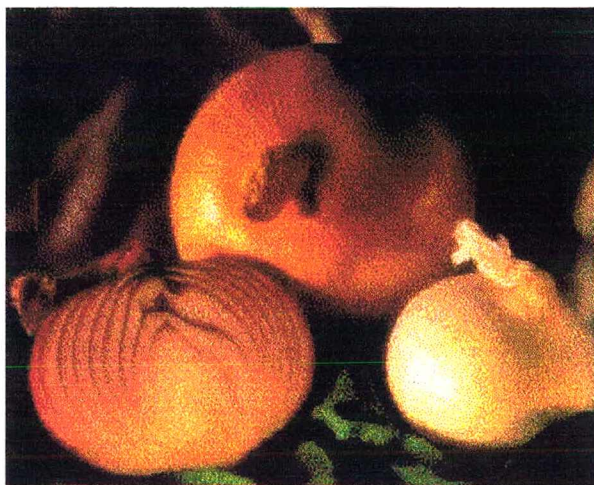


Figura 2.1 – Três espécies de cebola, *Allium cepa*

Originária da Ásia, foi introduzida no Brasil pelos primeiros colonizadores (Longman e De Bussy, 1975). Inicialmente cultivada nos estados sulinos, o seu cultivo estende-se hoje desde o nordeste até o extremo sul do país (Coelho, 1994).

Essa planta exige temperaturas baixas durante a fase inicial de crescimento, e dias longos e altas temperaturas para a formação dos bulbos. Existem inúmeras variedades de cebola cultivadas no Brasil provenientes de sementes tanto nacionais quanto importadas. As variedades de cebola mais cultivadas em Santa Catarina são a Crioula e as *cultivares* do grupo Baia, Pera Norte, Norte 14 e Jubileu (Boeing, 1995).

Ao ser separada da “planta mãe”, os tecidos estão privados do recebimento normal de água, minerais e, em alguns casos, de moléculas orgânicas simples (açúcares, hormônios), que normalmente chegam de outras partes da planta. Com a possível exceção de uma breve atividade fotossintética das folhas verdes, a síntese dos produtos orgânicos, a partir do dióxido de carbono e água, cessa no momento de sua colheita. Sem dúvida, a maioria dos tecidos são capazes de transformar muitos dos constituintes presentes. Estes processos fisiológicos podem beneficiar ou prejudicar a qualidade comestível de determinado vegetal. Apesar do desenvolvimento científico nas últimas décadas, pouco se conhece ainda sobre o controle dos desvios metabólicos que se produz nos tecidos das plantas. A classe e intensidade da atividade fisiológica dos tecidos arrancados da “planta mãe” determinam o tempo de conservação para a armazenagem (Fennema, 1985).

A produção de cebola a nível mundial é relativamente estável. Os países maiores produtores de cebola são a China, a Índia e os Estados Unidos. O Brasil encontra-se entre os dez maiores produtores mundiais (Instituto de Planejamento e Economia Agrícola de Santa Catarina, 1995), tendo produzido 940.537 toneladas de cebola em 1995.

A nível nacional logo após o estado de São Paulo, Santa Catarina ocupa o segundo lugar na produção de cebola, sendo responsável por 27% da produção brasileira. Em Santa Catarina, o município de Ituporanga é responsável por 32,5% da produção estadual de cebola, num total de 258.238 toneladas produzidas no estado, em 1995 (Sistema IBGE de Recuperação Automática, 1997).

A principal característica da produção desta hortaliça no país é a defasagem entre oferta e procura do bulbo nas diferentes épocas do ano. A cebola é facilmente deteriorável e as oscilações de preço e perdas decorrentes da falta de condições de armazenamento e

distribuição nos períodos de safra tem-se repetido, afetando diretamente os agricultores (Minane *et al.*, 1980; Coelho, 1994). Para normalizar a oferta e o abastecimento de cebola, em consequência do desequilíbrio que caracteriza essa produção, seriam necessários investimentos para melhorar as condições de armazenamento dos bulbos e aplicar processamentos que prolonguem sua vida útil.

Nas condições do país, em que o clima nas diversas regiões permite suprir o mercado com cebola fresca durante praticamente o ano todo, o problema de conservação não tem despertado a atenção que realmente o assunto merece. Sendo um produto de alta perecibilidade as cebolas apresentam um sério problema de conservação pós-colheita nos depósitos, relacionado fundamentalmente com as condições de armazenamento (Werner e Seben, 1983; Coelho, 1994). É importante lembrar que, os bulbos de cebola colhidos e armazenados são estruturas vivas que continuam seus processos fisiológicos após terem sido colhidos. Esses processos não podem ser interrompidos, mas podem ser desacelerados de tal forma que possa haver tempo suficiente para que o produto seja transportado, armazenado e comercializado sem sofrer grandes perdas. A potencialidade da cebola para o armazenamento é essencialmente variável, sendo comandadas geneticamente e influenciada pelo ambiente externo (Werner e Seben, 1983; Fennema, 1985). Um parâmetro importante é o período de dormência do vegetal, que deve ser mantido, e que depende da taxa de respiração dos bulbos. A quebra deste período se traduz no brotamento, que normalmente dura cerca de um mês. Se os bulbos forem mantidos em condições adequadas de luz, temperatura e umidade relativa, este período se prolonga, obtendo-se um tempo maior de (Werner e Seben, 1983; Coelho, 1994).

É necessário que sejam investidos recursos para a obtenção de condições adequadas de armazenagem da cebola. Isto pode ser feito através da utilização de processos simples como o uso de ventilação natural ou forçada, associados a sistemas de refrigeração (Werner e Seben, 1983). Ou, pode-se ainda investir na desidratação deste produto, diminuindo alguns problemas relacionados com o tipo e tamanho de local para armazenamento.

Uma prática comum para aumentar a vida útil das cebolas durante a estocagem é realizar, logo após a colheita, uma cura ao sol durante dois ou três dias visando uma diminuição no teor de umidade como também torná-las mais resistentes à penetração de

microorganismos. Este processo de cura também pode ser feito artificialmente com circulação forçada de ar, à temperatura máxima entre 39 e 41°C (Cruess, 1973; Minami *et al.*, 1980).

A radiação ionizante é um tratamento bastante efetivo para inibir o brotamento, retardar o crescimento microbiano e a deterioração no produto processado sem alterar o sabor e a pungência. Apesar de ser um método bem desenvolvido em outros países é proibido pela legislação brasileira (Coelho, 1994).

O processamento de cebolas é outra forma de preservar suas características. A industrialização compreende uma gama de produtos tais como: cebolas congeladas, picles, cebolas desidratadas em pó ou em flocos, enlatadas, liofilizadas, sem falar na produção de essências (Coelho, 1994; Minami *et al.*, 1980).

Estudos realizados com diferentes variedades de cebola mostraram que os valores de umidade, pH, pungência e açúcares, permanecem relativamente estáveis por até 47 dias se as condições de armazenamento citadas anteriormente forem cumpridas (Minami *et al.*, 1980). As condições de armazenamento para cebolas desidratadas exigem condições semelhantes às das cebolas *in natura*, necessitando de um ambiente suficientemente ventilado (Minami *et al.* 1980; Werner e Seben, 1983). É necessário, que o produto desidratado seja devidamente embalado, mantido em local à prova de luz para evitar perdas de vitaminas e alterações na textura e sabor, sendo tratado com cuidado durante o manuseio pois devido à fragilidade do produto, a quebra ocorre facilmente (Cruess, 1973).

Com relação à desidratação, o teor de sólidos totais determina o rendimento, ou seja, a relação entre a quantidade de matéria-prima adquirida e a quantidade de produto obtido. O teor de sólidos totais está relacionado com a maturidade, com a variedade, podendo ser perdidos durante o armazenamento e pré-processamento, caso seja prolongado. O baixo teor de sólidos indica um baixo rendimento industrial e um custo maior de secagem, devido à maior quantidade de água no produto. Os variedades da região sul do Brasil possuem de 10 a 12% de sólidos totais. Os *cultivares* do Nordeste de 8 a 10%, chegando a 20% em regiões mineiras (Minami *et al.* 1980; Oliveira e Lima, 1979).

A tecnologia para obtenção de um produto desidratado de boa qualidade deve estar baseada na preservação deste complexo sistema de formação de sabor e aroma da cebola (Coelho, 1994).

A cebola é uma planta de composição química bastante complexa apresentando um grande número de compostos orgânicos e de sais inorgânicos. Contém em média 90% de água e os 10% restantes são constituídos por proteínas, açúcares, ácidos orgânicos, sílica e sais minerais como cálcio, fósforo, ferro e potássio.

O papel da cebola na alimentação é basicamente o de servir como condimento devido às suas propriedades sensoriais, decorrentes dos compostos químicos presentes.

Considerando a composição da cebola em aminoácidos, ou mesmo seu teor protéico, nota-se que a cebola não é boa fonte nutritiva, pois é deficiente em aminoácidos essenciais. Os níveis de cálcio e ferro são inferiores às exigências diárias. O consumo diário de cebola é pequeno e a quantidade ingerida apenas como condimento limita sua ação nutricional (Minami *et al.* 1980). A cebola apresenta de 25 a 100 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ de vitamina B₁; de 28 a 62 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ de vitamina B₂; 26 mg/100 g de vitamina E e 10 mg/100g de vitamina C (Amos *et al.*, 1962). Ainda assim, a cebola possui propriedades terapêuticas tais como a atividade antibiótica, a ação hipoglicêmica e a ação protetora da arteriosclerose.

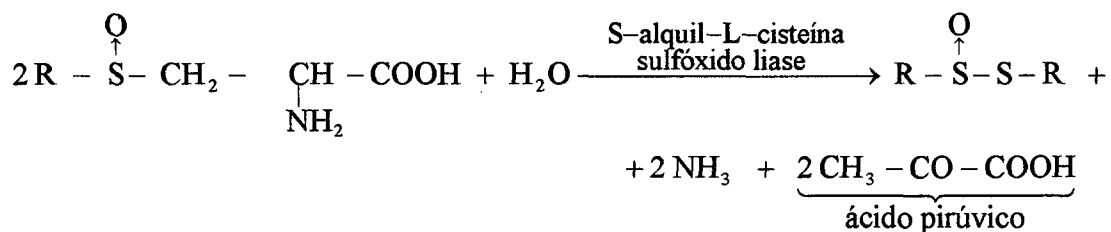
Dentre os constituintes que compõem a cebola, os açúcares redutores tem sua importância por participarem das reações de escurecimento não enzimático. A composição química e as características sensoriais (aroma, sabor e cor), que são responsáveis pelo valor econômico da cebola, dependem mais do *cultivar* do que do solo e das condições de cultivo (Minami *et al.* 1980).

A industrialização da cebola resultando na obtenção de diferentes produtos, é uma das opções para amenizar os problemas de conservação da cebola *in natura* durante o armazenamento e os excedentes das safras, facilitando o manuseio e o transporte.

A pungência da cebola é de fundamental importância no processamento da cebola, estando ligada, diretamente, ao teor de sólidos totais.

A pungência característica é definida como a combinação de sabor e aroma. Os bulbos intactos não possuem a propriedade de irritação da mucosa do nariz e da boca e poder lacrimogêneo, que somente aparece após a ruptura dos tecidos. Sendo a cebola utilizada basicamente como agente aromatizante de outros alimentos, a pungência deve ser conhecida para cada variedade que se destine ao processamento. Esta característica costuma ser determinada através do conteúdo de ácido pirúvico, resultado de uma reação enzimática. A reação da alinase com sulfóxido de L-cisteína S (1-propenil), principal precursor do *flavour* das cebolas, produz além do ácido pirúvico, o ácido sulfênico e a amônia (Minami *et al.* 1980).

A alinase, ou S-alkil-L-cisteína sulfóxido liase, atua sobre os sulfóxidos de L-cisteína S-substituídos, tendo como um dos resultados da reação enzimática, o ácido pirúvico como é mostrado a seguir (Belitz e Grosch, 1985; Richardson, 1976 *citado por* Alves da Silva, 1982):



De acordo com sua pungência, as cebolas podem ser classificadas como fracas (2 a 4 µmoles de ácido pirúvico/g de cebola fresca), intermediárias (8 a 10 µmoles de ácido pirúvico/g de cebola fresca) e fortes (15 a 20 µmoles de ácido pirúvico/g de cebola fresca) (Minami *et al.* 1980; Schwimmer e Weston 1961).

Quanto à coloração e ao formato dos bulbos afirma-se que as cebolas brancas são preferidas por apresentarem melhor aparência e por não serem amargas em razão da ausência do pigmento amarelo (quercetina). Os bulbos de forma esférica ou ligeiramente alongados, permitem fácil manipulação, quando comparados aos de forma achatada, que apresentam

maiores perdas durante a eliminação dos topos e raízes (Stringheta e Buso, 1982 *citado por* Coelho, 1994).

2.2 MÉTODOS PARA SECAGEM DE CEBOLA

A desidratação tem como objetivo a obtenção de um produto com atividade de água suficientemente baixa para evitar o desenvolvimento de microorganismos e retardar consideravelmente as reações químicas. Devido à elevada atividade de água, com conteúdos de umidade acima de 80%, as frutas e os vegetais são alimentos perecíveis. A magnitude das trocas físicas, químicas e bioquímicas dos tecidos depende, principalmente, do sistema de desidratação utilizado e da natureza do produto, de modo que, determinado fruto tratado por secagem ao sol, secagem à vácuo, desidratação osmótica ou liofilização, pode apresentar grandes diferenças em suas propriedades químicas e físicas (Holdsworth, 1971; Minami *et al.* 1980; Fennema, 1985; Jayaraman e Das Gupta, 1992).

No Brasil a indústria de cebola desidratada está em pleno desenvolvimento. Verifica-se que as indústrias de sopas instantâneas mantêm o domínio sobre esta tecnologia, sendo que grande parte da cebola desidratada é também utilizada na fabricação de molhos, maioneses, temperos combinados, embutidos de carne e alimentos desidratados para mistura (Minami *et al.* 1980; Coelho, 1994).

A desidratação de alimentos com circulação forçada de ar sob condições controladas apresenta inúmeras vantagens. Cruess (1973) cita que a desidratação concentra o sabor dos alimentos bem como seu valor nutritivo, facilita o transporte, manipulação e preparo. Para o pequeno agricultor, a desidratação ainda permite o aproveitamento de toda a produção, ajuda a comercializar produtos fora de época, facilita a estocagem de excedentes e aproveita toda a mão-de-obra familiar.

A secagem com equipamentos à base de energia solar é uma alternativa que, conforme as condições ambientais e época do ano, pode minimizar os gastos com energia além de aproveitar excedentes de safra (Minami *et al.*, 1980; Coelho, 1994).

A qualidade do produto liofilizado é elevada, quando comparada ao produto desidratado a quente. A liofilização permite que o alimento seja desidratado, sem que haja reações típicas de deterioração ou perda de qualidade por ação de enzimas que alteram a cor, aroma ou o próprio valor nutritivo. O produto continua com boa porosidade e a reidratação é fácil. A cebola liofilizada possui boa qualidade, que aliada ao alto rendimento do processo propicia um longo período de armazenamento, sem exigir condições especiais. O maior problema da liofilização é o custo elevado, quando comparado com outros métodos, pois o equipamento utilizado necessita manter baixas temperatura e pressão. Este processo é utilizado, principalmente quando a qualidade final obtida, compensa o investimento (Holdsworth, 1971; Minami *et al.*, 1980; Jayaraman e Des Gupta, 1992).

A desidratação convencional, é realizada em secadores com circulação forçada de ar quente, na forma de silos ou túneis. A matéria prima é previamente descascada e cortada em geometria e tamanho convenientes, sendo geralmente colocada em bandejas, para facilitar a passagem de ar. O fluxo de ar pode ser contra-corrente, em paralelo, em transversal, ou a combinação dos dois primeiros fluxos (duplo estágio), ou mesmo dos três fluxos (múltiplo estágio) (Holdsworth, 1971; Minami *et al.* 1980; Jayaraman e Des Gupta, 1992).

Para desidratação de cebola, o secador mais utilizado é o de bandejas sobrepostas com circulação do ar através do leito. O tempo da operação de secagem é dependente das dimensões das fatias do produto, da umidade final desejada, da velocidade, temperatura e umidade do ar, da umidade inicial da cebola e da altura do material disposto nas bandejas (Holdsworth, 1971; Jayaraman e Des Gupta, 1992; Coelho, 1994).

Mazza e Le Meguer (1980) fizeram algumas considerações práticas e teóricas sobre a desidratação de cebola. Eles estudaram a secagem com ar de cebolas em fatias, a diferentes condições de temperatura e velocidade de escoamento. Curvas de velocidade de secagem foram construídas e utilizadas para o cálculo da umidade crítica, da constante de desidratação, da difusividade efetiva de umidade através das fatias de cebola e da energia de ativação para a difusão. Os autores determinaram ainda, taxas de reidratação a 25 e 40°C, verificando que estas taxas são independentes das condições de secagem. Fatias de cebola de 1,5mm de espessura foram desidratadas em três temperaturas, 40°C, 50°C e 65°C, por um período de sete

horas. A temperatura de 65°C, mostrou-se mais adequada por apresentando uma cinética de secagem mais rápida.

Elustondo *et al.* (1996) desenvolveram um modelo para a taxa de desidratação de cebola em função da espessura de corte, visando a obtenção do tamanho adequado de produto a ser desidratado. Três espessuras foram testadas: 5, 10 e 15mm. Para espessura de 5mm, obteve-se os melhores valores para taxa de desidratação, para uma temperatura de 55°C, por um período de 6 horas, onde a cebola desidratada atingiu 4% de umidade.

Trabalhando com secadores a vácuo, é possível diminuir a temperatura de secagem e, conseqüentemente, obter um produto de melhor qualidade com relação à retenção do sabor e aroma.

Produções em larga escala requerem um secador do tipo transportador de correia em múltiplos estágios, caracterizado pela redução gradual da temperatura à medida que o produto se desloca através do secador (Holdsworth, 1971). Durante a secagem, o material deve ser revolvido sistematicamente para facilitar e uniformizar a operação, como também para evitar perdas que podem alcançar 10% em peso do material processado, decorrentes da aderência nas superfícies das bandejas ou correias.

Em escala industrial, a cebola inteira sofre pré-secagem com circulação forçada de ar aquecido em torno de 35°C. A secagem é feita a 65°C, com fluxo de ar contínuo, até umidade final em cerca de 4% (Cruess, 1973; Minami *et al.*, 1980)

2.3 DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA

Nos últimos anos têm sido desenvolvidos trabalhos utilizando diferentes formas de pré-processamento, visando a obtenção de um produto de melhor qualidade. Para frutas e vegetais, a desidratação osmótica é uma técnica importante de concentração. Ela baseia-se fundamentalmente na colocação alimentos sólidos, inteiros ou cortados em pedaços, em solução aquosa de elevada concentração de sólidos solúveis, tais como açúcar ou sal. Devido

ao gradiente de pressão osmótica imposto entre a estrutura vegetal e a solução hipertônica, gera-se um mecanismo de transferência de massa envolvendo:

- um importante fluxo de saída de água, do produto para a solução;
- uma transferência de soluto da solução para o produto. É este fluxo que permite introduzir princípios ativos desejáveis ao produto final, ou características nutricionais interessantes ao produto, melhorando sua qualidade sensorial;
- uma saída de solutos do produto (açúcares, ácidos orgânicos, minerais, vitaminas, etc.), que é quantitativamente desprezível quando comparado ao primeiro e ao segundo fluxos de massa.

Estes fluxos de massa são representados na Figura (2.2) (Raoult-Wack, 1994; Torreggiani, 1993; Lenart e Flinck, 1984 Guilbert *et al.*, 1995; Lenart, 1996).

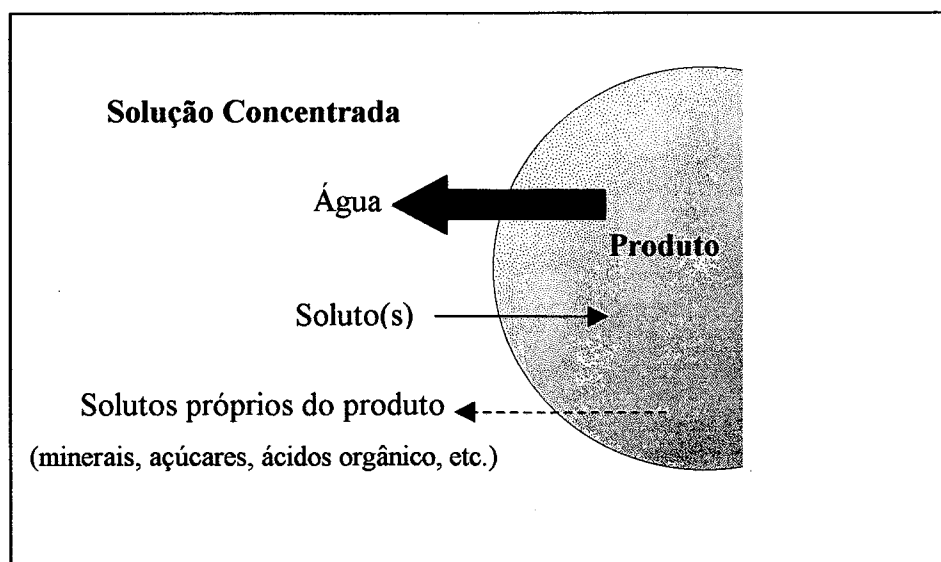


Figura 2.2 – Esquema dos fluxos de massa durante o processo de tratamento osmótico

Este processo requer, portanto, a retirada de água e formulação simultânea do produto, o que pode ser ou não interessante ao processo. Dependendo do caso, têm-se como meta a diminuição da incorporação de soluto e as transformações do produto são função da solução usada para osmose. O produto final obtido depende do tipo de tratamento utilizado posteriormente. A Figura (2.3), mostra um fluxograma de aplicação do processo osmótico na obtenção de diferentes produtos.

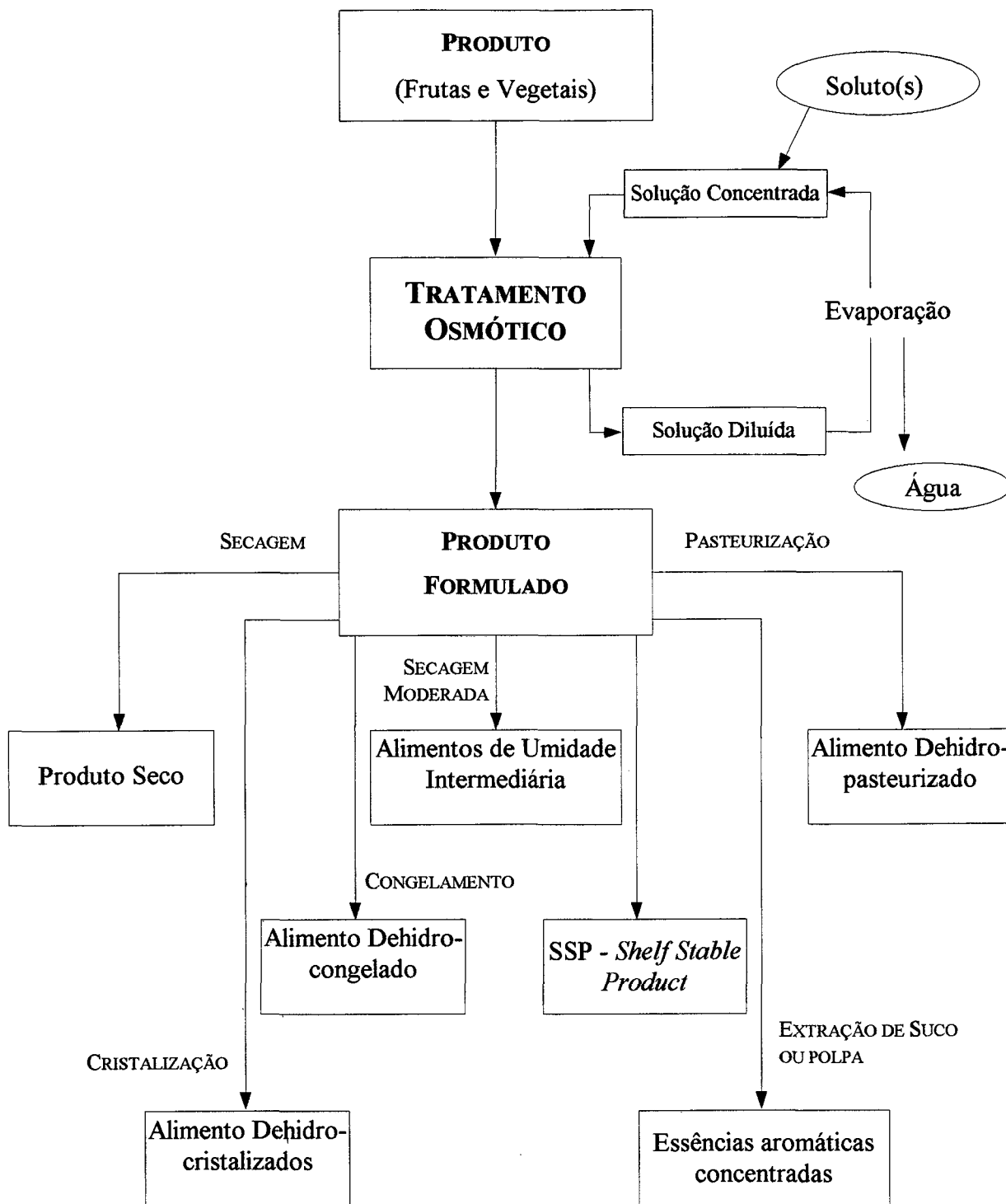


Figura 2.3 – Aplicação tecnológica do processo de desidratação osmótica (Raoult-Wack *et al.*, 1992; Guilbert, *et al.*, 1995)

2.3.1 Variáveis do Processo

Consideram-se como variáveis do processo a natureza e a estrutura dos tecidos vegetais e as variáveis de operação de desidratação osmótica. Como variáveis de operação 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 proporção de produto na solução, a geometria do produto e principalmente a natureza do produto a ser tratado (Raoult-Wack *et al.*, 1992).

Embora numerosos estudos tenham sido devotados à influência das principais variáveis do processo na cinética de transferência de massa, o problema ainda está em deixar claro regras gerais, visto que o comportamento de diferentes vegetais, para um determinado processamento, é função da espécie, variedade, grau de maturação, etc. (Raoult-Wack *et al.*, 1992; Torreggiani, 1993; Guilbert *et al.*, 1995; Torreggiani, 1995).

2.3.1.1 Propriedades do Tecido Natural

Nas condições osmóticas, as propriedades do tecido natural parecem ser o fator chave na cinética de transferência de massa. De um modo geral, pode-se dizer que tudo que é prejudicial à integridade do vegetal (em particular para as membranas), como por exemplo, amadurecimento excessivo, calor utilizado para o branqueamento, processamento químico ou enzimático, ou o congelamento, influenciam o ganho de soluto e a perda de água.

Islam e Flink (1982) tratando batatas osmoticamente, realizaram um teste com branqueamento da amostra, antes do tratamento com solução contendo 20% de sal. Eles verificaram o efeito negativo do branqueamento sobre a perda de água e um aumento de ganho de soluto. Segundo os autores, isto indica a perda da integridade da membrana, devido ao calor utilizado no processo de branqueamento.

Raoult-Wack *et al.* (1992) mostraram o efeito do pré-tratamento químico de sulfitação em nabos. Os nabos sulfitados, perderam menos água e ganharam mais solutos, do que os nabos frescos. Os autores afirmam que a perda de água é maior que o ganho de solutos durante o tratamento osmótico, pois a perda de água ocorre em todo produto, enquanto o soluto permanece localizado.

A porosidade do vegetal tem sido descrita como um importante fator durante o processo de desidratação osmótica (Shi e Maupoey, 1993; Vagenas e Karathanos, 1993; Karathanos e Kostaropoulos, 1995). O elevado valor da porosidade em várias frutas, melhora o processo de desidratação osmótica, pois as propriedades de transporte são dependentes das propriedades do tecido, especialmente dos espaços intercelulares.

2.3.1.2 Variáveis de Operação

Além da influência da estrutura sólida, a transferência de massa depende das variáveis de operação, tais como área de superfície específica do produto a ser tratado, temperatura, tempo de duração do processo, concentração e composição da solução (natureza e peso molecular do soluto, presença de íons), tipo da fase de contato (fases sólido-líquido), pressão, razão da solução/produto e agitação da solução (Raoult-Wack *et al.*, 1992; Torreggiani, 1993; Argáiz *et al.*, 1994; Raoult-Wack, 1994)

A composição da solução concentrada é um fator chave na desidratação osmótica. Sacarose e cloreto de sódio têm sido os mais usados. Os solutos podem ser empregados visando a retirada de água ou a formulação direta do produto, através da impregnação de solutos específicos. Estas relações são geralmente conflitantes. Por exemplo, a impregnação é realçada pelo baixo peso molecular dos solutos, enquanto que a retirada de água é realçada pelo aumento do peso molecular dos solutos. O uso de misturas contendo dois ou mais solutos podem gerar algumas vantagens, porém a predição dos efeitos de mistura é complicada, devido às interações dos mesmos solutos. A sacarose tem sido utilizada em misturas combinadas com sal. Efeitos sinérgicos entre o açúcar e o sal foram observados, havendo uma maior

penetração de sal quando este se apresenta sozinho, do que estando combinado com açúcar (Jayaraman *et al.*, 1990; Raoult-Wack *et al.*, 1992; Torreggiani, 1993).

Um aumento na diferença de concentração entre o produto e a solução tem um efeito favorável à perda de água, porém para o ganho de sólidos o mesmo não pode ser afirmado (Islam e Flink, 1982; Marcotte e Le Maguer, 1991, Raoult-Wack *et al.*, 1992; Raoult-Wack, 1994; Karathanos *et al.*, 1995; Lazarides *et al.*, 1995a; Lazarides *et al.*, 1995b; Torreggiani, 1993).

A taxa de transferência de massa aumenta com o aumento da temperatura, porém, acima de 45°C, reações de escurecimento enzimático e deterioração do sabor podem ser observados. Temperaturas elevadas, acima de 60°C, modificam as características do tecido vegetal, favorecendo o ganho de soluto. Tratamentos utilizando elevadas temperaturas e curto tempo (HTST), nas faixas de 80-85°C por 1-3 min, combinam o efeito osmótico com inativação enzimática por branqueamento (Lereci *et al.*, 1985).

A melhor temperatura de processamento, depende do alimento. Um exemplo é a desidratação osmótica de vagens, onde a temperatura de 40°C já é considerada alta, sendo os melhores resultados obtidos a 20°C (Biswal *et al.*, 1991).

A aceleração da perda de água sem modificação no ganho de açúcar, quando a temperatura é aumentada, foi observada por Raoult-Wack *et al.* (1992), Torreggiani *et al.* (1993) e Lazarides *et al.* (1997).

A agitação tem grande influência sobre o aumento da perda de água e sobre a diminuição do ganho de soluto, principalmente para soluções concentradas. O efeito desfavorável sobre a perda de água, em sistemas sem agitação foi interpretada pela existência de uma camada limite diluída ao redor da partícula. A agitação garante que a solução concentrada seja renovada ao redor da partícula e, por essa razão, uma diferença de concentração favorável para a transferência de massa é recriada (Raoult-Wack *et al.*, 1989 citado por Raoult-Wack *et al.*, 1992; Raoult-Wack *et al.*, 1991b).

2.3.2 Secagem a Ar com Utilização de Pré-Tratamento Osmótico

O tratamento de alimentos, especialmente frutas e vegetais, por meio de desidratação osmótica, precedendo a secagem a ar, tem recebido certa atenção (Islam e Flink, 1982; Kim e Toledo, 1987; Marcotte e Le Maguer, 1991; Hough *et al.*, 1993; Karatanos e Kostaropoulos, 1995). A pré-concentração osmótica tem sido usada, não somente para diminuir o tempo de secagem a ar, mas porque seus efeitos estão relacionados principalmente ao melhoramento das propriedades organolépticas, nutricionais e funcionais do produto. Ela minimiza a perda de sabor e aroma, bem como a mudança de cor e textura, quando comparado com a secagem a ar (sem pré-tratamento), limitando os danos causados pelo calor. O soluto introduzido pode também melhorar a reidratação, tendo um efeito protetor sobre a estrutura natural do tecido. (Lereci *et al.*, 1985; Beristain *et al.*, 1990; Karatanos e Kostaropoulos, 1995)

Diferentes vegetais têm sido submetidos a este processo. Islam e Flink (1982), desidrataram batatas osmoticamente. Este processo de desidratação osmótica foi conduzido por períodos de 4 a 18 horas em leito estático, com solução/produto a uma razão de 5:1. Após o período de tratamento, as amostras foram lavadas com água, para retirada do excesso de solução, depois secas com papel absorvente. Foram realizados testes preliminares com diferentes concentrações de solução osmótica. Para o estudo relativo ao processo de secagem com ar, utilizando o tratamento osmótico como um pré-processo, foram utilizadas as concentrações de 60% de sacarose e 45% de sacarose/15% de sal. As fatias de batata de 7mm, foram secas com ar (2,5 m/s) a uma temperatura de 52-68°C. As amostras tratadas com 45% de sacarose – 15% de sal necessitaram de menor tempo de secagem (60 min), enquanto que para as amostras tratadas com 60% de açúcar necessitaram de 195 min para atingir uma atividade de água de 0,7. As amostras sem tratamento osmótico necessitaram de 325 min, para chegar ao mesmo referencial de secagem.

Cilindros de maçã (5cm de comprimento e 1 cm de diâmetro), foram tratados osmoticamente por Karatanos e Kostaropoulos (1995), por um período de 12 horas, sem agitação. As soluções para osmose utilizadas, foram de sacarose em três concentrações, 15%, 30% e 45%. As amostras tratadas foram secas em secador a ar, a 55°C e a velocidade do ar foi

de 2 m/s. A difusividade efetiva de água nas amostras tratadas durante a secagem a ar foi estimada pela aplicação da 2ª Lei de Fick, e a solução analítica foi determinada considerando-se um cilindro infinito. O tempo de imersão é uma variável importante a ser considerada. Para tempos longos (12 horas), observa-se um aumento da difusividade da água das amostras secas, enquanto que para curtos tempos de imersão (1 hora), a difusividade diminui.

Jayaraman *et al.* (1990) utilizaram o pré-tratamento osmótico em couve-flor, com solução osmótica de 3% de sal e 6% de açúcar, por 12-16 horas a 4°C. Em seguida ao tratamento osmótico, a couve-flor foi seca por 2 horas em um secador a ar a 70-80°C e velocidade do ar de 1,25m/s. Após este tempo, a temperatura foi alterada para 60-70°C, até que o produto atingisse 5% de umidade. O tratamento aumentou a vida de prateleira do produto de 3 para 12 meses à temperatura ambiente, resultando em um produto de boa aparência (cor e textura) e boa reidratação.

Lewick *et al.* (1998) estudaram os efeitos dos pré-tratamentos sobre a cinética de desidratação de cebolas. Fatias de cebola de 3mm de espessura passaram por um tratamento osmótico prévio, em solução osmótica com 61,5% de açúcar, a 60°C por 1 hora. A secagem a ar foi realizada a 60°C e velocidade do ar de 2m/s por aproximadamente 6 horas. O produto final obtido apresentou 5% de umidade, perdendo 2,03 g de água/ g_{ssi} e ganhando 0,72 g de sacarose/ g_{ssi}.

2.4 MODELOS MATEMÁTICOS PARA A DESCRIÇÃO DA DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA

2.4.1 Modelos para um Único Solute

Diversos são os modelos matemáticos utilizados para a desidratação osmótica, porém a maioria deles considera a presença de um único soluto na solução osmótica.

Marcotte *et al.* (1991) e Marcotte e Le Maguer. (1992) fizeram rigorosas análises de transferência de massa em tecido celular interno de batatas desidratadas osmoticamente. O modelo usado simula a transferência de água e sacarose.

Drusas *et al.* (1988) estudaram a difusividade do cloreto de sódio em azeitonas verdes, utilizando a solução da equação de difusão em estado estacionário para cilindros, apresentado por Crank (1975). Lazarides *et al.* (1995a), determinaram difusividade aparente (água e soluto) para a desidratação osmótica de batata com sólidos de xarope de milho (38 DE), utilizando a 2ª Lei de Fick.

A utilização da equação da difusão de Fick em estado não estacionário para a transferência de massa na desidratação osmótica de banana cortada em forma cilíndrica foi apresentada por Rastogi *et al.* (1997). O coeficiente de difusão efetivo foi empiricamente correlacionado com a concentração e a temperatura pela equação de Arrhenius. Mauro e Menegalli (1995), também utilizaram a equação de Fick aplicada a placas planas, curtos períodos de tempo e um meio osmótico infinito, na desidratação osmótica de bananas cortadas em fatias.

A cinética de desidratação osmótica de cebola, em soluções salinas, foi estudada por Baroni e Hubinger (1996). A determinação da difusividade aparente foi realizada através da solução analítica para geometria de placa plana da equação da difusão. Os autores observaram que quanto maiores a concentração e a temperatura, maiores a perda de umidade e a entrada de sal, para um mesmo tempo. Biswal *et al.* (1991), observaram resultados semelhantes para cortes de vagem submetidos à desidratação osmótica em soluções salinas.

Raoult-Wack *et al.* (1991a) estudaram experimentalmente as principais variáveis do processo sobre a transferência de massa em gel. Deste modo foi possível eliminar variações inerentes à natureza do tecido e sua história, contando com um sistema de estrutura simples, ou seja, sem estrutura celular. Comparando o modelo gel e gêneros alimentícios o procedimento pode promover um entendimento adicional sobre o fenômeno de transferência de massa. Em modelos gel-ágar, análises do mecanismo básico responsável pela transferência

de massa têm conduzido à suposição da existência de uma camada concentrada de sacarose na periferia da superfície (Raoult-Wack *et al.*, 1991a; Raoult-Wack *et al.*, 1991b).

‡ Um modelo matemático para simulação dos fluxos de água e soluto em estrutura celular complexa de tecidos de plantas submetidas à desidratação osmótica, foi proposto por Toupin *et al.* (1989) e Toupin e Le Maguer, (1989).

* Uma investigação a respeito da transferência de massa multicomponente, foi estudada por Yao e Le Maguer (1996; 1997a; 1997b). Os autores desenvolveram um modelo conceitual, que inclui basicamente duas camadas que representam o volume intracelular e extracelular, e uma membrana semi-permeável, que separa as duas camadas. O modelo matemático obtido, leva em consideração a difusão, o fluxo volumétrico, o fluxo através da membrana e o encolhimento, e é baseado em parâmetros físicos e não incorpora constantes empíricas.

* Cinéticas de perda de água e ganho de soluto, dependem primeiramente das propriedades do tecido vegetal e do grau com que este tecido foi afetado por pré-tratamentos químicos ou de calor. Elas também dependem das variáveis de operação, tais como área de superfície específica do alimento a ser tratado, temperatura, tempo de duração, concentração e composição da solução (peso molecular do soluto e presença de íons), e tipo da fase de contato (fases sólido/líquido) (Raoult-Wack *et al.*, 1992).

2.4.2 Modelo com Misturas

Biswal e Bozorgmehr (1992) desenvolveram um modelo de desidratação osmótica de anéis de maçã, cujas soluções hipertônicas eram compostas por dois solutos: sacarose e cloreto de sódio. Neste modelo, eles consideravam que:

1. não ocorre perda de sólidos solúveis do produto durante o processo de desidratação osmótica;

2. o processo de desidratação osmótica pode ser caracterizado pela razão da perda de umidade e incorporação de solutos no material;
3. a concentração de sólidos na solução osmótica é constante;
4. a resistência externa é desprezível e portanto a resistência interna do material controla a difusão de água e transporte de soluto;
5. o transporte individual das diferentes espécies é unidirecional e independente;
6. a difusividade das i espécies é constante. Assim, a difusão em estado não estacionário pode ser expressa pela equação da 2ª lei de Fick:

$$\frac{\delta c_i}{\delta \Theta} = D_i \frac{\delta^2 c_i}{\delta x^2} \quad (2.1)$$

onde:

c_i = concentração difusiva do componente i ;

D_i = difusividade de i (assumida constante);

Θ = tempo;

x = distância na direção da difusão.

Uma solução para a Equação (2.1), utilizada por diferentes autores (Biswal *et al.*, 1991; Azuara *et al.*, 1992a; Azuara *et al.*, 1992b; Le Maguer e Yao, 1995), para placas planas, considerando curtos períodos de tempo e uma concentração de meio constante, é dada pela concentração adimensional função da raiz quadrada do tempo de contato (Equações 2.4 e 2.5)

Neste modelo, Biswal e Bozorgmehr (1992) definiram duas variáveis dependentes para a concentração:

a) perda de umidade, expressa como fração da umidade original no material, Y , e dada por:

$$Y = 1 - \left(\frac{m_\theta}{m_0} \right) \left(\frac{w_4}{w_{4(0)}} \right) \quad (2.2)$$

b) incorporação de NaCl e sacarose combinadas, expressa como uma “molalidade equivalente”, C , dada por:

$$C = \frac{10^3}{w_4} \left(\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2} \right) \quad (2.3)$$

sendo:

m_0 = massa do produto no tempo zero;

m_θ = massa do produto no tempo θ ;

w_1, w_2 e w_4 = fração mássica de sal, sacarose, sólidos totais e água, respectivamente, nos anéis de maçã;

M_1 e M_2 = os pesos moleculares de NaCl e sacarose, respectivamente;

10^3 = fator de conversão para obter C em kg mole/ kg de água.

Tomando a solução aproximada da lei de Fick e aplicando às novas definições de concentração, Y e C :

$$Y = k_w \Theta^{1/2} \quad (2.4)$$

$$C = k_s \Theta^{1/2} \quad (2.5)$$

onde os parâmetros k_w e k_s , são funções da concentração dos solutos na solução osmótica e da temperatura de contato:

$$k_w = f(w_{1B}, w_{2B}, T) \quad (2.6)$$

$$k_s = f(w_{1B}, w_{2B}, T) \quad (2.7)$$

w_{1B} e w_{2B} são respectivamente as frações mássicas de NaCl e sacarose, no banho, T é a temperatura de contato ($^{\circ}\text{C}$). Se a concentração do banho foi mantida constante (os autores mantiveram esta concentração a 50% de sólidos totais, em peso), pode-se considerar que:

$$w_{1B} + w_{2B} = 0,5 \quad (2.8)$$

e, as Equações (2.6) e (2.7) podem ser reescritas como:

$$k_w = f(w_{1B} \text{ ou } w_{2B}, T) \quad (2.9)$$

$$k_s = f(w_{1B} \text{ ou } w_{2B}, T) \quad (2.10)$$

Para a resolução de um sistema com quatro variáveis, ou seja a razão mássica (m_θ/m_0), e três das quatro frações mássicas de sal (w_1), açúcar (w_2), sólidos totais (w_3) e água (w_4), é necessário, a especificação de mais duas equações adicionais. Uma equação pode ser obtida através do balanço de massa, para sólidos totais originalmente presentes no material, uma vez que não há perda de solutos próprios do produto, durante o tratamento:

$$m_\theta = m_\theta(w_1 + w_2 + w_4) + m_0 \cdot w_{3(0)} \quad (2.11)$$

$w_{3(0)}$, é a fração mássica de sólidos totais iniciais do produto, dado por:

$$w_{3(0)} = 1 - w_{4(0)} \quad (2.12)$$

sendo $w_{4(0)}$, o valor conhecido de fração mássica de água inicial no produto. Substituindo a Equação (2.12) na Equação (2.11), obtém-se:

$$1 - \frac{(1 - w_{4(0)})}{m_\theta/m_0} = w_1 + w_2 + w_4 \quad (2.13)$$

Não tendo sido encontrada outra relação na análise teórica, Biswal e Bozorgmehr (1992) observaram a possibilidade de desenvolverem uma relação empírica entre $m_\theta w_1$ e $m_\theta w_2$, como uma função da temperatura e composição do banho. A Equação (2.14) foi desenvolvida através de regressão multilinear.

$$w_1 = (7,99 - 0,070 T + 1,106 w_2) w_{1B} w_2 \quad (R = 0,96) \quad (2.14)$$

O sistema composto pelas quatro Equações, (2.2), (2.3), (2.13) e (2.14), pode então ser solucionado. A verificação da validade experimental do modelo matemático foi feita utilizando uma situação específica de concentração e temperatura do banho, com composição da matéria prima conhecida. Desta forma pode-se prever a perda de umidade e o ganho de solutos do produto tratado através da quantificação de m_6/m_0 , e pelo menos três das seguintes frações mássicas: sal (w_1), açúcar (w_2), sólidos totais (w_3) e água (w_4).

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo descreve, em uma primeira etapa, os materiais e equipamentos empregados, o processamento e os métodos de análise utilizados para avaliação das diferentes variáveis envolvidas neste trabalho.

Em uma segunda etapa, apresenta-se o planejamento experimental desenvolvido visando a obtenção das condições ótimas para o pré-processamento de desidratação osmótica.

3.2 MATÉRIA PRIMA

A cebola (*Allium cepa L.*) foi adquirida no comércio local, observando-se como critério de escolha de bulbos o estágio de maturação, tamanho e aparência, sendo estocada à temperatura ambiente por um curto período de tempo (2 a 3 dias).

A casca, raízes e caule da cebola foram retiradas manualmente. A cebola foi cortada em fatias, transversalmente ao eixo longitudinal, com o auxílio de um descascador de legumes doméstico (para espessura de 2,7mm) e manualmente, com uma lâmina afiada, para as demais espessuras. Esta espessura foi controlada por medidas realizadas com um paquímetro. As amostras foram submetida ao tratamento de desidratação osmótica em condições variadas de processamento, tanto para realização do planejamento experimental, conforme descrito nas Tabelas (3.2) e (3.4), como para determinação do coeficiente de transferência de massa. Após análise do planejamento experimental, a cebola foi processada na condição considerada ótima em relação à umidade e a perda de água.

3.3 SOLUÇÕES OSMÓTICAS

As soluções utilizadas para desidratação osmótica, foram preparadas com água destilada e com os solutos sacarose e cloreto de sódio (açúcar e sal de cozinha), em concentrações expressas em peso de soluto por volume de solução. As soluções mais concentradas foram submetidas à agitação manual, até completa dissolução do soluto, sendo preparadas em quantidades suficientes para a utilização por no máximo dois dias.

3.4 PROCEDIMENTO PARA DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA

Cerca de 10g de amostra de cebola cortada em fatias de diferentes espessuras foram colocadas em béquers longos de 500ml contendo a solução hipertônica, em proporções de produto:solução osmótica, pré-estabelecidas. O sistema assim constituído foi vedado com filme de polietileno para evitar a evaporação da solução e colocada em banho agitado termostaticado tipo *Shaker*, marca Ética (modelo 405, série 97), sob agitação ou não. Após o período de tempo pré-determinado, as amostras foram escorridas em uma peneira por 5 segundos, lavadas em um recipiente contendo água destilada por 10 segundos, sendo então secas com papel absorvente para retirada da água de lavagem. Procedeu-se então às análises necessárias.

3.5 PROCEDIMENTO PARA SECAGEM EM ESTUFA

A secagem em estufa das amostra de cebola pré-tratadas osmoticamente, foi realizada em estufa FANEM, modelo 320-SE, com circulação mecânica de ar.

Para elaboração da cinética de secagem, amostras pesadas em duplicatas foram colocadas na estufa à temperatura de 75°C. Em intervalos regulares de tempo as amostras foram retidas, colocadas em dessecador contendo sílica gel até que atingissem a temperatura ambiente, sendo então pesadas. Após este procedimento, as amostras retornavam à estufa.

Estas cinéticas foram utilizadas para a obtenção da curva de secagem e avaliação da perda de ácido pirúvico.

3.6 ANÁLISES REALIZADAS

3.6.1 Teor de Umidade

A umidade das diferentes amostras de cebola foi medida por método gravimétrico, através da secagem em estufa FANEM, modelo 320-SE, com circulação mecânica de ar, a 75°C por 48 horas ou até peso constante, e calculada, em base úmida, de acordo com a Equação (3.1).

$$X = \frac{m_i - m_s}{m_i} \quad (3.1)$$

onde X é o teor de umidade em base úmida (g/g);

m_i é a massa inicial da amostra (g);

m_s é a massa de sólidos secos (g).

3.6.2 Perda de Água e Ganho de Solutos

Para análise da perda de água (PA) e ganho de solutos (GS), efetuou-se a pesagem antes e após o tratamento osmótico, considerando-se as etapas de lavagem e secagem com papel absorvente como parte deste tratamento. Estas variáveis foram avaliadas de acordo com as expressões a seguir:

$$PA = \frac{m_{sto} - m_s + m_i - m_{to}}{m_s} \quad (3.2)$$

$$GS = \frac{m_{sto} - m_s}{m_s} \quad (3.3)$$

onde,

m_i é a massa inicial da amostra antes do tratamento osmótico (g);

m_s é a massa de sólidos secos antes do tratamento osmótico (g);

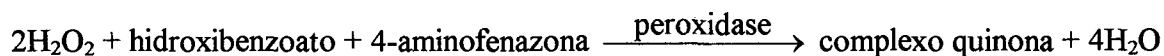
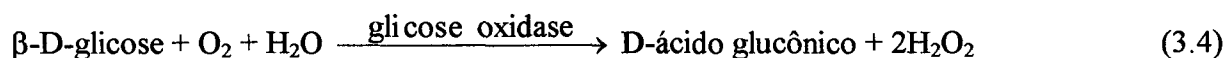
m_{sto} é a massa sólidos secos após o tratamento osmótico (g);

m_{to} é a massa da amostra após o tratamento osmótico (g).

3.6.3 Determinação de Açúcar

A determinação de açúcar na cebola *in natura* foi realizada utilizando-se o kit Enz Color, um teste enzimático colorimétrico, código BD 110-S (5 × 250 ml), da Bio Diagnóstica Indústria Química Clínica Ltda.

O teste enzimático para a determinação de glicose utiliza duas enzimas, a glicose oxidase e a peroxidase para oxidação da β -D-glicose em complexo quinona, segundo as equações:



A uma amostra de cebola, em torno de 20g, foi adicionado 100 ml de água destilada e promovida homogeneização, através de um triturador doméstico tipo “Mixer” (marca Arno), por 5 a 10 minutos. A amostra homogeneizada foi agitada por 3 horas a temperatura ambiente, filtrada e o volume completado a 250ml, sendo então analisada, utilizando-se o teste enzimático. A análise foi realizada em duplicata para a amostra de cebola e em triplicata para o homogeneizado. Em um tubo de ensaio, foram adicionados 2ml de reagente glicose Enz Color e 20 μ l de amostra. Após suave homogeneização, o teste foi incubado por 10 minutos a 37°C. O

mesmo procedimento foi realizado para um padrão de glicose, de concentração igual a 100mg/dl. A leitura da absorbância foi feita em espectrofotômetro (marca CELM, modelo E-225D série 1597), a comprimento de onda de 500nm. O reagente incubado é utilizado como branco.

Após a desidratação osmótica e supondo que nenhum sólido presente originalmente na cebola foi lixiviado, o teor de sacarose nas amostras de cebola foi calculado através de balanço de massa:

$$m_2 = m_{sto} - m_1 - m_s \quad (3.5)$$

onde,

m_1 é a massa de sal na amostra após o tratamento osmótico (g);

m_2 é a massa de açúcar na amostra após o tratamento osmótico (g);

3.6.4 Determinação de Sal

A determinação do conteúdo de cloreto na cebola *in natura*, e após o tratamento osmótico, foi realizada utilizando-se o método de titulação de Mohr Modificado.

Pesou-se cerca de 10g de amostra e adicionou-se 100ml de água destilada. A amostra, em duplicata, foi homogeneizada e agitada por 30 minutos e transferida para um balão volumétrico onde, após o volume ter sido completado a 250ml, foi filtrada com algodão. Do filtrado foram retiradas alíquotas de 50ml no caso da cebola *in natura* e de 10ml para a cebola tratada osmoticamente que, em um erlenmeyer de 250ml, teve seu pH ajustado a 6,5 – 10,5 com NaOH (0,1N). Procedeu-se então a titulação com $AgNO_3$, em concentração de 0,01N para cebola *in natura* e 0,1N para cebola tratada, utilizando 0,5ml de cromato de potássio 5%, como indicador. A titulação foi realizada em duplicata.

3.6.5 Determinação de Ácido Pirúvico

Esta análise, que permite a avaliação do grau de pungência das amostras de cebola, foi feita pelo método colorimétrico, que quantifica a atividade da enzima. Para a determinação do teor de ácido pirúvico utilizou-se o método A, descrito em Schwimmer e Weston (1961), que determina a quantidade total de 2,4-dinitrofenilhidrazina que reage com grupos carbonilas.

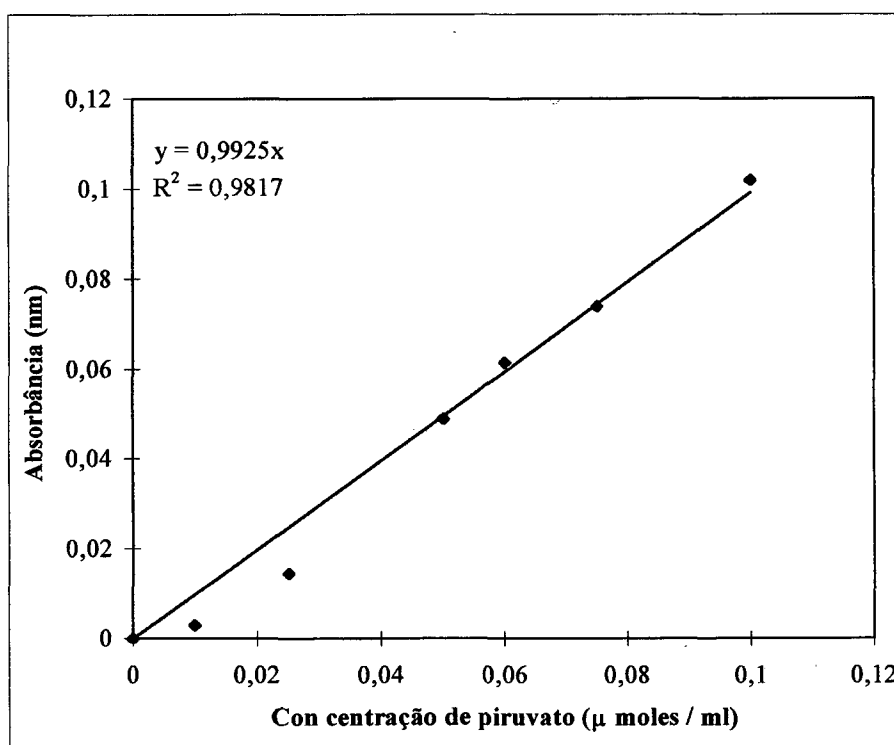


Figura 3.1 – Curva de calibração e equação de ajuste, da absorbância em função da concentração de ácido pirúvico

As amostras em duplicata, foram preparadas tomando-se partes iguais de cebola e água destilada (peso/volume), sendo então homogeneizadas por 5 a 10 minutos, permanecendo em repouso por 15 minutos. Para 5 gramas de homogeneizado, foram adicionados 5ml de ácido tricloroacético 10%, esta mistura foi deixada em repouso por 1 hora, sendo posteriormente filtrada e o volume completado a 200ml. Para 1ml de filtrado, foi adicionado 1ml de 2,4-dinitrofenilhidrazina 0,0125% (peso/volume) em HCl 2N e 1ml de água destilada. Após 10 minutos em banho termostatizado a 37°C, adiciona-se 5ml de NaOH 0,6N e determina-se a

absorbância em espectrofotômetro (marca CELM, modelo E-225D, série 1597), em comprimento de onda 420nm. Para obtenção do valor zero de absorbância, utiliza-se o mesmo procedimento anterior, excetuando a amostra. A curva de calibração foi obtida através da leitura de absorbância com comprimento de onda de 420nm de soluções piruvato de sódio a diferentes concentrações, como mostra a Figura (3.1). O ajuste da curva obtida para a absorbância em função da concentração de piruvato de sódio é dada por:

$$y = 0,9925x \quad (3.6)$$

3.6.6 Determinação de Sólidos Solúveis

A determinação de sólidos solúveis (°Brix), foi feita utilizando-se método refratométrico, através de medida direta do °Brix em refratômetro BAUSCH & LOMB. Para que a leitura fosse efetuada, amostras de cebola foram pressionadas, para obtenção de seu extrato. O resultado obtido é relativo a média de triplicatas.

3.6.7 Determinação Eletrométrica do pH

Cerca de 10g de amostra, foram trituradas com 100ml de água destilada e agitadas até que fosse observada a formação de uma suspensão uniforme (Pregnoatto e Pregnoatto, 1985). Procedeu-se então a determinação eletrométrica do pH, utilizando pHmetro digital, marca Analion, modelo PM600.

3.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Planejamento experimental, ou fatorial, é um conjunto de técnicas, freqüentemente utilizado em estudos de processos para investigações qualitativas ou quantitativas, explorando os efeitos e relações de variáveis de entrada (fatores) sobre variáveis de saída (resposta). Este processo pode atingir diferentes áreas, como a engenharia química, biotecnologia, pesquisas na área agrícola, melhoria de processos industriais novos e antigos, bem como em processos que

utilizam simulação computacional (Box *et al.*, 1978; Khuri e Cornell, 1987; De Meo *et al.*, 1989; Mudahar *et al.*, 1989; Andrade, 1994).

Por meio do planejamento experimental, a análise de um determinado processo é realizada utilizando-se um número menor de experimentos quando comparada a metodologias convencionais, permitindo a investigação do processo em uma faixa ampla de variação, com redução de tempo e custos.

É importante salientar que, para uma adequada avaliação dos resultados obtidos, é necessário um conhecimento prévio do processo, aliado às ferramentas utilizadas no planejamento experimental (Kallil, 1997).

Um dos métodos de avaliação do planejamento experimental é a análise e otimização através de superfícies de resposta. Obtêm-se assim relações empíricas entre uma ou mais respostas de interesse, que são medidas analiticamente, e um determinado número de fatores, que são controlados e influenciam a resposta do processo. Desta forma, este estudo permite que se verifique, quantifique e otimize esta influência, sendo possível a obtenção das melhores condições para a realização de determinado processo e/ou para a obtenção de um produto com as características desejadas.

Para que o método de análise de superfície de resposta seja aplicado, é necessário, primeiramente, programar ensaios através de um planejamento fatorial. Este planejamento consiste em uma especificação detalhada das condições experimentais que devem ser realizadas. É preciso selecionar um número fixo de níveis (valores) para cada uma das variáveis de entrada (fatores) a serem investigadas, ou seja, especificar a faixa de análise do processo. A seguir executam-se experimentos com todas as combinações possíveis destes níveis e fatores.

Em geral, são realizadas investigações preliminares para que se tenha conhecimento de quais fatores realmente influenciam a resposta, sendo usual, para tanto, a utilização de um planejamento fatorial simples. O planejamento fatorial com 2 níveis (nível -1 e nível +1) é o mais simples, uma vez que todas as variáveis são estudadas apenas nestes dois níveis. Assim para k variáveis envolvidas no estudo, são necessários 2^k ensaios, capazes de investigar todas

as combinações possíveis dos experimentos. Para avaliar o erro experimental associado aos ensaios e ao experimentador, são realizadas duplicatas ou triplicatas nas condições intermediárias entre os dois níveis atribuídos a cada variável, que corresponde ao nível 0 ou ponto central (Barros Neto *et al.*, 1995; Kallil, 1997).

De posse dos resultados obtidos no planejamento é possível calcular os efeitos principais e de interação das variáveis sobre as respostas, especificar os efeitos mais significativos e ajustar empiricamente um modelo linear ou de 1ª ordem, que correlaciona as variáveis de entrada e as respostas.

No caso dos resultados experimentais obtidos não se ajustarem bem ao modelo linear de 1ª ordem, pode-se complementar o planejamento fatorial inicial adicionando-se $2k$ ensaios segundo a configuração “estrela”, para obter um modelo quadrático ou de 2ª ordem (Khuri e Cornel, 1987; Kallil, 1997).

Para verificar a influência das variáveis de entrada sobre as respostas, foram realizados dois planejamentos experimentais. O primeiro, um planejamento fatorial com dois níveis, para uma investigação qualitativa preliminar, a fim de determinar as variáveis que influenciam o processo. O segundo planejamento, realizado com configuração “estrela”, considera apenas as variáveis significativas e utiliza a metodologia por análise de superfície de resposta para otimizar o processo de desidratação osmótica de cebola.

As condições experimentais utilizadas para o planejamento e otimização de experimentos são descritos nas seções a seguir, sendo as respostas medidas após 1,5 horas de tratamento. Estudos anteriormente desenvolvidos para a desidratação osmótica de cebola, mostraram que este tempo é suficiente para uma perda de umidade significativa, em um tempo economicamente viável (Novy Quadri *et al.*, 1996).

3.7.1 Estudo Preliminar - Planejamento Experimental Completo

Neste estudo, considerou-se que a desidratação osmótica é afetada por seis variáveis x_i independentes: temperatura (x_1), proporção de produto/solução osmótica (x_2), concentração de sal (x_3) e de açúcar na solução (x_4), espessura de corte do produto (x_5) e velocidade de agitação (x_6). Como respostas foram obtidas as y_k , variáveis dependentes: umidade (y_1), perda de água (y_2) e ganho de soluto (y_3) do produto após o tratamento osmótico. Um planejamento fatorial com seis fatores e dois níveis foi desenvolvido, sendo que a Tabela (3.1) mostra as variáveis estudadas e os valores de cada variável relativos aos níveis codificados (+1 e -1).

Tabela 3.1 - Códigos dos níveis das variáveis independentes

Variáveis Independentes	Símbolo	Códigos dos Níveis	
		-1	+1
Temperatura (°C) - T	x_1	15,5	40,5
Proporção (P/V) - P	x_2	1:10	1:20
Concentração de sal (g/ml) - [s]	x_3	8,7	21,3
Concentração de açúcar (g/ml) - [a]	x_4	17,4	42,6
Corte (mm) - c	x_5	2,7	6
Agitação (rpm -) A	x_6	0	90

Definidas as faixas das variáveis, montou-se o planejamento fatorial preliminar. Para um planejamento fatorial com seis variáveis, ou planejamento 2^6 , com dois níveis, são necessários 64 condições experimentais. Partindo-se de planejamentos fracionários (com um número reduzido de experimentos), completou-se o planejamento. Procedeu-se desta forma, porque o resultado do planejamento fracionário apresentou apenas duas variáveis significativas, o que não condizia com a resultados da literatura para desidratação osmótica . (Torregiani, 1993; Raoult-Wack 1994). A Tabela (3.2) mostra os 64 ensaio necessários que foram realizados em ordem aleatória.

Tabela 3.2 – Ensaio utilizados no planejamento fatorial completo, para 1,5h de tratamento osmótico

Ensaio nº	T	P	[s]	[a]	c	A
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1	-1	-1
6	+1	-1	+1	-1	-1	-1
7	-1	+1	+1	-1	-1	-1
8	+1	+1	+1	-1	-1	-1
9	-1	-1	-1	+1	-1	-1
10	+1	-1	-1	+1	-1	-1
11	-1	+1	-1	+1	-1	-1
12	+1	+1	-1	+1	-1	-1
13	-1	-1	+1	+1	-1	-1
14	+1	-1	+1	+1	-1	-1
15	-1	+1	+1	+1	-1	-1
16	+1	+1	+1	+1	-1	-1
17	-1	-1	-1	-1	+1	-1
18	+1	-1	-1	-1	+1	-1
19	-1	+1	-1	-1	+1	-1
20	+1	+1	-1	-1	+1	-1
21	-1	-1	+1	-1	+1	-1
22	+1	-1	+1	-1	+1	-1
23	-1	+1	+1	-1	+1	-1
24	+1	+1	+1	-1	+1	-1
25	-1	-1	-1	+1	+1	-1
26	+1	-1	-1	+1	+1	-1
27	-1	+1	-1	+1	+1	-1
28	+1	+1	-1	+1	+1	-1
29	-1	-1	+1	+1	+1	-1
30	+1	-1	+1	+1	+1	-1
31	-1	+1	+1	+1	+1	-1
32	+1	+1	+1	+1	+1	-1

Tabela 3.2 (Continuação) – Ensaios utilizados no planejamento fatorial completo, para 1,5h de tratamento osmótico

Ensaio nº	T	P	[s]	[a]	c	A
33	-1	-1	-1	-1	-1	+1
34	+1	-1	-1	-1	-1	+1
35	-1	+1	-1	-1	-1	+1
36	+1	+1	-1	-1	-1	+1
37	-1	-1	+1	-1	-1	+1
38	+1	-1	+1	-1	-1	+1
39	-1	+1	+1	-1	-1	+1
40	+1	+1	+1	-1	-1	+1
41	-1	-1	-1	+1	-1	+1
42	+1	-1	-1	+1	-1	+1
43	-1	+1	-1	+1	-1	+1
44	+1	+1	-1	+1	-1	+1
45	-1	-1	+1	+1	-1	+1
46	+1	-1	+1	+1	-1	+1
47	-1	+1	+1	+1	-1	+1
48	+1	+1	+1	+1	-1	+1
49	-1	-1	-1	-1	+1	+1
50	+1	-1	-1	-1	+1	+1
51	-1	+1	-1	-1	+1	+1
52	+1	+1	-1	-1	+1	+1
53	-1	-1	+1	-1	+1	+1
54	+1	-1	+1	-1	+1	+1
55	-1	+1	+1	-1	+1	+1
56	+1	+1	+1	-1	+1	+1
57	-1	-1	-1	+1	+1	+1
58	+1	-1	-1	+1	+1	+1
59	-1	+1	-1	+1	+1	+1
60	+1	+1	-1	+1	+1	+1
61	-1	-1	+1	+1	+1	+1
62	+1	-1	+1	+1	+1	+1
63	-1	+1	+1	+1	+1	+1
64	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Um modelo linear com interações foi utilizado para descrever a variável de resposta em função das seis variáveis independentes:

$$y_k = b_{k0} + \sum_{i=1}^6 b_{ki} x_i + \sum_{i=1}^5 \sum_{j=i+1}^6 b_{kij} x_i x_j \quad (3.7)$$

onde, $y_k = f(x_i)$, b_0 , b_i e b_{ij} são os coeficientes de regressão, relativos aos efeitos principais (x_i) e as interações ($x_i \times x_j$).

3.7.2 Planejamento Experimental para Determinação da Faixa Ótima

Do planejamento anterior, foi constatado que, na faixa estudada, 5 das 6 variáveis se mostraram significativas.

Para determinação da faixa ótima de processamento, foi efetuado um planejamento fatorial completo com estas cinco variáveis. Desta forma, foi realizado um planejamento fatorial em estrela, com ensaios para a verificação do modelo linear, dois ensaios no ponto central, para estimativa do erro experimental, mais 10 ensaios distribuídos rotacionalmente (pontos axiais) a uma distância α da condição do ponto central, onde α é definido por:

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \quad (3.8)$$

e k , é o número de variáveis ou fatores.

Neste caso, para $k = 5$, $\alpha = 2,38$. Para o modelo quadrático são incluídos os níveis $-2,38$ e $+2,38$.

Na Tabela (3.3) são apresentadas as faixas das variáveis utilizadas neste planejamento fatorial relativos aos níveis codificados $(-2,38; -1; 0; +1; +2,38)$, sendo consideradas as mesmas variáveis independentes usadas no planejamento experimental preliminar, exceto a proporção de sólido/soluto na solução osmótica.

Tabela 3.3 - Códigos dos níveis das variáveis independentes para o planejamento em estrela

Variáveis Independentes	Símbolo	Códigos dos Níveis				
		-2,38	-1	0	+1	+2,38
Temperatura (°C) - T	x_1	20	25,8	30	34,2	40
Concentração de sal (g/ml) - [s]	x_2	11	14,2	16,5	18,8	22
Concentração de açúcar (g/ml) - [a]	x_3	30	38,7	45	51,3	60
Agitação (rpm) - A	x_4	40	72	95	118	150
Corte (mm) - c	x_5	2,7	3,5	4	4,5	5,3

O planejamento fatorial completo em estrela com ponto central, que totaliza 44 condições experimentais, realizadas em ordem aleatória, é mostrado na Tabela (3.4).

É importante salientar que o número de experimentos e o número de condições experimentais são conceitos diferentes. Um determinado número de réplicas deve ser adicionado ao número de condições experimentais para fornecer o número de experimentos. As réplicas são de fundamental importância pois servem para determinar o erro experimental.

$$y_k = b_{k0} + \sum_{i=1}^5 b_{ki} x_i + \sum_{i=1}^5 b_{kii} x_i^2 + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^5 b_{kij} x_i x_j \quad (3.10)$$

onde:

$$y_k = f(x_i);$$

x_i são variáveis independentes: temperatura (x_1), concentração de sal (x_2) e de açúcar na solução (x_3), espessura de corte do produto (x_4) e velocidade de agitação (x_5);

y_k as variáveis dependentes: umidade (y_1), perda de água (y_2) e ganho de soluto (y_3), do produto após o tratamento osmótico;

b_0 , b_i , b_{ij} e b_{ii} são os coeficientes de regressão, relativos aos efeitos principais (x_i) às interações ($x_i \times x_j$) e aos coeficientes quadráticos (x_i^2), respectivamente.

Tabela 3.4 – Ensaio utilizados no planejamento fatorial completo + estrela, para 1,5h de tratamento osmótico

Ensaio nº	T	[s]	[a]	c	A
1	-1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1	-1	-1
7	-1	+1	+1	-1	-1
8	+1	+1	+1	-1	-1
9	-1	-1	-1	+1	-1
10	+1	-1	-1	+1	-1
11	-1	+1	-1	+1	-1
12	+1	+1	-1	+1	-1
13	-1	-1	+1	+1	-1
14	+1	-1	+1	+1	-1
15	-1	+1	+1	+1	-1
16	+1	+1	+1	+1	-1
17	-1	-1	-1	-1	+1
18	+1	-1	-1	-1	+1
19	-1	+1	-1	-1	+1
20	+1	+1	-1	-1	+1
21	-1	-1	+1	-1	+1
22	+1	-1	+1	-1	+1
23	-1	+1	+1	-1	+1
24	+1	+1	+1	-1	+1
25	-1	-1	-1	+1	+1
26	+1	-1	-1	+1	+1
27	-1	+1	-1	+1	+1
28	+1	+1	-1	+1	+1
29	-1	-1	+1	+1	+1
30	+1	-1	+1	+1	+1
31	-1	+1	+1	+1	+1
32	+1	+1	+1	+1	+1
33	-2,38	0	0	0	0
34	+2,38	0	0	0	0
35	0	-2,38	0	0	0
36	0	+2,38	0	0	0
37	0	0	-2,38	0	0
38	0	0	+2,38	0	0
39	0	0	0	-2,38	0
40	0	0	0	+2,38	0
41	0	0	0	0	-2,38
42	0	0	0	0	+2,38
43(C)	0	0	0	0	0
44(C)	0	0	0	0	0

O ajuste matemático aos resultados deste planejamento experimental foi feito através de um modelo quadrático com interações, que segue a equação genérica:

Para avaliação do desempenho do modelo, foram analisados os desvios das observações com relação à média global (Kallil, 1997), através da Soma Quadrática Total (SQ_T), que é expressa por:

$$SQ_T = \sum (\text{valor observado} - \text{valor médio})^2 \quad (3.11)$$

A SQ_T compreende a soma quadrática devido à regressão (SQ_R) e ao resíduo (SQ_r).

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (3.12)$$

Sendo,

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{faj} \quad (3.13)$$

onde:

SQ_{ep} é a soma quadrática devido ao erro puro, responsável pela medida do erro aleatório que afeta a resposta;

SQ_{faj} , a soma quadrática devido à falta de ajuste e que fornece a medida da falta de ajuste do modelo às respostas observadas (Box *et al.*, 1978).

Para verificar se o modelo explica uma quantidade significativa da variação dos dados experimentais, utilizou-se o teste F de significância. Neste teste, comparam-se os valores de F estimados a partir dos dados experimentais com o valor tabelado de uma distribuição de frequência de referência $F_{v_1; v_2}$, no nível de significância desejado. O fundamento deste teste consiste em verificar se a hipótese nula é válida, isto é, se as modificações introduzidas nas condições experimentais não possuem efeito sobre os resultados obtidos e se as variações destes resultados são devidos exclusivamente a fatores aleatórios.

O teste F para a regressão é representado pela Equação (3.14).

$$\text{Teste } F_{\delta; p-1; n-p} = \frac{MQ_R}{MQ_r} \quad (3.14)$$

onde, δ representa o nível de significância desejado, p o número de parâmetros do modelo e n o número total de observações (ensaios). MQ_R e MQ_r são as médias quadráticas da regressão e dos resíduos, respectivamente.

O teste F para a falta de ajuste, representado pela Equação (3.15), auxilia a avaliar se o modelo está ou não bem ajustado às observações através de:

$$\text{Teste } F_{\delta; m-p; n-m} = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} \quad (3.15)$$

onde, m é o número de níveis distintos, ou seja, o número de condições experimentais (sem as réplicas), MQ_{faj} é média quadrática da falta de ajuste e MQ_{ep} é a média quadrática do erro puro.

3.7.3 Análises Estatísticas

As análises estatísticas dos resultados obtidos nos planejamentos experimentais completos (preliminar) e em estrela (faixa ótima), foram realizadas utilizando-se o Software Statistica 5.0[®] (Statistica, 1995).

Capítulo 4

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 INTRODUÇÃO

O processo proposto neste trabalho visa a obtenção de um produto seco, utilizando a desidratação osmótica como pré-tratamento à secagem convencional, de forma a maximizar a perda de umidade e minimizar o ganho de sólidos.

Este capítulo apresenta inicialmente um estudo sobre a variabilidade espacial e de maturação da matéria prima utilizada, tendo em vista que além de não ser possível utilizar sempre a mesma variedade, não se conhece sua história e procedência.

Posteriormente são apresentados os resultados e análises estatísticas dos planejamentos experimentais desenvolvidos para o processo de desidratação osmótica, bem como a otimização das condições estudadas.

Para aprimoramento do processo de desidratação osmótica, foram elaborados alguns estudos preliminares sobre a influência da lavagem da cebola pré-tratada e determinação da etapa cinética (tempo economicamente viável para uma perda de umidade significativa). O resultado da qualidade da cebola, no que diz respeito à manutenção da pungência após secagem à ar (em estufa) é mostrado, comparando-se a cebola pré-tratada osmoticamente com outra seca *in natura*.

O tratamento osmótico aqui estudado emprega dois solutos: cloreto de sódio e sacarose. A modelagem deste processo utilizou o modelo de Biswal e Bozorgmehr (1992). A obtenção dos dados para validação experimental do modelo foi feita na condição de concentração constante de solutos na solução hipertônica (70% em peso), concentração esta atingida através da combinação de solutos. Este sistema foi estudado nas temperaturas de 30°C, 40°C e 50°C. Sua adequação aos dados experimentais é discutida.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

Considerando-se que o tratamento osmótico é influenciado pela composição da matéria prima, foi desenvolvido um estudo sobre a variação de sua composição, utilizando variedades de cebola *in natura* aleatoriamente encontradas no mercado. Utilizaram-se cebolas em 3 estágios de maturação (verde, madura e senescente) as quais foram divididas em 3 regiões, que compreendem a parte central, mediana e externa (Figura 4.1). Nestas condições, a caracterização da cebola foi feita quantificando-se o pH e os teores de umidade, sólidos solúveis, sal, açúcar e ácido pirúvico.

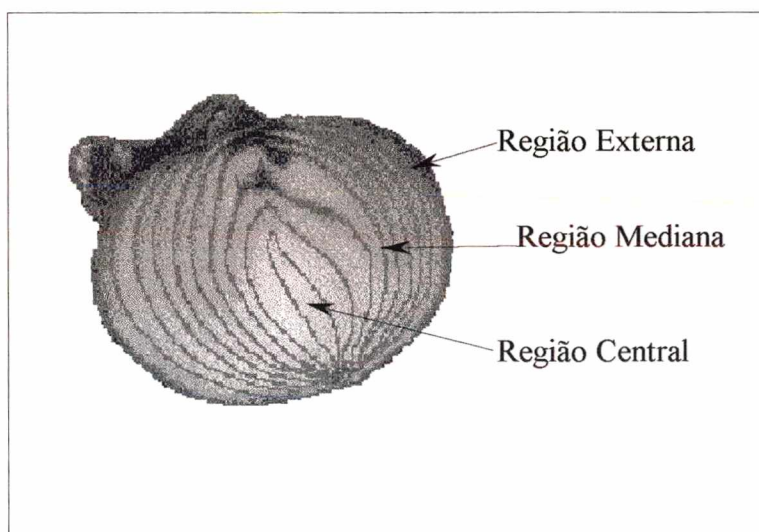


Figura 4.1 – Esquema das regiões da cebola

A Figura (4.2), mostra o pH medido nas 3 regiões da cebola, para os 3 estágios de maturação. A cebola verde foi a que apresentou maiores valores de pH. Este valor diminui quando se parte da região central para a externa de uma mesma cebola em um mesmo estágio de maturação. Não se observa diferença significativa entre o pH das cebolas madura e senescente. Os valores médios de pH obtidos nas amostras foram de $5,71 \pm 0,13$ para cebola verde (considerando as três regiões da cebola, para o mesmo estágio de maturação), $5,63 \pm 0,08$ para a cebola madura e $5,59 \pm 0,08$ para cebola senescente. Minami *et al.* (1980), encontraram pH 4,75 para a variedade Baía Periforme, proveniente de Monte Alto (SP).

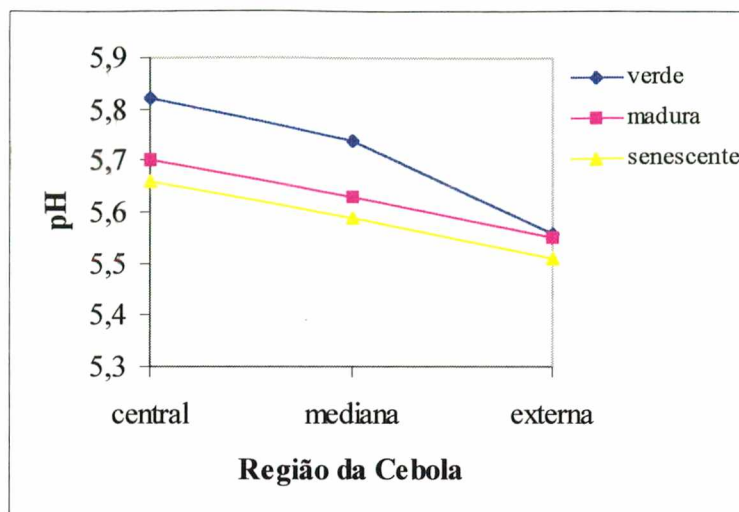


Figura 4.2 – Valores de pH em função da região da cebola, para 3 estágios de maturação

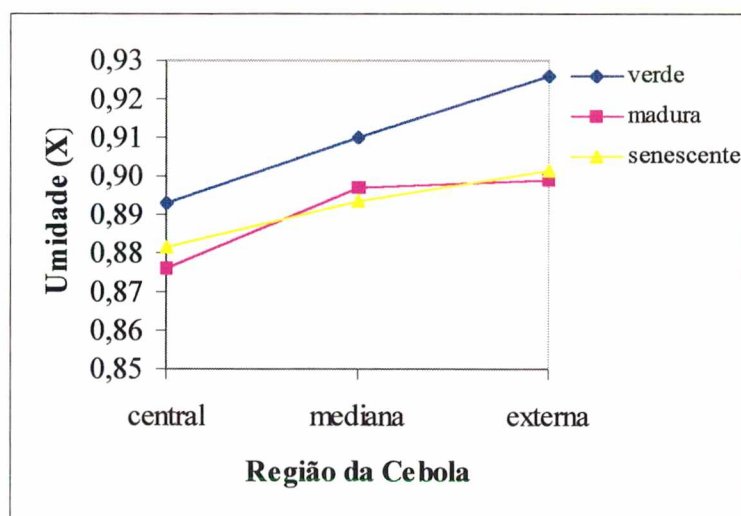


Figura 4.3 – Teor de umidade em função da região da cebola, para 3 estágios de maturação

No estudo da variação de umidade (Figura 4.3), observa-se um comportamento contrário ao demonstrado para o pH, com um teor de umidade crescente do centro para a periferia. Do mesmo modo que o pH, a cebola verde possui maior umidade que as demais. Os valores médios de umidade encontrados para as três regiões da cebola, foram de $90,96 \pm 0,02(\%)$ para cebola verde, $89,07 \pm 0,01(\%)$ para as cebolas madura e $89,22 \pm 0,01(\%)$ para a cebola senescente. Os valores médios para os sólidos totais foram de 9,04%, 10,93% e

11,64%, para a cebola verde, madura e senescente. Os valores encontrados por Minami *et al.* (1980) foram de 88,36% para a umidade e 11,64% para os sólidos totais, no caso da variedade Baía Periforme.

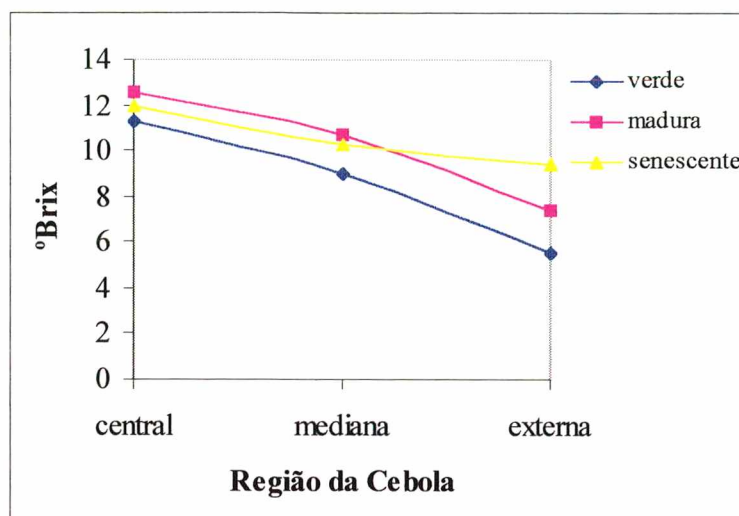


Figura 4.4 – Sólidos solúveis em função do região da cebola, para 3 estágios de maturação

A determinação de sólidos solúveis (Figura 4.4) apresentou uma variação entre as 3 regiões de uma cebola em um mesmo estágio de maturação maior que entre estes estágios. A cebola verde, por exemplo, mostra um intervalo de variação de 5,5 a 11,3 °Brix, enquanto a maior variação entre os estados de maturação foi observada na parte externa, sendo de 4°Brix (5,5 a 9,5 °Brix) entre as cebolas verde e senescente. Obteve-se como valores médios para um mesmo estágio de maturação (considerando as três regiões), $8,6 \pm 2,92$ °Brix para a cebola verde, $10,2 \pm 2,63$ °Brix para a cebola madura e $10,62 \pm 1,32$ °Brix para a cebola senescente. Minami *et al.* (1980) encontraram 10 °Brix para a variedade Baía Periforme.

A Figura (4.5) representa a variação do teor de cloretos nas amostras de cebola analisadas. Observa-se um comportamento semelhante ao mostrado para os sólidos solúveis, no que diz respeito a variação no conteúdo de cloreto nas amostras analisadas, sendo maior a variação do teor de cloreto entre as 3 regiões da mesma cebola, do que entre os próprios estágios de maturação. As cebolas apresentaram no centro teor de sal superior em média 4 vezes ao da camada externa. Neste caso, portanto, a maior variação entre os estágios de

maturação encontra-se na região média. Como valores médios de cloreto, obteve-se $0,592 \pm 0,369 \text{ mg/g}$, para a cebola verde, $0,828 \pm 0,410 \text{ mg/g}$ para cebola madura e $0,604 \pm 0,376 \text{ mg/g}$, para a cebola senescente. Estes valores foram superiores ao encontrado em Amos *et al.* (1962), cujo valor foi de $0,355 \text{ mg/g}$.

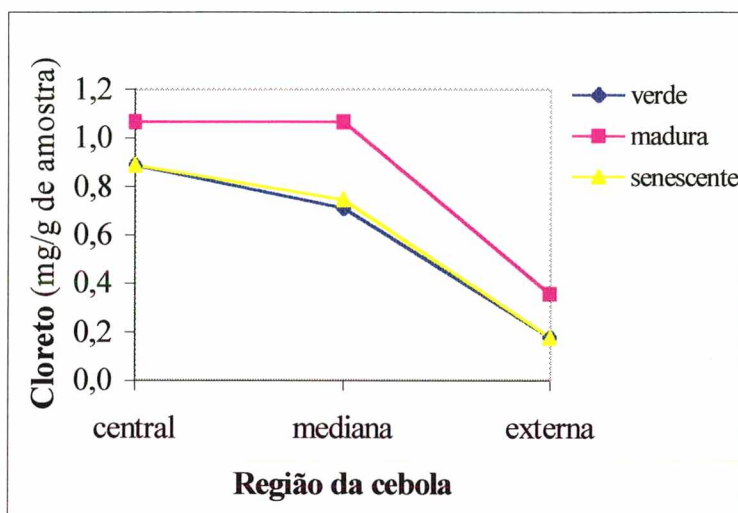


Figura 4.5 – Conteúdo percentual de sal em função da região da cebola, para 3 estágios de maturação

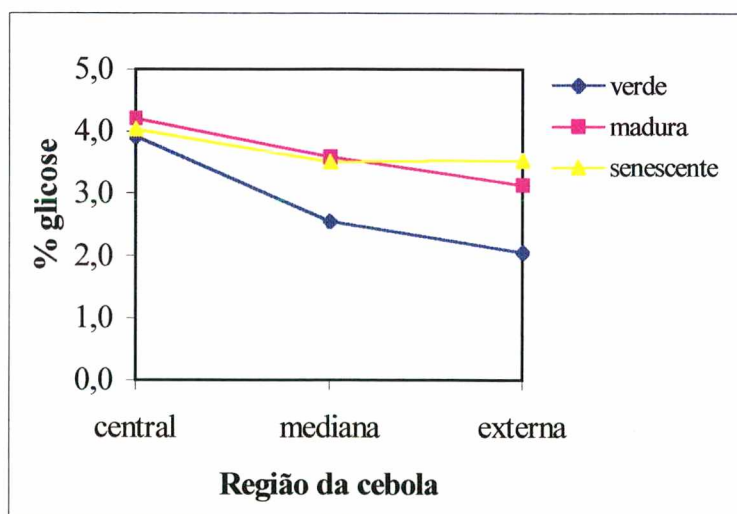


Figura 4.6 – Conteúdo percentual de glicose em função da região da cebola, para 3 estágios de maturação

O teor de açúcares na amostra foi medido em termos percentuais de glicose, e são mostrados na Figura (4.6). O comportamento da glicose na amostra aproxima-se do observado para os sólidos solúveis, apresentando menor valor para a cebola verde, não mostrando diferença significativa entre a madura e a senescente. As variações são mais acentuadas nas regiões média e externa, assumindo valores próximos na parte central. Como médias encontrou-se $2,84 \pm 0,97(\%)$ de glicose para a cebola verde, $3,64 \pm 0,54(\%)$ e $3,69 \pm 0,97(\%)$, para as cebolas madura e senescente, respectivamente. Estes valores são inferiores aos informados por Minami *et al.* (1980), que encontraram 4,36% de açúcares redutores para o cultivar paulista Baía Periforme.

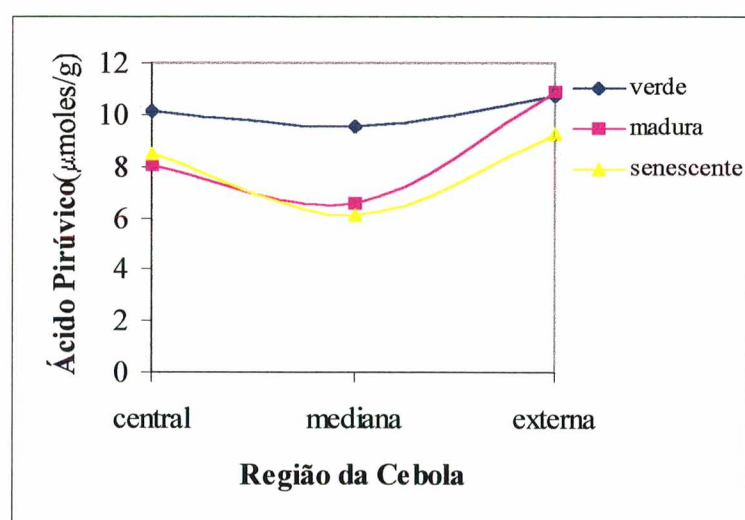


Figura 4.7 – Conteúdo de ácido pirúvico em função da região da cebola, para 3 estágios de maturação

Através da análise do teor de ácido pirúvico (Figura 4.7) observa-se maior pungência, na parte externa da cebola, sendo a região central a de menor teor em ácido pirúvico. Para a cebola verde, maior foi a pungência determinada, sendo o teor médio de ácido pirúvico encontrado $10,12 \pm 0,59 \mu\text{moles/g}$. Pouca variação foi observada sobre o teor de ácido pirúvico médio nas amostras de cebola madura e senescente, sendo respectivamente $8,48 \pm 2,20 \mu\text{moles/g}$ e $7,96 \pm 1,66 \mu\text{moles/g}$. Estes teores classificam a variedade usada como sendo de pungência média. A literatura indica valores de ácido pirúvico de $7,58 \mu\text{moles/g}$, para a variedade Baía

Periforme, 8,97 μ moles/g para a variedade White Grano e 9,03 μ moles/g para a variedade White Creole (Minami *et al.*, 1980).

As variações observadas na composição da cebola não são lineares quando se considera a sua localização no produto. De um modo geral, a composição da cebola parece ser mais sensível, quando é considerada a região da cebola, do que o próprio estágio de maturação.

Comparativamente à literatura, os valores médios encontrados na cebola utilizada neste trabalho apresentam pH e teor de cloretos mais elevados e um menor teor de glicose, sendo que os valores determinados para a umidade, sólidos solúveis e ácido pirúvico encontram-se dentro da faixa de variação reportadas por outros trabalhos.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E OTIMIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

4.3.1 Estudo Preliminar - Planejamento Experimental Completo

Este estudo preliminar foi realizado para a verificação das variáveis com influência significativa sobre o processo e a tendência para obtenção da faixa ótima. Um estudo mais aprofundado do comportamento de cada variável é apresentado na Seção (4.3.2) (planejamento experimental para determinação da faixa ótima).

Utilizando as metodologias analíticas descritas nas Seções (3.5.1) e (3.5.2), foram obtidas as respostas em termos de umidade adimensional (X/X_0), perda de água (PA) e ganho de solutos (GS) para as variáveis independentes definidas na Tabela (3.1) e submetidas às condições experimentais mostradas na Tabela (3.2). Os resultados são mostrados na Tabela (4.1). A amplitude das respostas na faixa estudada foi de 0,5616 a 0,9574 para X/X_0 , de 1,1206 a 5,4138g/g_{ssi} para PA e de 0,0297 a 1,4583 g/g_{ssi} para GS.

Tabela 4.1 - Resultados do planejamento fatorial 2^6 para estudar a variação de umidade, perda de água e ganho de solutos da cebola submetida a pré-tratamento osmótico por 1,5 horas

Ensaio n° *	T	P	[s]	[a]	c	A	X/X0	PA	GS
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0,8246	4,0490	0,7265
2	+1	-1	-1	-1	-1	-1	0,8082	3,2666	0,9751
3	-1	+1	-1	-1	-1	-1	0,8304	3,5413	0,8511
4	+1	+1	-1	-1	-1	-1	0,8119	3,1803	0,9756
5	-1	-1	+1	-1	-1	-1	0,7412	4,4615	1,2749
6	+1	-1	+1	-1	-1	-1	0,7218	2,9738	0,9262
7	-1	+1	+1	-1	-1	-1	0,7437	4,2100	1,4583
8	+1	+1	+1	-1	-1	-1	0,7303	3,1396	1,0591
9	-1	-1	-1	+1	-1	-1	0,7130	4,7996	0,8997
10	+1	-1	-1	+1	-1	-1	0,6255	4,5566	1,0493
11	-1	+1	-1	+1	-1	-1	0,7313	5,0336	1,1604
12	+1	+1	-1	+1	-1	-1	0,6553	3,8742	1,1535
13	-1	-1	+1	+1	-1	-1	0,6247	5,4138	1,1440
14	+1	-1	+1	+1	-1	-1	0,5675	4,6258	1,0970
15	-1	+1	+1	+1	-1	-1	0,6307	5,3458	1,1509
16	+1	+1	+1	+1	-1	-1	0,5616	4,7086	1,0537
17	-1	-1	-1	-1	+1	-1	0,9434	1,5116	0,2674
18	+1	-1	-1	-1	+1	-1	0,8623	2,8388	0,7213
19	-1	+1	-1	-1	+1	-1	0,9218	1,6812	0,4515
20	+1	+1	-1	-1	+1	-1	0,9574	1,6688	0,0297
21	-1	-1	+1	-1	+1	-1	0,8791	2,1100	0,7381
22	+1	-1	+1	-1	+1	-1	0,8261	2,9532	1,0138
23	-1	+1	+1	-1	+1	-1	0,8737	2,0543	0,5867
24	+1	+1	+1	-1	+1	-1	0,8311	2,8017	1,0195
25	-1	-1	-1	+1	+1	-1	0,9447	1,1206	0,2607
26	+1	-1	-1	+1	+1	-1	0,8690	3,7005	0,8591
27	-1	+1	-1	+1	+1	-1	0,9552	1,4596	0,1074
28	+1	+1	-1	+1	+1	-1	0,8438	3,6719	1,1395
29	-1	-1	+1	+1	+1	-1	0,9019	2,0004	0,5152
30	+1	-1	+1	+1	+1	-1	0,8393	3,0242	1,3842
31	-1	+1	+1	+1	+1	-1	0,9112	1,6852	0,3849
32	+1	+1	+1	+1	+1	-1	0,8096	3,0267	0,6254

*Ensaio experimentais realizadas em ordem aleatória

Tabela 4.1 (Continuação) - Resultados do planejamento fatorial 2⁶ para estudar a variação de umidade, perda de água e ganho de solutos, da cebola submetida a pré-tratamento osmótico por 1,5 horas

Ensaio n° *	T	P	[s]	[a]	c	A	PA	GS	X/X0
33	-1	-1	-1	-1	-1	+1	0,9258	3,8821	0,8088
34	+1	-1	-1	-1	-1	+1	1,0318	3,3434	0,7984
35	-1	+1	-1	-1	-1	+1	0,9845	3,8174	0,8050
36	+1	+1	-1	-1	-1	+1	1,1197	3,2579	0,7925
37	-1	-1	+1	-1	-1	+1	1,9649	5,4273	0,6859
38	+1	-1	+1	-1	-1	+1	1,1454	3,5523	0,7070
39	-1	+1	+1	-1	-1	+1	1,4641	5,1329	0,6917
40	+1	+1	+1	-1	-1	+1	1,0867	3,3981	0,7066
41	-1	-1	-1	+1	-1	+1	1,6254	6,4124	0,6599
42	+1	-1	-1	+1	-1	+1	0,9885	4,2974	0,6618
43	-1	+1	-1	+1	-1	+1	1,0997	6,0983	0,6630
44	+1	+1	-1	+1	-1	+1	1,1148	4,3574	0,6079
45	-1	-1	+1	+1	-1	+1	0,8517	5,4843	0,5648
46	+1	-1	+1	+1	-1	+1	1,2623	4,6595	0,5409
47	-1	+1	+1	+1	-1	+1	0,8425	5,4869	0,5658
48	+1	+1	+1	+1	-1	+1	1,1081	4,9361	0,5188
49	-1	-1	-1	-1	+1	+1	0,5230	1,7802	0,9071
50	+1	-1	-1	-1	+1	+1	0,6864	2,8603	0,8655
51	-1	+1	-1	-1	+1	+1	0,4618	1,6720	0,9209
52	+1	+1	-1	-1	+1	+1	0,1608	1,7402	0,9357
53	-1	-1	+1	-1	+1	+1	0,6184	2,0598	0,8936
54	+1	-1	+1	-1	+1	+1	1,1427	3,1266	0,8059
55	-1	+1	+1	-1	+1	+1	0,7778	2,3576	0,8372
56	+1	+1	+1	-1	+1	+1	1,2674	3,0597	0,7958
57	-1	-1	-1	+1	+1	+1	0,3580	1,7563	0,9138
58	+1	-1	-1	+1	+1	+1	1,2274	4,5665	0,8096
59	-1	+1	-1	+1	+1	+1	0,3925	1,5550	0,9143
60	+1	+1	-1	+1	+1	+1	1,1391	4,2155	0,8287
61	-1	-1	+1	+1	+1	+1	0,7956	2,7712	0,8436
62	+1	-1	+1	+1	+1	+1	1,3889	6,2347	0,7253
63	-1	+1	+1	+1	+1	+1	0,5003	2,0836	0,8818
64	+1	+1	+1	+1	+1	+1	0,6273	3,2653	0,7943

*Ensaio experimentais realizadas em ordem aleatória

Através da Tabela (4.2), pode-se observar a estimativa dos efeitos principais e os de interação de cada variável independente sobre a umidade, perda de água e ganho de solutos.

Tabela 4.2 - Análises dos efeitos das variáveis independentes sobre a resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos

Variáveis do processo	Efeito		
	X/X ₀	PA	GS
Temperatura -T	-0,0473*	0,2071	0,1692*
Proporção produto/solução - [P]	0,0055	-0,2532	-0,0948
Concentração de sal -[s]	-0,0762*	0,3751*	0,2128*
Concentração de açúcar -[a]	-0,0808*	0,9162*	0,0272
Corte - c	0,1795*	-1,8222*	-0,4187*
Agitação - A	-0,0325*	0,4425*	0,1132
T × P	0,0037	-0,1391	-0,0439
T × [s]	-0,0020	-0,1195	-0,0355
T × [a]	-0,0253*	0,3688*	0,1513*
T × c	-0,0180*	1,2364*	0,2491*
T × A	0,0059	-0,0138	-0,0248
P × [s]	-0,0045	-0,0084	-0,0458
P × [a]	-0,0012	-0,0355	-0,0369
P × c	0,0059	-0,1478	-0,0820
P × A	-0,0012	-0,1080	-0,0545
[s] × [a]	0,0065	-0,1703	-0,2030*
[s] × c	0,0172*	0,0508	0,0747
[s] × A	-0,0072	0,0888	-0,0250
[a] × c	0,0639*	-0,2999*	0,0502
[a] × A	-0,0106	0,1909	-0,0297
c × A	0,0015	0,0448	0,0095

*Efeito significativo, num intervalo de 95% de confiança.

Os seis primeiros efeitos da Tabela (4.2) correspondem aos efeitos principais das variáveis, sendo eles a média dos efeitos nas respostas, quando as variáveis passam do

nível -1 ao +1. Por exemplo, se o corte passar de 2,7 mm para 6 mm, a umidade aumenta em média 0,18, e a perda de água em 1,82 (g/g_{ssi}). Esta mesma avaliação pode ser feita para as outras variáveis.

A existência de um efeito de interação significativo indica que os efeitos principais devem ser interpretados conjuntamente (Barros Neto *et al.*, 1995). Assim, a mudança obtida em uma resposta ao variar um fator do nível -1 ao +1, depende da variação dos fatores que interagem entre si. Os efeitos de interação são apresentados nas quinze últimas linhas desta tabela.

Analisando os resultados da Tabela (4.2), podemos observar que, na faixa estudada, a variável proporção produto/solução osmótica não possui influência significativa sobre o processo. No que diz respeito às demais variáveis, somente a concentração de sal e a espessura de corte influem nas 3 respostas analisadas (X/X_0 , PA e GS) ao passarem do nível -1 ao +1, sendo a espessura de corte das fatias de cebola a variável com maior influência sobre o processo. A concentração de sal aumenta a perda de água e o ganho de solutos, diminuindo, como consequência, a umidade, que é uma combinação destas duas variáveis. O corte ao passar de uma espessura menor (nível -1) a uma maior (nível +1), aumenta a umidade, diminuindo a perda de água e o ganho de solutos.

Como efeitos cruzados, foram encontrados nesta faixa de trabalho, a temperatura \times agitação, temperatura \times corte, concentração de sal \times concentração de açúcar, concentração de sal \times corte, concentração de açúcar \times corte. Destes efeitos cruzados, aqueles que envolvem a temperatura apresentam uma diminuição de umidade, com um aumento de ganho de solutos e da perda de água. Os demais efeitos aumentam a umidade sendo importante notar que, nesta faixa de estudo, a mistura sal e açúcar, desfavorece o ganho de solutos, sem contudo ser significativo para a diminuição da umidade.

Um estudo mais detalhado destes fatores será elaborado na Seção (4.3.2) para a determinação da faixa ótima.

Um modelo linear foi ajustado a estes resultados, sendo os coeficientes desta regressão mostrados na Tabela (4.3), juntamente com seus desvios padrão para as resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos. As curvas de nível geradas por este modelo encontram-se no Apêndice A. Estes gráficos foram analisados qualitativamente como complemento das tabelas apresentadas nesta seção.

Tabela 4.3 – Coeficientes de regressão (codificados) para o modelo linear

	X/X ₀	PA	GS
	Coef. de Regressão	Coef. de Regressão	Coef. de Regressão
Med/Inters.	0,7804*	3,4865*	0,9022*
(x ₁) Temperatura	-0,0236*	0,1036	0,0846*
(x ₂) Proporção	0,0027	-0,1266	-0,0474
(x ₃) [Sal]	-0,0381*	0,1876*	0,1064*
(x ₄) [Açúcar]	-0,0404*	0,4581*	0,0136
(x ₅) Corte	0,0897*	-0,9111*	-0,2094*
(x ₆) Agitação	-0,0162*	0,2212*	0,0566
(x ₁ × x ₂) T × P	0,0019	-0,0696	-0,0219
(x ₁ × x ₃) T × [s]	-0,0010	-0,0598	-0,0178
(x ₁ × x ₄) T × [a]	-0,0126*	0,1844	0,0757*
(x ₁ × x ₅) T × c	-0,0090*	0,6182*	0,1245*
(x ₁ × x ₆) T × A	0,0029	-0,0069	-0,0124
(x ₂ × x ₃) P × [s]	-0,0023	-0,0042	-0,0229
(x ₂ × x ₄) P × [a]	-0,0006	-0,0178	-0,0184
(x ₂ × x ₅) P × c	0,0030	-0,0739	-0,0410
(x ₂ × x ₆) P × A	-0,0006	-0,0540	-0,0272
(x ₃ × x ₄) [s] × [a]	0,0032	-0,0852	-0,1015*
(x ₃ × x ₅) [s] × c	0,0086*	0,0254	0,0374
(x ₃ × x ₆) [s] × A	-0,0036	0,0444	-0,0125
(x ₄ × x ₅) [a] × c	0,0320*	-0,1499	0,0251
(x ₄ × x ₆) [a] × A	-0,0053	0,0954	-0,0148
(x ₅ × x ₆) c × A	0,0007	0,0224	0,0047

* Efeito significativo, num intervalo de 95% de confiança;

Os valores de desvios da média observados para coeficientes de regressão, foram de 0,0027 para X/X_0 , 0,0661 para PA e 0,0290 para o GS.

Considerando-se apenas os efeitos estatisticamente significativos, podemos escrever as equações finais codificadas para umidade, perda de água e ganho de solutos:

$$X/X_0 = 0,7804 - 0,0236x_1 - 0,0381x_3 - 0,0404x_4 + 0,0897x_5 - 0,0162x_6 - 0,0126x_1x_4 - 0,0090x_1x_5 + 0,0086x_3x_5 + 0,0320x_4x_5 \quad (4.1)$$

$$PA = 3,4865 + 0,1876x_3 - 0,4581x_4 - 0,9111x_5 + 0,2212x_6 - 0,6182x_1x_5 \quad (4.2)$$

$$GS = 0,9022 + 0,0846x_1 + 0,1064x_3 - 0,2094x_5 - 0,0757x_1x_4 + 0,1245x_1x_5 - 0,1015x_3x_4 \quad (4.3)$$

A avaliação do desempenho do modelo foi feita através do teste F de significância estatística sobre a umidade, perda de água e ganho de solutos (Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6, respectivamente).

Tabela 4.4 - Análise de variância mostrando a significância estatística sobre a umidade

Fonte de Variação	GL ⁽¹⁾	SQ ⁽²⁾ (X/X ₀)	Teste F ⁽³⁾	
			F _{calc}	F _{tab}
Regressão (R)	21 (p-1)	0,8563		
Resíduo (r)	41 (n-p)	0,0190	87,99	1,94
Total	63 (n-1)	0,8753		
% Variação Explicada (R ²) ⁽⁴⁾		97,83		

(1) GL = Graus de Liberdade;

(2) SQ = Soma Quadrática;

(3) Nível de significância de 95%;

(4) % de variação explicada - SQ_R/SQ_T.

Analisando os resultados mostrados nestas tabelas, pode-se observar que os valores de F calculados para estas respostas são significativamente maiores que os valores de F tabelado. Segundo Barros Neto *et al.* (1995), para que a regressão não seja apenas estatisticamente significativa, mas também útil para fins preditivos, o valor de F calculado, deve ser no mínimo 4 a 5 vezes o valor de F tabelado. Esta condição foi satisfeita para os casos acima, exceto para

o ganho de solutos, que é somente significativo e não preditivo. Os valores de F calculado foram de 45 vezes, 9 vezes e 3 vezes o valor de F tabelado, para a umidade, perda de água e ganho de solutos, respectivamente.

Tabela 4.5 - Análise de variância mostrando a significância estatística sobre a perda de água

Fonte de Variação	GL ⁽¹⁾	SQ ⁽²⁾ (PA)	Teste F ⁽³⁾	
			F _{calc}	F _{tab}
Regressão (R)	21	104,07		
Resíduo (r)	41	11,74	17,31	1,94
Total	63	115,81		
% Variação Explicada (R ²) ⁽⁴⁾		89,87		

(1) GL = Graus de Liberdade;

(2) SQ = Soma Quadrática;

(3) Nível de significância de 95%;

(4) % de variação explicada - SQ_R/SQ_T .

Tabela 4.6 - Análise de variância mostrando a significância estatística sobre o ganho de solutos

Fonte de Variação	GL ⁽¹⁾	SQ ⁽²⁾ GS	Teste F ⁽³⁾	
			F _{calc}	F _{tab}
Regressão (R)	21	6,7934		
Resíduo (r)	42	2,2639	6,00	1,94
Total	63	9,0573		
% Variação Explicada (R ²) ⁽⁴⁾		75,01		

(1) GL = Graus de Liberdade;

(2) SQ = Soma Quadrática;

(3) Nível de significância de 95%;

(4) % de variação explicada - SQ_R/SQ_T .

A variação do modelo em relação aos dados experimentais pode ser explicada em 97,83% para a umidade, em 89,87% para a perda de água e em 75,01% para o ganho de solutos. As Figuras (4.8), (4.9) e (4.10), mostram a comparação dos resultados experimentais, em relação ao modelo linear ajustado. Pode-se observar que os valores se encontram dispersos ao redor do modelo, segundo uma tendência linear.

A dispersão dos valores experimentais com relação ao modelo linear obtido pode ser explicada, em parte, pela variação da composição e do estágio de maturação da matéria prima

(Seção 4.2). Para minimizar os erros relativos a heterogeneidade da matéria prima, decidiu-se que para os demais ensaios, seriam tomados maiores cuidados com relação ao seu estágio de maturação e geometria (tamanho e forma).

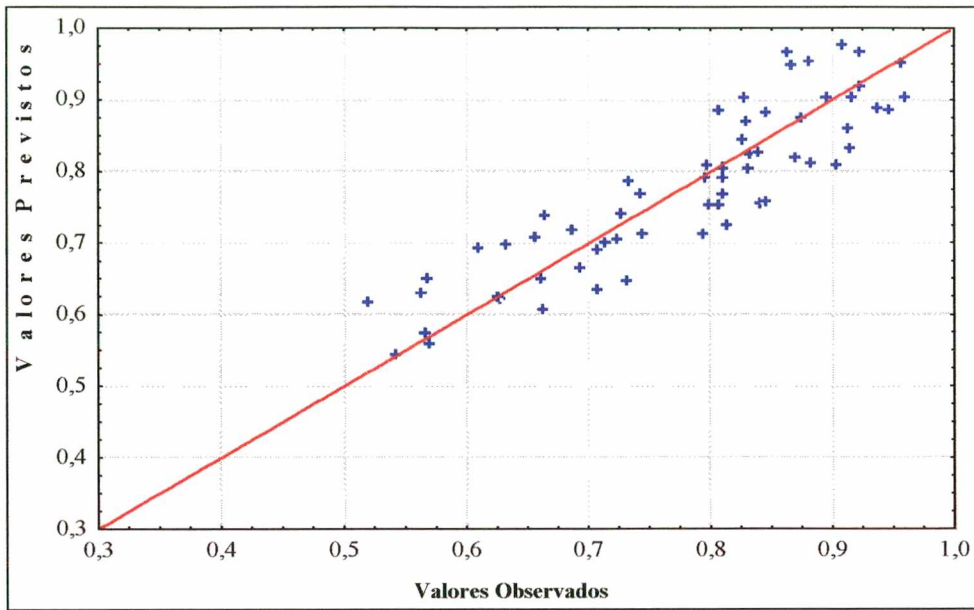


Figura 4.8 – Valores da unidade adimensional observados (+) em função dos valores previstos (-)

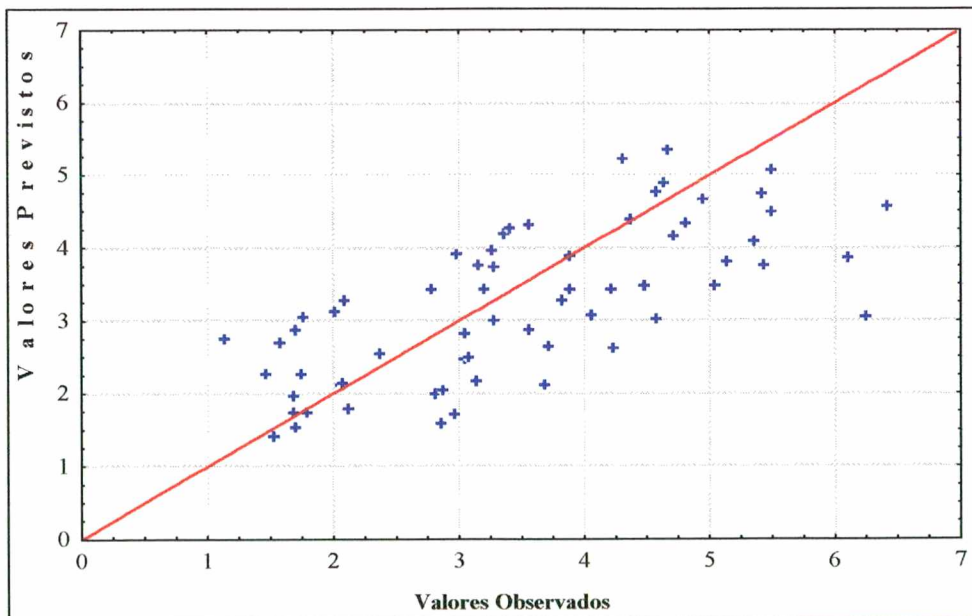


Figura 4.9 – Valores de perda de água observados (+) em função dos valores previstos (-)

A procura da faixa ótima de processo deve levar em conta a diminuição da umidade, utilizando fatores que favoreçam a perda de água, minimizando ao mesmo tempo, o ganho de solutos. Após a análise dos efeitos das variáveis (Tabela 4.2) e auxílio das superfícies de respostas representadas pelas curvas de nível, nos gráficos apresentados no Apêndice A, observa-se que a agitação e concentração de sacarose tende ao nível +1, corte pouco espesso (nível -1), concentrações de sal que permita a perda de água sem maximizar o ganho de solutos (nível 0 a +1) e temperaturas maiores ou iguais às médias (nível ≥ 0).

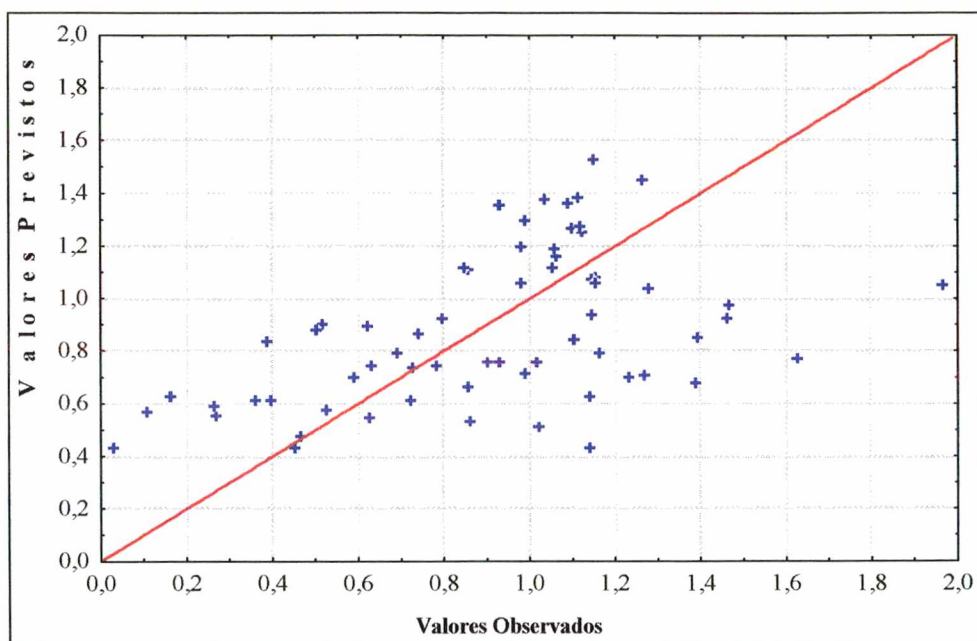


Figura 4.10 – Valores de ganho de solutos observados (+) em função dos valores previstos (-)

4.3.2 Determinação da Faixa Ótima – Planejamento Estrela

A partir dos resultados obtidos na seção anterior, as faixas de valores das variáveis foram reestudadas, de modo a atingir uma região mais específica, com melhores respostas em perda de umidade. Estas faixas de valores foram mostradas na Tabela (3.4), seu planejamento apresentado na Tabela (3.5) e repetido na Tabela (4.7), juntamente com os resultados deste planejamento.

Tabela 4.7 - Resultados do planejamento experimental fatorial 2^5 + estrela para estudar a variação de umidade, perda de água e ganho de solutos, para um tempo de tratamento de 1,5h e proporção produto/solução de 1/10

Ensaio n° ♦	T	[s]	[a]	A	c	X/X ₀	PA	GS
1	-1	-1	-1	-1	-1	0,7122	5,3865	1,1759
2	+1	-1	-1	-1	-1	0,6632	6,0684	1,4975
3	-1	+1	-1	-1	-1	0,6609	6,0675	1,2344
4	+1	+1	-1	-1	-1	0,6211	6,4086	1,6106
5	-1	-1	+1	-1	-1	0,6687	6,2376	1,0628
6	+1	-1	+1	-1	-1	0,6071	6,7545	1,4341
7	-1	+1	+1	-1	-1	0,6555	6,4121	1,0574
8	+1	+1	+1	-1	-1	0,5547	7,1095	1,5438
9	-1	-1	-1	+1	-1	0,6915	6,4368	1,0144
10	+1	-1	-1	+1	-1	0,6982	6,3232	1,0707
11	-1	+1	-1	+1	-1	0,6599	6,9059	0,9844
12	+1	+1	-1	+1	-1	0,6324	6,9761	1,2017
13	-1	-1	+1	+1	-1	0,6364	7,3994	0,8297
14	+1	-1	+1	+1	-1	0,6294	7,3693	0,9401
15	-1	+1	+1	+1	-1	0,6255	7,5026	0,8326
16	+1	+1	+1	+1	-1	0,5810	7,8062	0,9422
17	-1	-1	-1	-1	+1	0,7671	4,7856	1,4693
18	+1	-1	-1	-1	+1	0,7014	5,8158	0,9229
19	-1	+1	-1	-1	+1	0,7450	5,1576	1,5034
20	+1	+1	-1	-1	+1	0,6810	5,9812	0,9951
21	-1	-1	+1	-1	+1	0,7702	5,1426	1,2705
22	+1	-1	+1	-1	+1	0,6946	6,1059	0,8207
23	-1	+1	+1	-1	+1	0,7542	5,5632	1,2122
24	+1	+1	+1	-1	+1	0,6392	6,6187	0,9243
25	-1	-1	-1	+1	+1	0,7848	4,8902	0,9128
26	+1	-1	-1	+1	+1	0,7140	6,0915	1,0718
27	-1	+1	-1	+1	+1	0,7024	5,6881	1,2505
28	+1	+1	-1	+1	+1	0,6646	6,3684	1,3439
29	-1	-1	+1	+1	+1	0,7210	5,9004	0,9781
30	+1	-1	+1	+1	+1	0,6721	6,7869	1,0178
31	-1	+1	+1	+1	+1	0,6694	6,4009	1,1022
32	+1	+1	+1	+1	+1	0,6571	6,8789	1,0786
33	-2,38	0	0	0	0	0,7202*	6,0056*	1,2700*
34	+2,38	0	0	0	0	0,6183*	6,8178*	1,6904*
35	0	-2,38	0	0	0	0,6905	6,1998	0,9168
36	0	+2,38	0	0	0	0,6481*	6,3596*	1,2308*
37	0	0	-2,38	0	0	0,7074	5,5604	1,1267
38	0	0	+2,38	0	0	0,6641	6,5506	0,9088
39	0	0	0	-2,38	0	0,6902*	6,3438*	1,0514*
40	0	0	0	+2,38	0	0,5876**	6,8298**	1,8900**
41	0	0	0	0	-2,38	0,5764*	7,2729*	1,0332*
42	0	0	0	0	+2,38	0,7919*	4,8512*	0,6946*
43(C)	0	0	0	0	0	0,7059	6,0441	0,8831
44(C)	0	0	0	0	0	0,7166	5,8385	0,8467

♦Ensaio experimentais realizadas em ordem aleatória;

*Valores médios de duplicatas; ** Valor médio de triplicata.

A proporção produto/solução osmótica não apresentou efeito significativo sobre as respostas obtidas no planejamento experimental preliminar, sendo fixada em 1/10. O tempo de tratamento osmótico utilizado foi de 1,5 horas.

A Tabela (4.8) mostra a estimativa dos efeitos principais e de interação de cada variável independente sobre a umidade, perda de água e ganho de solutos, para as faixas de valores estudados neste planejamento.

Tabela 4.8 - Análises dos efeitos das variáveis independentes sobre a resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos

Variáveis do processo	Efeito		
	X/X ₀	PA	GS
Temperatura -T	-0,0475*	0,4924*	0,0925*
Concentração de sal -[s]	-0,0325*	0,2860*	0,1004*
Concentração de açúcar -[a]	-0,0308*	0,5999*	-0,1261*
Agitação - A	-0,0251*	0,4331*	0,0557
Corte - c	0,0756*	-0,8973*	-0,0794
T × [s]	-0,0044	-0,0429	0,0251
T × [a]	-0,0074*	0,0098	0,0117
T × A	0,0206*	-0,1646*	0,0624
T × c	-0,0104*	0,2907*	-0,2233*
[s] × [a]	0,0064*	-0,0725	-0,0406
[s] × A	-0,0052*	0,0192	0,0296
[s] × c	0,0002	-0,0047	0,0353
[a] × A	-0,0093*	0,1307	-0,0028
[a] × c	0,0124*	-0,0874	0,0051
A × c	-0,0111*	-0,1525*	0,1524*

*Efeito significativo, num intervalo de 95% de confiança.

Os cinco primeiros efeitos da Tabela (4.8) correspondem aos efeitos principais das variáveis. Os efeitos de interação são apresentados nas dez últimas linhas.

A importância da faixa de validade de um modelo que representa um planejamento experimental é comprovada ao serem comparadas as respostas obtidas para os diferentes fatores que se mostraram significativos na Tabela (4.2) àqueles da Tabela (4.8). Neste último caso, os fatores temperatura e concentrações de sal e de açúcar diminuem a umidade, aumentando a perda de água e o ganho de solutos, com exceção do açúcar que contribui para a diminuição deste último. O aumento da agitação e a redução do corte também contribuem para a diminuição da umidade, influenciando apenas sobre perda de água.

Dos efeitos cruzados podemos observar que:

(a) a temperatura apresenta efeitos significativos com :

- a concentração de açúcar diminuindo a umidade;
- a agitação aumentando a umidade e diminuindo a perda de água;
- o corte diminuindo a umidade, aumentando a perda de água e diminuindo o ganho de solutos. Interpreta-se este fato por um efeito preponderante do corte sobre a troca de massa.

(b) a concentração de sal apresenta efeitos significativos com:

- a concentração de açúcar aumentando a umidade;
- a agitação diminuindo a umidade;
- o corte aumentando a umidade.

(c) a concentração de açúcar possui efeitos cruzados significativos com:

- com agitação diminuindo a umidade;
- o corte aumentando a umidade.

(d) a agitação atua juntamente com o corte sobre as 3 respostas, diminuindo a umidade e a perda de água e aumentando o ganho de solutos.

Os coeficientes de regressão obtidos para o modelo quadrático, são mostrados na Tabela (4.9). Os coeficientes dos termos lineares são representados por **L**, e os coeficientes dos termos quadráticos por **Q**. Os parâmetros foram obtidos para o modelo codificado.

Tabela 4.9 – Coeficientes de regressão (codificados) para o modelo quadrático

	X/X ₀		PA		GS	
	Coef. De Regressão	Desvio da Média	Coef. de Regressão	Desvio da Média	Coef. de Regressão	Desvio da Média
Med/Inters.	0,7123*	0,0040	5,9933*	0,1122	0,8482*	0,0943
(x ₁) Temperatura (L)	-0,0238*	0,0008	0,2462*	0,0224	0,0462*	0,0188
(x ₁ ²) Temperatura (Q)	-0,0075*	0,0009	0,0810*	0,0253	0,1095*	0,0212
(x ₂) [Sal] (L)	-0,0162*	0,0008	0,1430*	0,0240	0,0502*	0,0202
(x ₂ ²) [Sal] (Q)	-0,0064*	0,0009	0,0446	0,0269	0,0391	0,0226
(x ₃) [Açúcar] (L)	-0,0154*	0,0009	0,3000*	0,0251	-0,0630*	0,0211
(x ₃ ²) [Açúcar] (Q)	-0,0044*	0,0010	0,0250	0,0291	0,0255	0,0244
(x ₄) Agitação (L)	-0,0126*	0,0008	0,2165*	0,0215	0,0279	0,0180
(x ₄ ²) Agitação (Q)	-0,0136*	0,0009	0,1009*	0,0244	0,1207*	0,0205
(x ₅) Corte (L)	0,0378*	0,0008	-0,4486*	0,0224	-0,0397	0,0188
(x ₅ ²) Corte (Q)	-0,0048*	0,0009	0,0191	0,0253	0,0005	0,0212
(x ₁ ×x ₂) T × [s] (L)	-0,0022	0,0010	-0,0215	0,0292	0,0125	0,0246
(x ₁ ×x ₃) T × [a] (L)	-0,0037*	0,0010	0,0049	0,0292	0,0058	0,0246
(x ₁ ×x ₄) T × A (L)	0,0103*	0,0010	-0,0823*	0,0292	0,0312	0,0246
(x ₁ ×x ₅) T × c (L)	-0,0052*	0,0010	0,1454*	0,0292	-0,1117*	0,0246
(x ₂ ×x ₃) [s] × [a] (L)	0,0032*	0,0010	-0,0362	0,0292	-0,0203	0,0246
(x ₂ ×x ₄) [s] × A (L)	-0,0026*	0,0010	0,0096	0,0292	0,0148	0,0246
(x ₂ ×x ₅) [s] × c (L)	0,0001	0,0010	-0,0023	0,0292	0,0176	0,0246
(x ₃ ×x ₄) [a] × A (L)	-0,0046*	0,0010	0,0654	0,0292	-0,0014	0,0246
(x ₃ ×x ₅) [a] × c (L)	0,0062*	0,0010	-0,0437	0,0292	0,0025	0,0246
(x ₄ ×x ₅) A × c (L)	-0,0056*	0,0010	-0,0763*	0,0292	0,0762*	0,0246

* Efeito significativo, num intervalo de 95% de confiança;

Levando em consideração apenas os coeficientes de regressão estatisticamente significativos, obtêm-se os modelos finais, mostrados nas Equações (4.4) a (4.6), para umidade, perda de água e ganho de solutos, respectivamente.

$$\begin{aligned}
 X/X_0 = & 0,7123 - 0,0238x_1 - 0,0075x_1^2 - 0,0162x_2 - 0,0064x_2^2 - 0,0154x_3 - 0,0044x_3^2 \\
 & - 0,0126x_4 - 0,0136x_4^2 + 0,0378x_5 - 0,0048x_5^2 - 0,0037x_1x_3 \\
 & + 0,0103x_1x_4 - 0,0052x_1x_5 + 0,0032x_2x_3 - 0,0026x_2x_4 - 0,0046x_3x_4 \\
 & + 0,0062x_3x_5 - 0,0056x_4x_5
 \end{aligned}
 \tag{4.4}$$

$$\begin{aligned}
 PA = & 5,9933 + 0,2462x_1 + 0,081x_1^2 + 0,143x_2 + 0,30x_3 + 0,2165x_4 + 0,1009x_4^2 \\
 & - 0,4486x_5 - 0,823x_1x_4 + 0,1454x_1x_5 - 0,0763x_4x_5
 \end{aligned}
 \tag{4.5}$$

$$\begin{aligned}
 GS = & 0,8482 + 0,0462x_1 + 0,1095x_1^2 + 0,0502x_2 - 0,0630x_3 + 0,1207x_4^2 \\
 & - 0,1117x_1x_5 - 0,0762x_4x_5
 \end{aligned}
 \tag{4.6}$$

O teste F de significância, foi aplicado para avaliação do desempenho do modelo relativo à umidade, à perda de água e ao ganho de solutos (Tabelas 4.10, 4.11 e 4.12).

Tabela 4.10 - Análise de variância mostrando a significância estatística sobre a umidade.

Fonte de Variação	GL ⁽¹⁾	SQ ⁽²⁾	Teste de F ⁽³⁾	
	(X/X ₀)		F _{calc}	F _{tab}
Regressão (R)	20 (p-1)	0,1634	F _{R,r} = 20,11	1,92
Resíduo (r)	31 (n-p)	0,0126		
Falta de Ajuste (fa)	22 (m-p)	0,0123	F _{fa,ep} = 16,43	2,92
Erro Puro (ep)	9 (n-m)	0,0003		
Total	51 (n-1)	0,1703		
% Variação Explicada (R ²) ⁽⁴⁾	92,84			

(1) GL = Graus de Liberdade; (2) SQ = Soma dos Quadrados;
 (3) Nível de significância de 95%; (4) % de variação explicada - SQ_R/SQ_T.

Através do exame do valor estimado de F_{calc} foi encontrado um valor cerca de 10 vezes maior que o valor tabelado F_{R,r,tab} = 1,92, referente a umidade. Para a perda de água, F_{calc} é aproximadamente 9 vezes o F_{tab}, sendo para o ganho de solutos, levemente superior (1,17 vezes). A variação devido ao modelo é significativamente superior à variação não explicada, para as respostas em umidade e perda de água, portanto, o modelo é considerado válido nestes dois casos.

Tabela 4.11 - Análise de variância mostrando a significância estatística sobre a perda de água

Fonte de Variação	GL ⁽¹⁾ (PA)	SQ ⁽²⁾	Teste de F ⁽³⁾	
			F _{calc}	F _{tab}
Regressão (R)	20	24,49	F _{R,r} = 17,80	1,92
Resíduo (r)	31	2,13		
Falta de Ajuste (fa)	22	1,89	F _{fa,ep} = 3,14	2,92
Erro Puro (ep)	9	0,256		
Total	51	26,63		
% Variação Explicada (R ²) ⁽⁴⁾	91,99			

(1) GL = Graus de Liberdade;

(2) SQ = Soma dos Quadrados;

(3) Nível de significância de 95%;

(4) % de variação explicada - SQ_R/SQ_T.**Tabela 4.12** - Análise de variância mostrando a significância estatística sobre o ganho de solutos

Fonte de Variação	GL ⁽¹⁾ (GS)	SQ ⁽²⁾	Teste de F ⁽³⁾	
			F _{calc}	F _{tab}
Regressão (R)	20	2,956	F _{R,r} = 2,55	1,92
Resíduo (r)	31	1,794		
Falta de Ajuste (fa)	22	1,620	F _{fa,ep} = 3,82	2,92
Erro Puro (ep)	9	0,174		
Total	51	4,750		
% Variação Explicada (R ²) ⁽⁴⁾	62,23			

(1) GL = Graus de Liberdade;

(2) SQ = Soma dos Quadrados;

(3) Nível de significância de 95%;

(4) % de variação explicada - SQ_R/SQ_T.

A influência de erros e incertezas experimentais, bem como a variação da matéria prima pode ser avaliada aplicando-se o teste F à falta de ajuste e ao erro puro. Observa-se neste caso, que a variabilidade do modelo é devida principalmente a falta de ajuste, quando comparada com o erro puro. Esta falta de ajuste é observada na resposta em umidade, onde o valor de $F_{fa,ep;calc} \cong 5 F_{fa,ep;tab}$. Para a perda de água e o ganho de solutos, a falta de ajuste não é tão

evidente, sendo que a variabilidade do modelo possui maior influência do erro puro, os valores de F calculado são levemente superiores ao valor tabelado, para ambas as respostas. O modelo mostrou um bom desempenho para a umidade e a perda de água, sendo os valores da variação explicada 92,84% e 91,99%. Para o ganho de solutos, a variação explicada apresentou um valor de 62,23%.

As Figuras (4.11) a (4.13) apresentam os valores previstos pelo modelo quadrático de ajuste em função dos valores observados. Verifica-se que os dados obtidos experimentalmente apresentam pequena dispersão em torno do modelo que foi utilizado para gerar as superfícies de respostas, das combinações possíveis das diferentes variáveis. Supõe-se que a maior dispersão observada na Figura (4.13) deve-se ao acúmulo de solutos na superfície do produto. Esta superfície é uma variável intrínseca do produto, e portanto, não controlável, cuja faixa de variação é ampla.

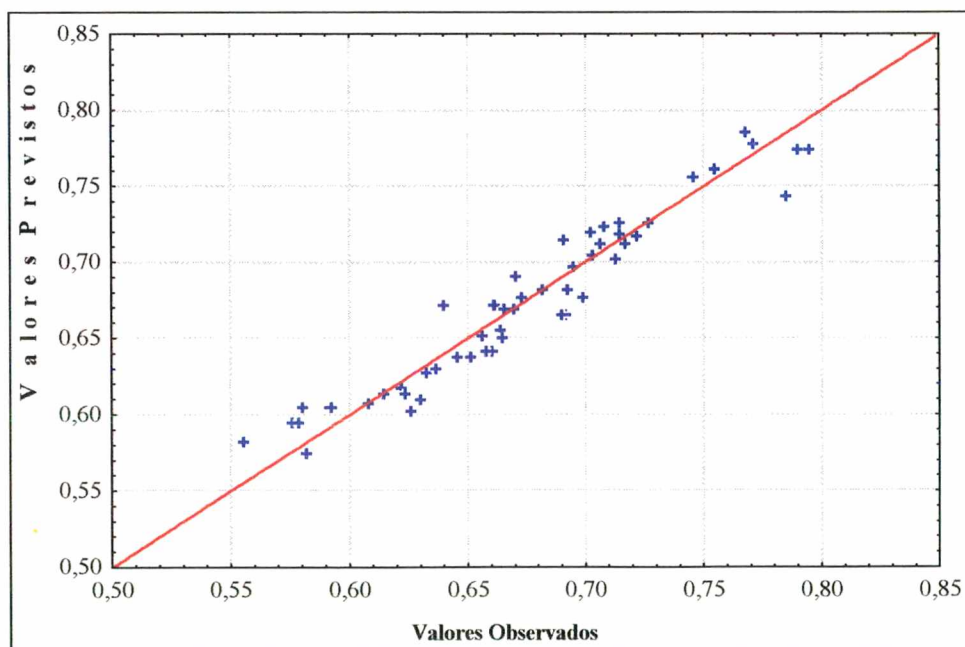


Figura 4.11 – Valores observados (+) em função dos valores previstos (-) para a umidade

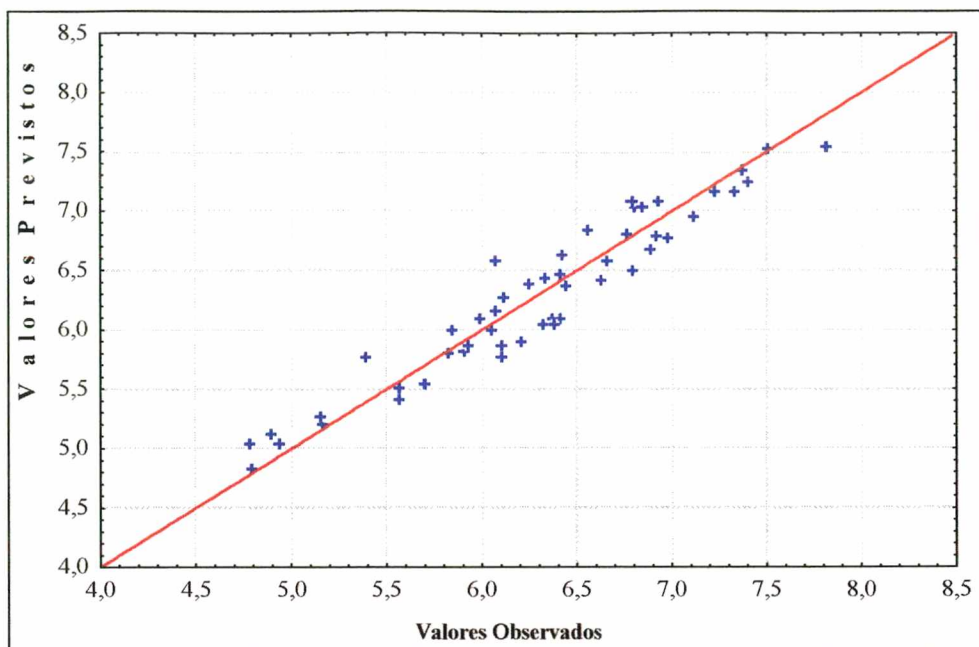


Figura 4.12 – Valores observados (+) em função dos valores previstos (-) para a perda de água

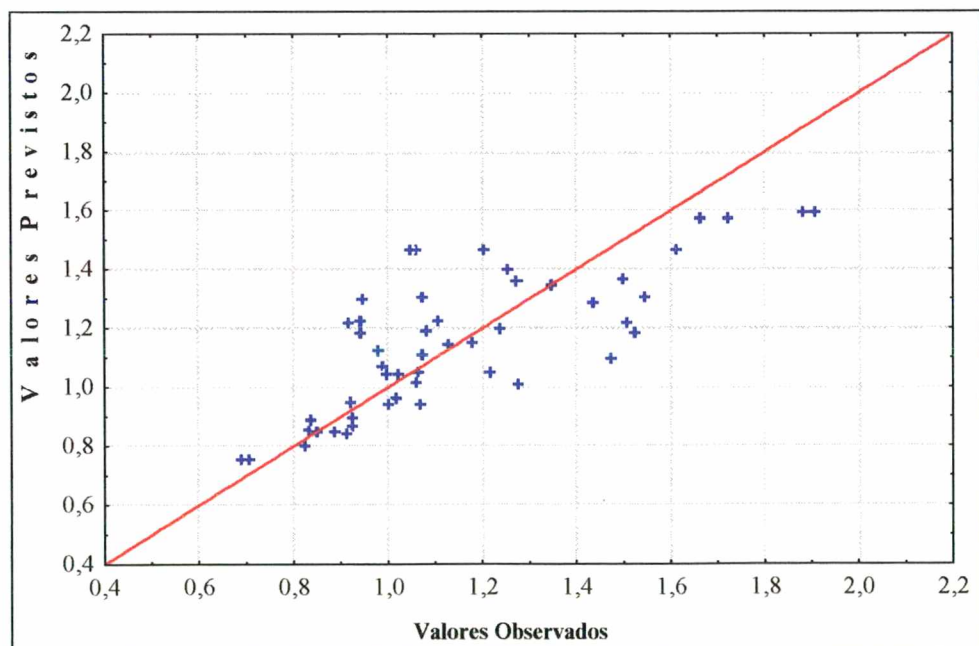


Figura 4.13 – Valores observados (+) em função dos valores previstos (-) para o ganho de solutos

Análises prévias deste trabalho mostraram uma grande dificuldade em conciliar a otimização conjunta das respostas, devido ao fato de que a umidade e a perda de água apresentam direção oposta ao ganho de solutos, com relação ao ótimo desejado para este trabalho (maior perda de água). Como a umidade leva em consideração o ganho de solutos, optou-se desta forma, por otimizar a umidade e a perda de água. As curvas de nível geradas para o ganho de solutos, são mostradas no Apêndice B.

Para a determinação da faixa ótima, foram analisadas as superfícies de resposta geradas pelo modelo quadrático para a umidade (Figuras 4.14 a 4.23) e para a perda de água (Apêndice C), em função das variáveis: temperatura, concentração de sal, concentração de açúcar, espessura de corte e agitação. Em todas as superfícies, as variáveis não plotadas foram fixadas no ponto central.

De acordo com a literatura, a desidratação osmótica torna-se interessante para redução de umidade na faixa de 40 a 50%. Definiu-se então como regiões desejadas aquelas que abrangem valores de umidade inferiores a 0,6 e conseqüente perda de água superior a 6,5g/g_{ssi}.

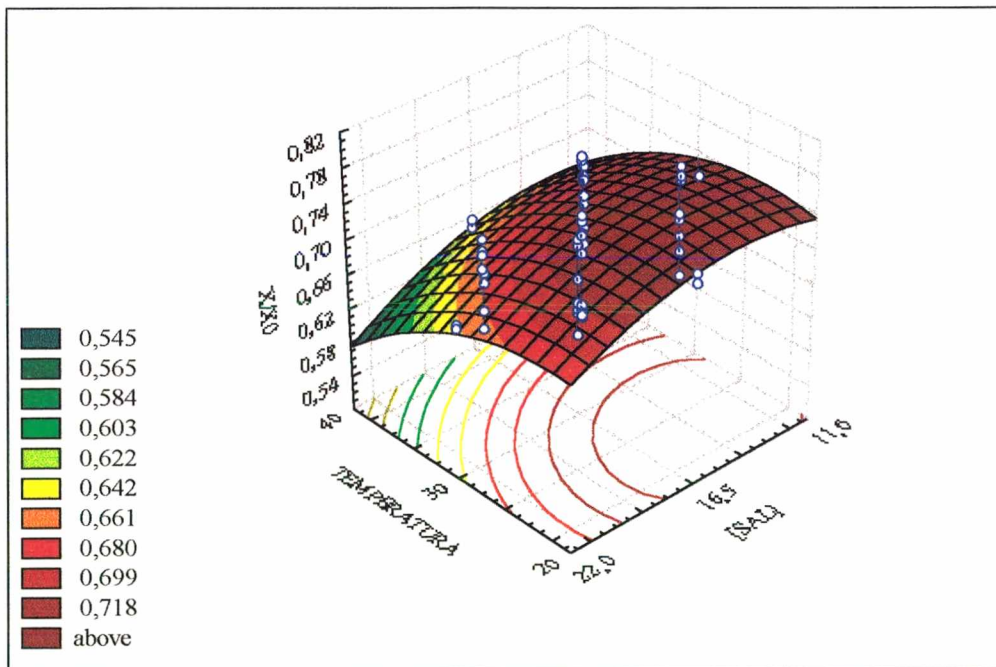


Figura 4.14 – Superfície de resposta da umidade em função da temperatura e da concentração de sal

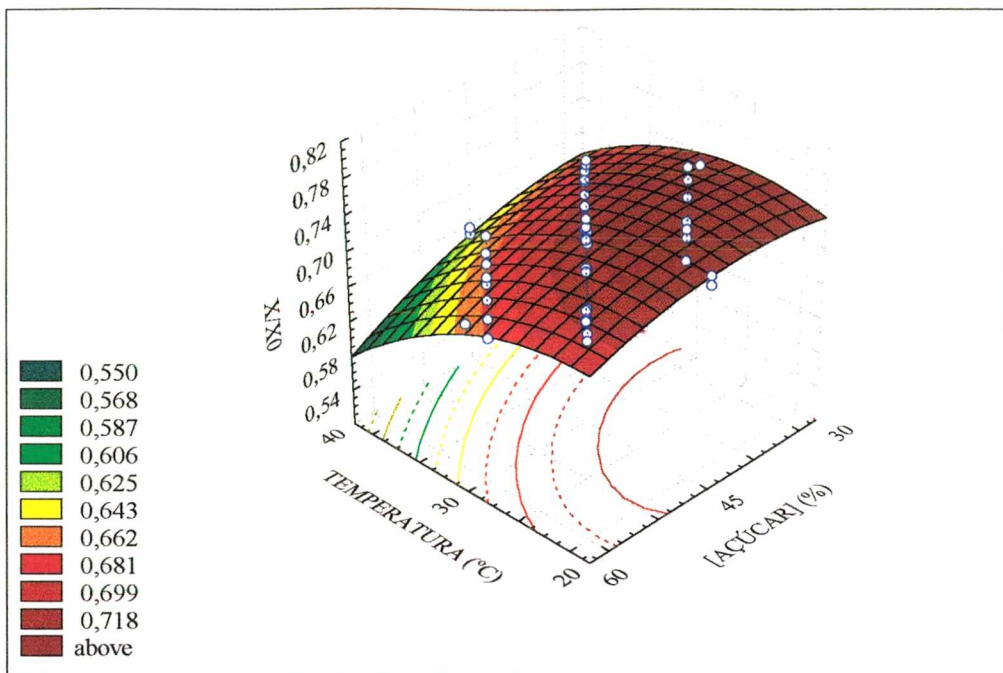


Figura 4.15 – Superfície de resposta da umidade em função da temperatura e da concentração de açúcar

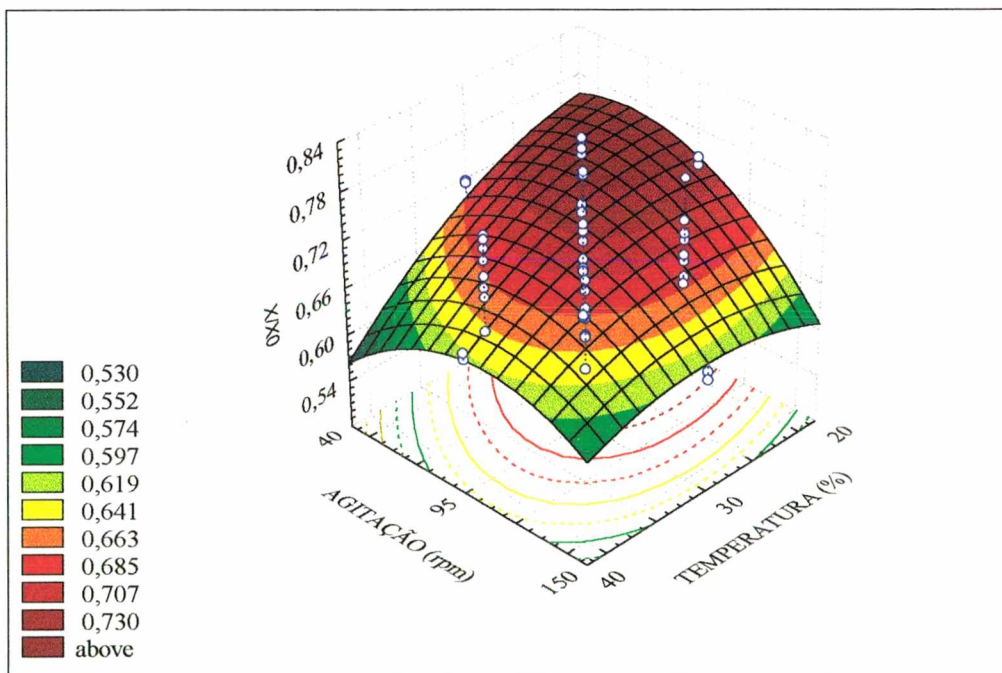


Figura 4.16 – Superfície de resposta da umidade em função da agitação e da temperatura

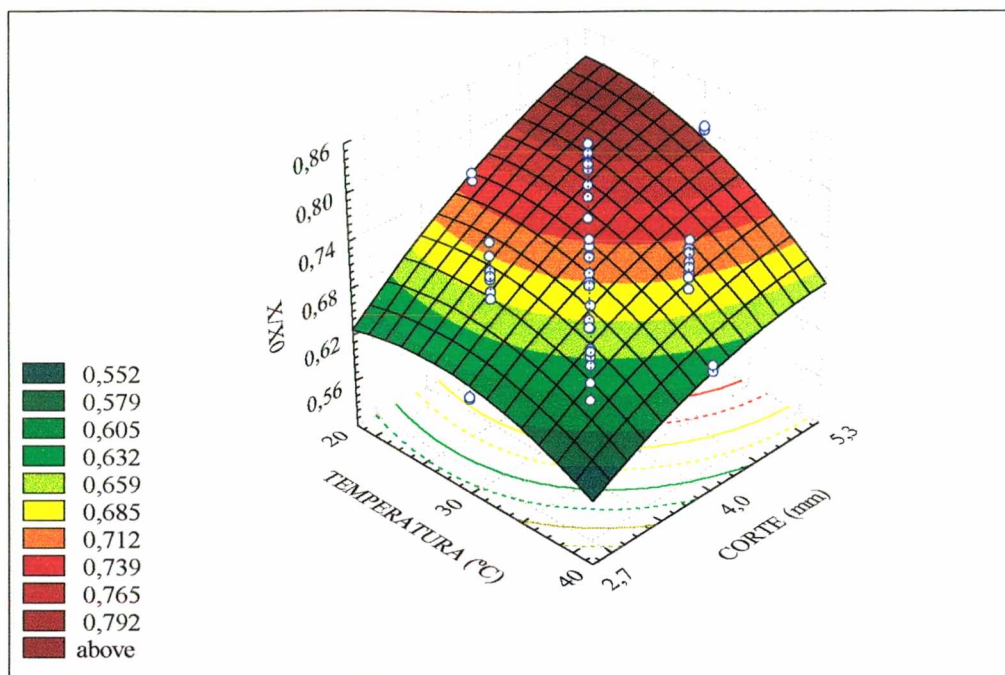


Figura 4.17 – Superfície de resposta da umidade em função da temperatura e do corte

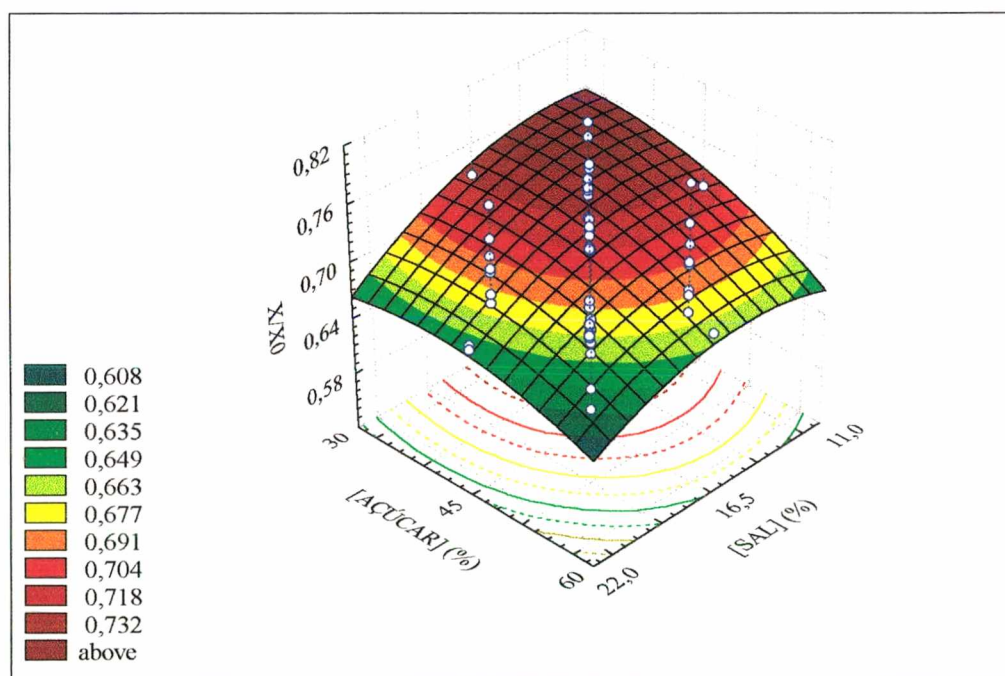


Figura 4.18 – Superfície de resposta da umidade em função da concentração de açúcar e da concentração de sal

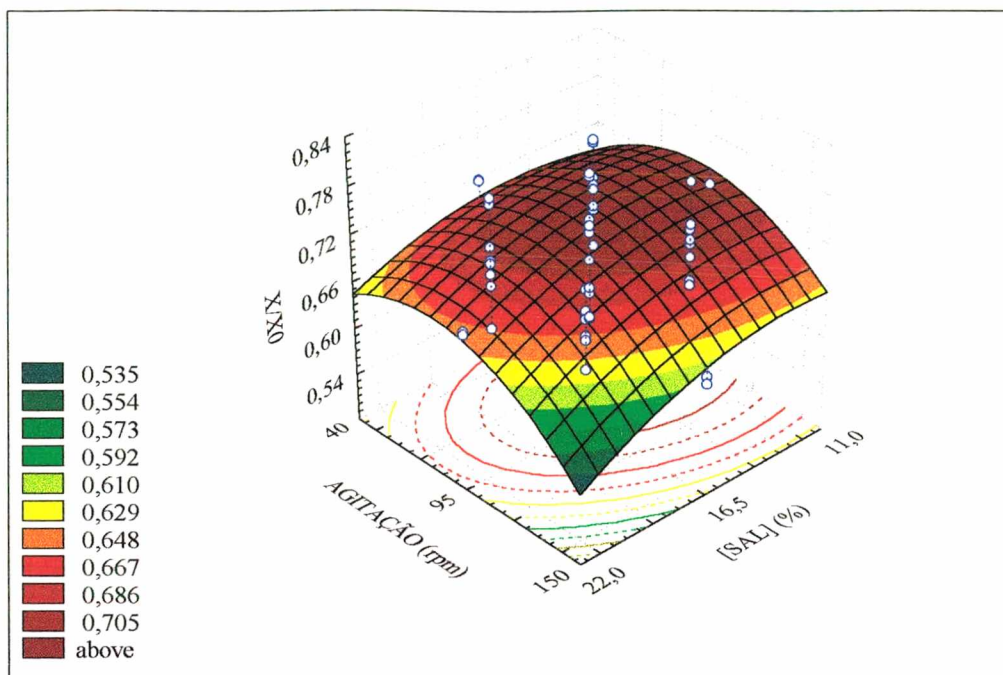


Figura 4.19 – Superfície de resposta da umidade em função da agitação e da concentração de sal

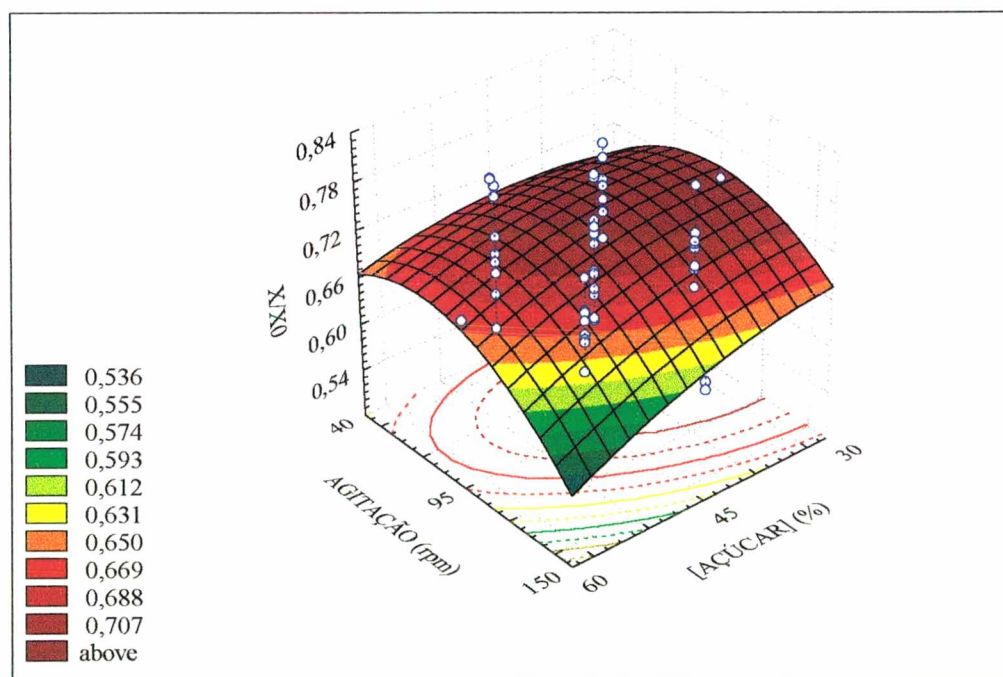


Figura 4.20 – Superfície de resposta da umidade em função da agitação e da concentração de açúcar

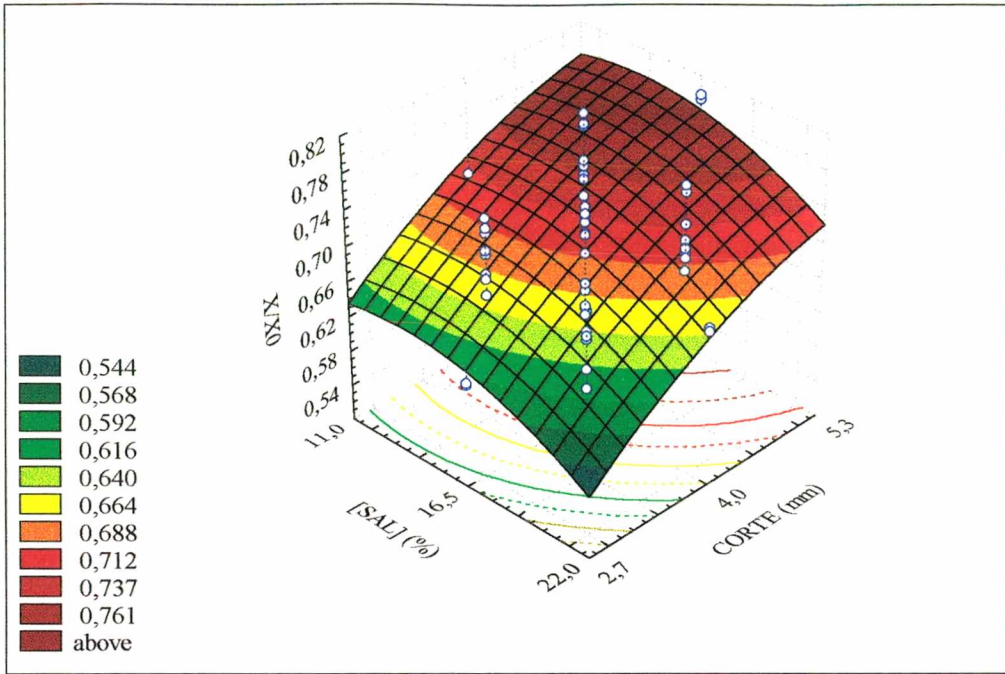


Figura 4.21 – Superfície de resposta da umidade em função da concentração de sal e do corte

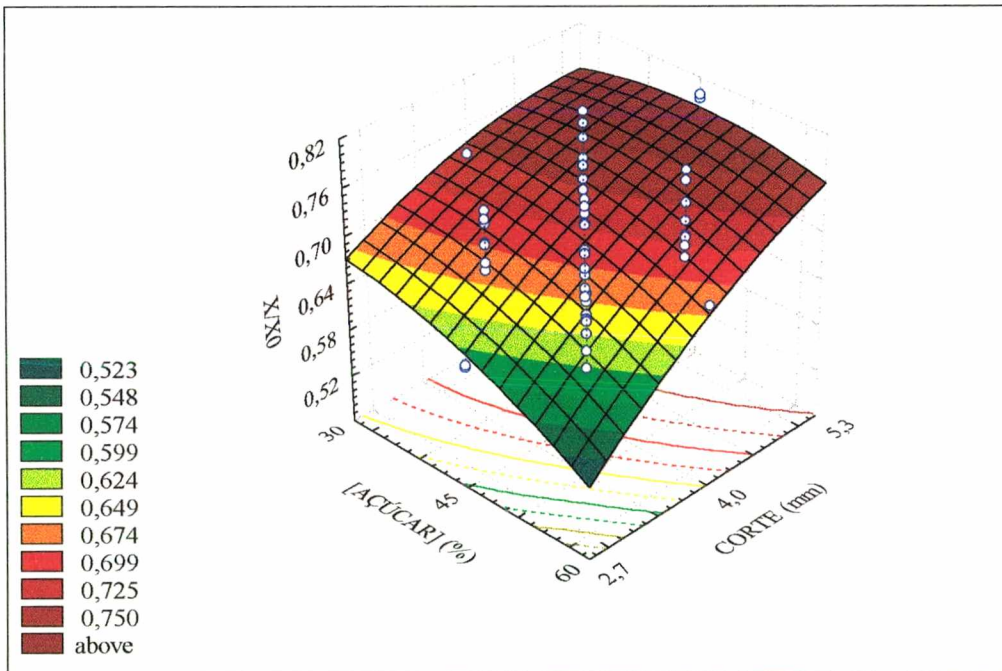


Figura 4.22 – Superfície de resposta da umidade em função da concentração de açúcar e do corte

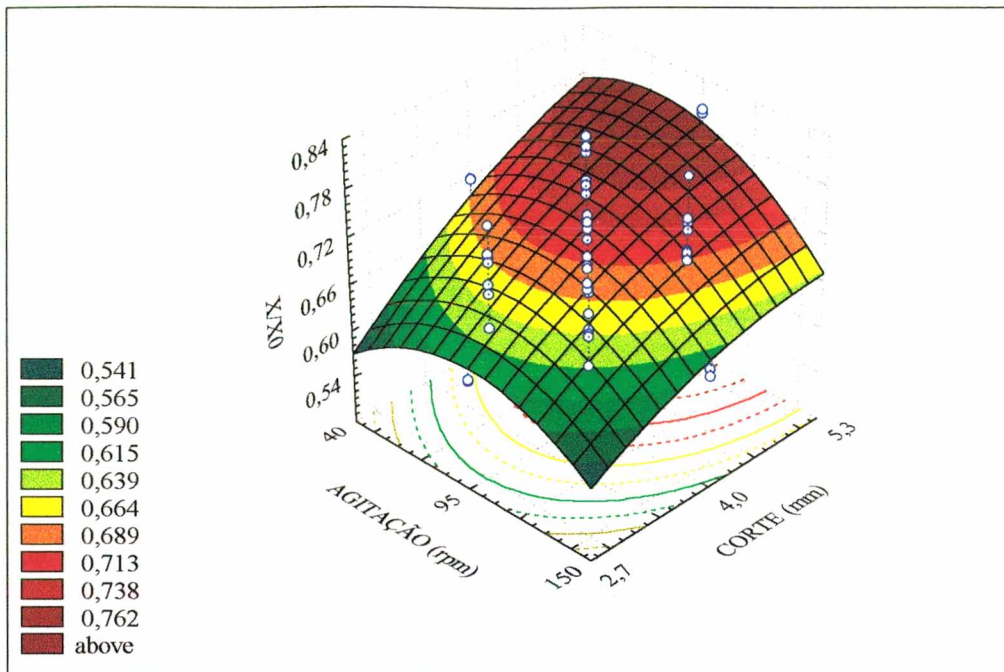


Figura 4.23 – Superfície de resposta da umidade em função da agitação e do corte

As Figuras (4.24) a (4.35) mostram as curvas de nível referentes às superfícies de resposta geradas pelos modelos quadráticos, relativos à umidade e à perda de água. Estas curvas foram apresentadas para visualização da forma de obtenção das faixas ótimas de processamento.

Observando-se os gráficos [sal] \times temperatura (Figuras 4.24 e 4.25), nota-se que quanto maiores a concentração de sal e a temperatura, menor a umidade e maior a perda de água. Nestas figuras, as áreas que satisfazem os limites desejados de X/X_0 e PA encontram-se hachurados. No entanto, um limite é imposto pela temperatura, no que diz respeito à perda de água mínima de 6,5 g/g_{ssi}. Este limite, que deve ser o mesmo para as duas variáveis dependentes consideradas, é ilustrado pela linha azul, presente nos dois gráficos. A linha de temperatura constante de 37,4°C, intercepta a curva de nível de X/X_0 igual a 0,6, para uma concentração de sal de 20%. Valores de concentração inferiores a este, aumentam a umidade. Assim, para estas variáveis, a área ótima selecionada é representada pelas hachuras azuis, onde a concentração de sal deve ser igual ou superior 20% e a temperatura superior a 37,4°C.

Nos gráficos [açúcar] × temperatura, Figuras (4.26) e (4.27), tomando-se como limite a temperatura de 37,4°C já estabelecida, através do mesmo procedimento obtém-se um limite inferior de concentração de açúcar de 54,5%. Pode-se observar que esta região poderia ser mais ampla se fosse considerada somente a PA, onde o limite inferior da concentração de açúcar seria próximo a 40%.

No que diz respeito ao corte, a faixa ótima compreende as espessuras de 2,7 a 3,4mm, como ilustra a Figura (4.28). Pode-se observar que esta região é apenas uma pequena fração das possíveis combinações para a perda de água desejada (área hachurada da Figura 4.29).

A análise das Figuras (4.30) e (4.31), agitação × temperatura mostra, com relação à umidade que, para temperaturas acima 37,4°C, duas faixas de agitação, bastante estreitas, podem ser utilizadas: 40 a 58 rpm e de 142 a 150rpm. Para PA, acima da temperatura de 37,4°C qualquer agitação satisfaz a condição imposta ($PA > 6,5$).

Na análise da superfície de resposta complementar da umidade em função das concentrações de açúcar e sal (Figura 4.32), observa-se que a região otimizada limitada pelas concentrações de 20% de sal e 54,5% de açúcar, corresponde a $X/X_0 \geq 0,65$, acima da faixa desejada. Com relação a PA, este problema não foi observado (Figura 4.33).

Estas faixas das variáveis independentes foram obtidas, considerando-se as variáveis não graficadas no nível zero. Gerando novas superfícies de resposta por meio da fixação dos fatores em níveis tendendo ao ótimo, isto é, as concentrações de sal e de açúcar em 20% (nível 1,5) e 60% (nível $+\alpha$) e corte em 2,7mm (nível $-\alpha$), as faixas das respostas são consideravelmente ampliadas.

A Figura (4.34) mostra que para estes novos níveis podem ser usados concentrações menores de sal e açúcar, 17,7% e 40,3%, respectivamente. Por este gráfico, pode-se estimar que a 20% de sal e 60% de açúcar a umidade do produto seria aproximadamente 0,37 e $PA > 9$. Para a PA, Figura (4.35), qualquer valor de concentração de sal e de açúcar, acima do valor mínimo estudado, 11% de sal e 30% de açúcar, compreende a mínima perda de água desejada (6,5).

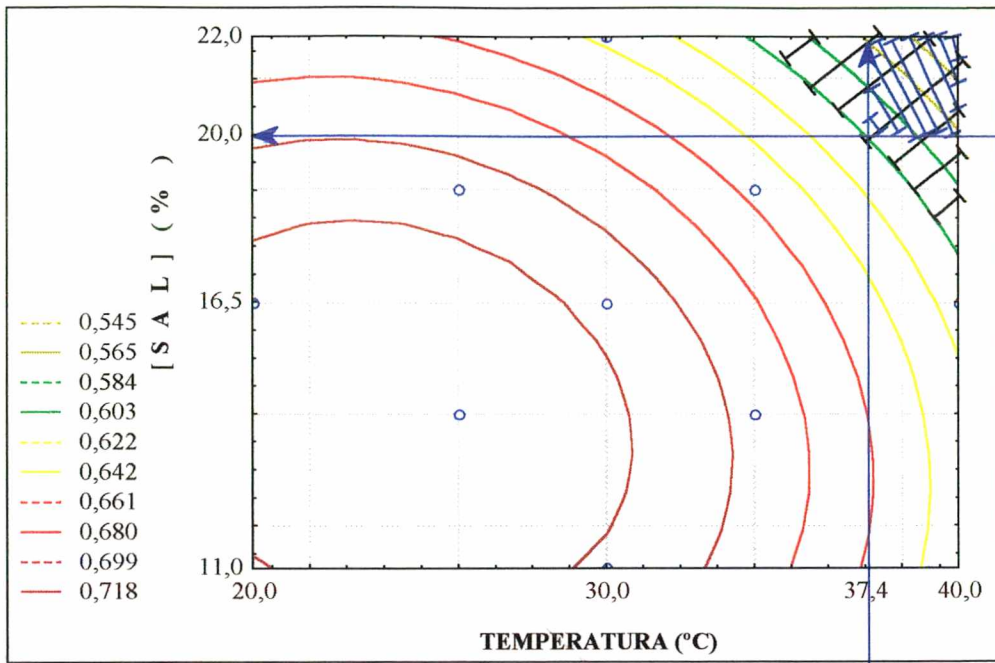


Figura 4.24 – Curvas de nível da umidade em função da concentração de sal e da temperatura

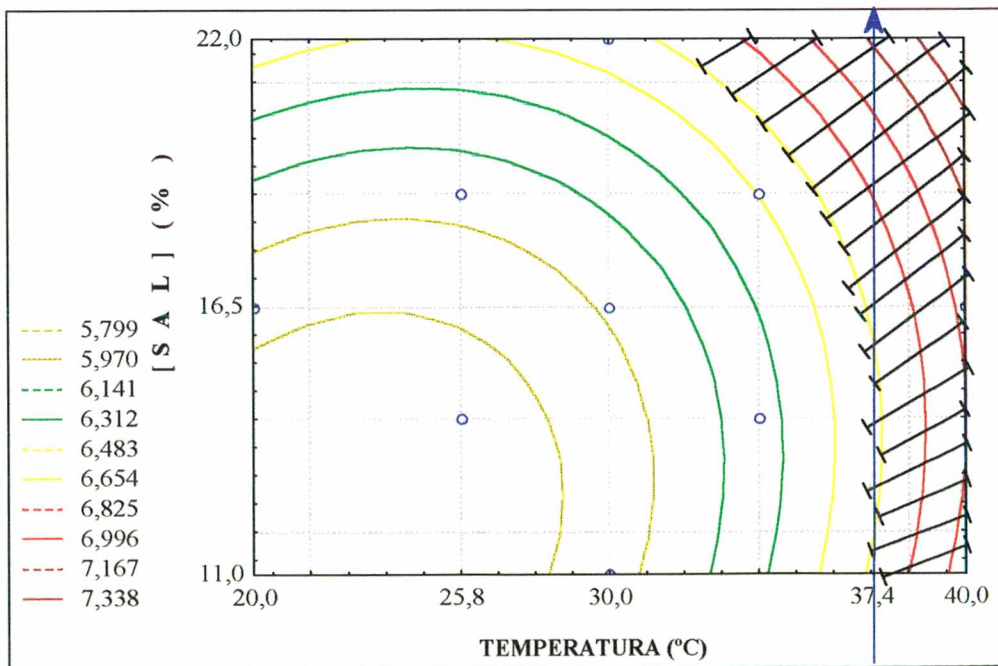


Figura 4.25 – Curvas de nível da perda de água em função da concentração de sal e da temperatura

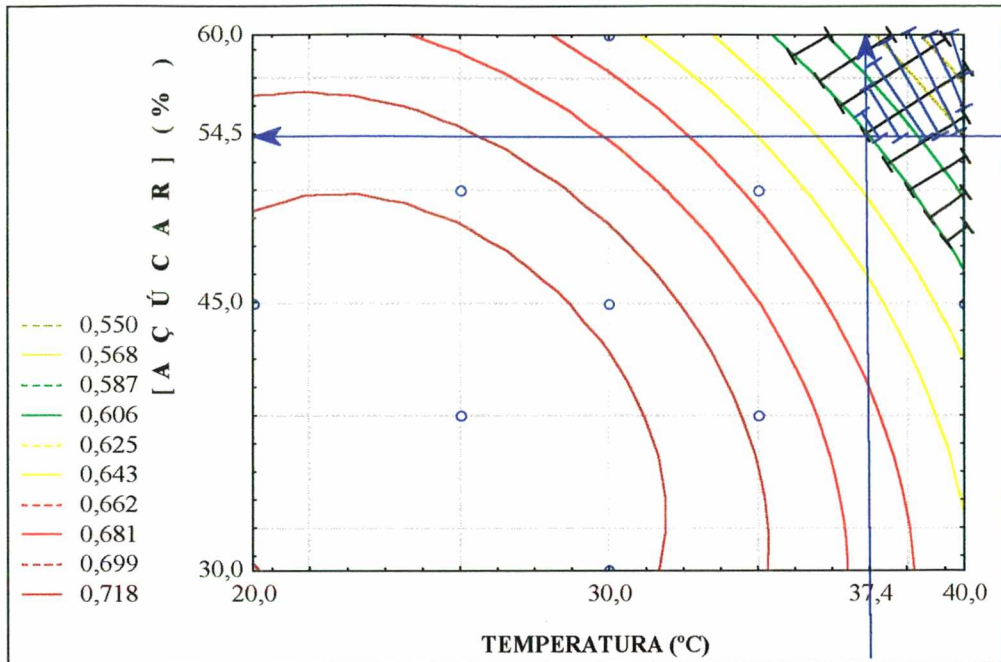


Figura 4.26 – Curvas de nível da umidade em função da concentração de açúcar e da temperatura

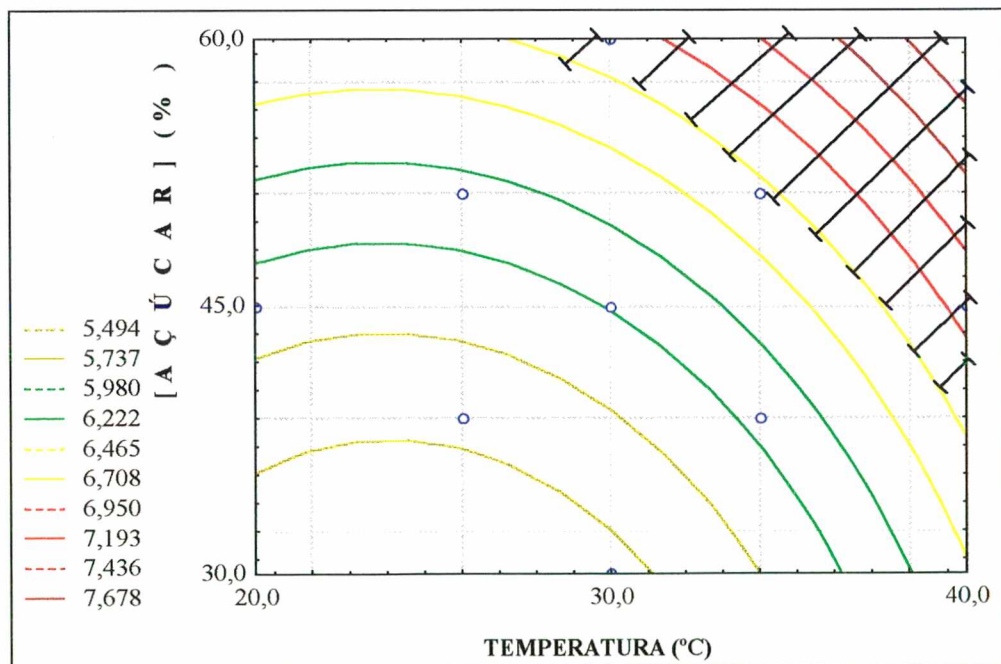


Figura 4.27 – Curvas de nível da perda de água em função da concentração de açúcar e da temperatura

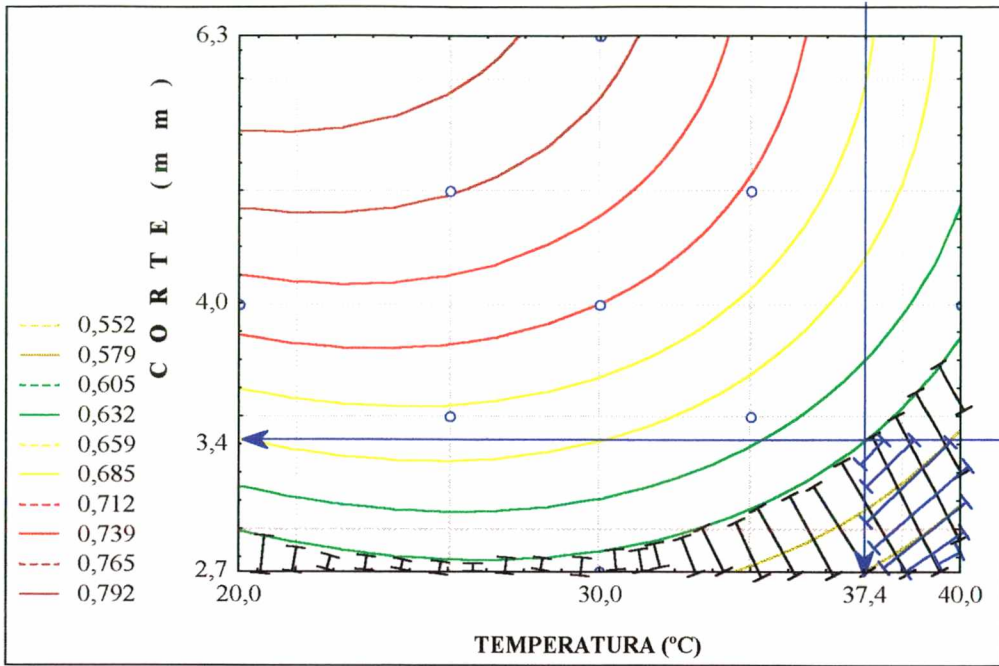


Figura 4.28 – Curvas de nível da umidade em função do corte e da temperatura

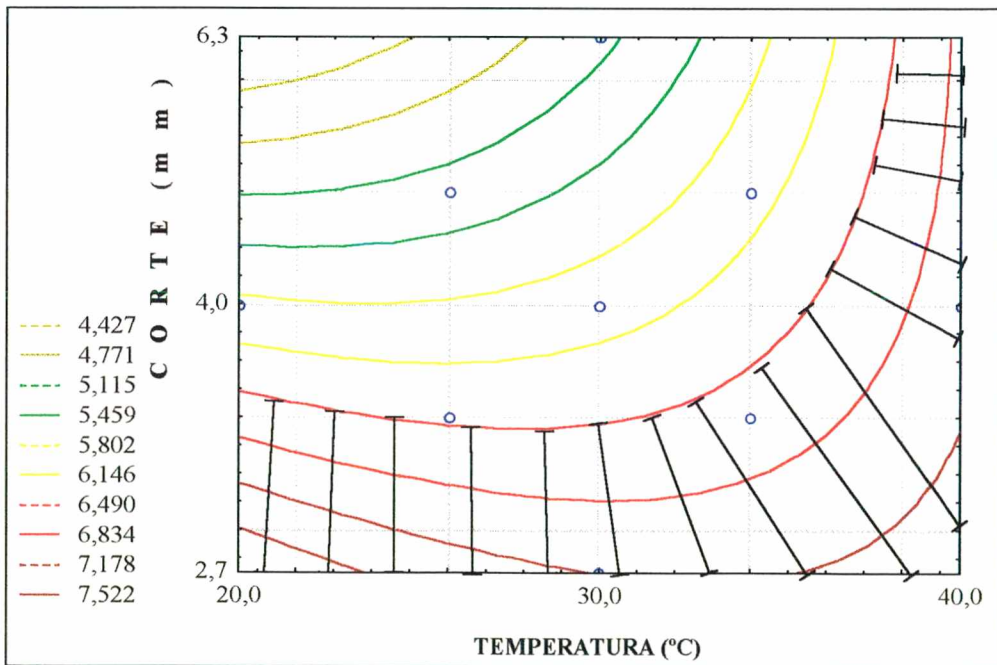


Figura 4.29 – Curvas de nível da perda de água em função do corte e da temperatura

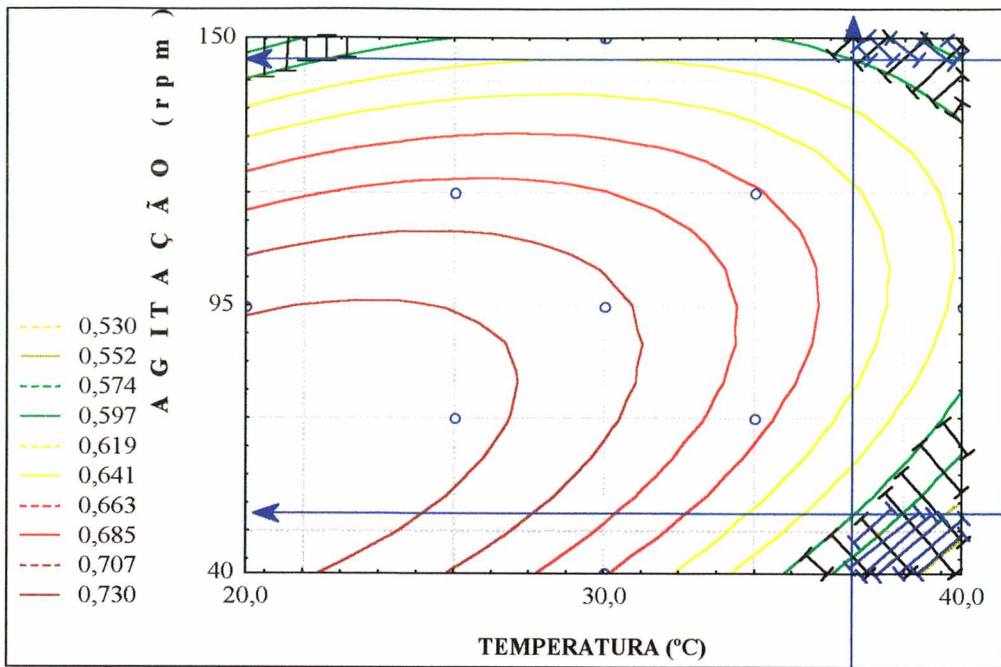


Figura 4.30 – Curvas de nível da umidade em função agitação e da temperatura

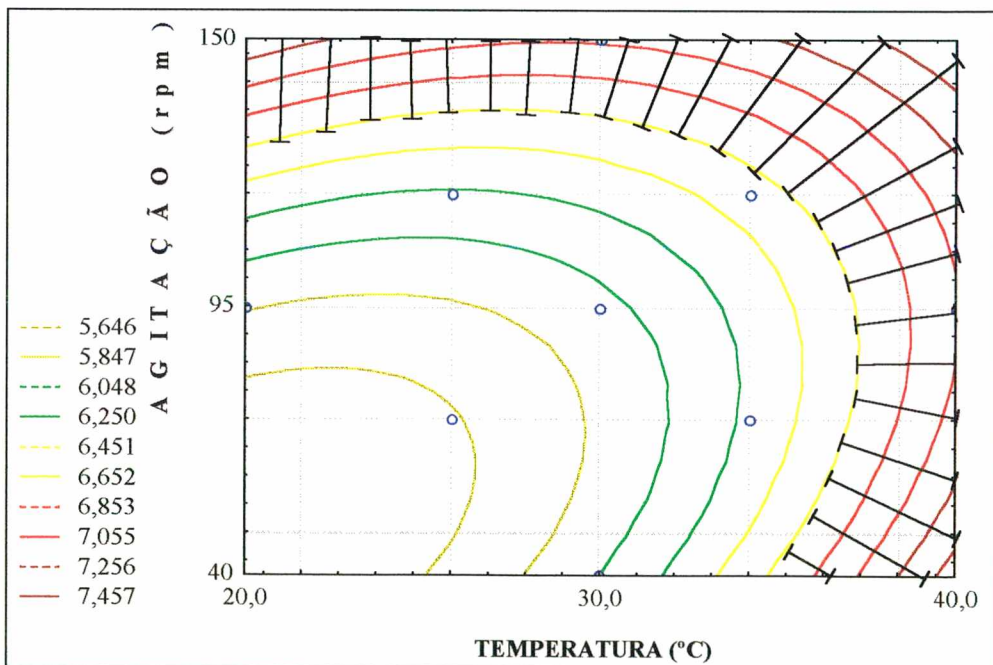


Figura 4.31 – Curvas de nível da perda de água em função agitação e da temperatura

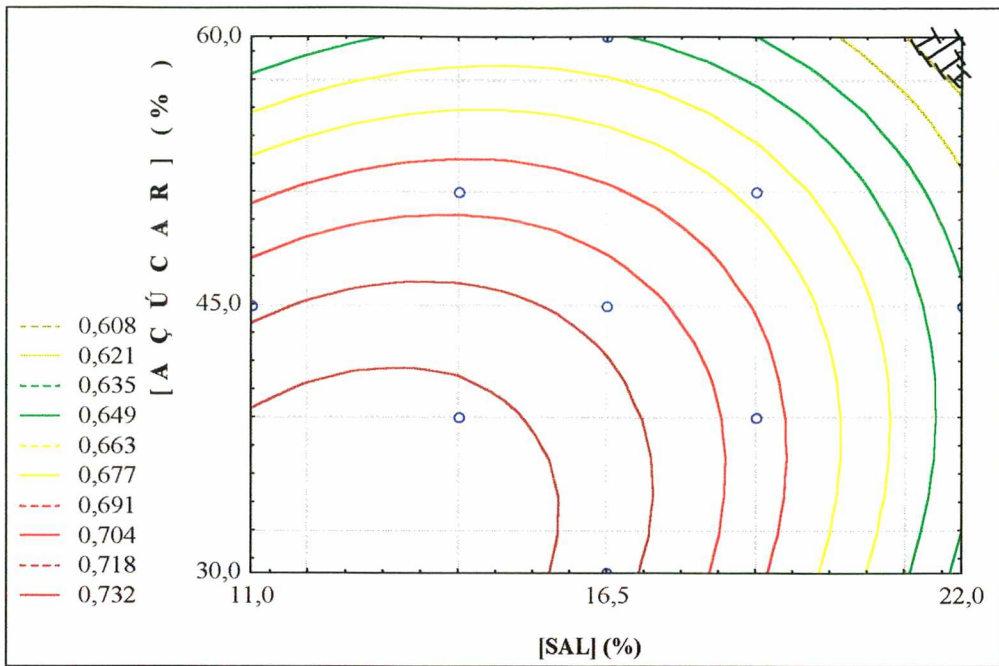


Figura 4.32 – Curvas de nível da umidade em função concentração de açúcar e da concentração de sal

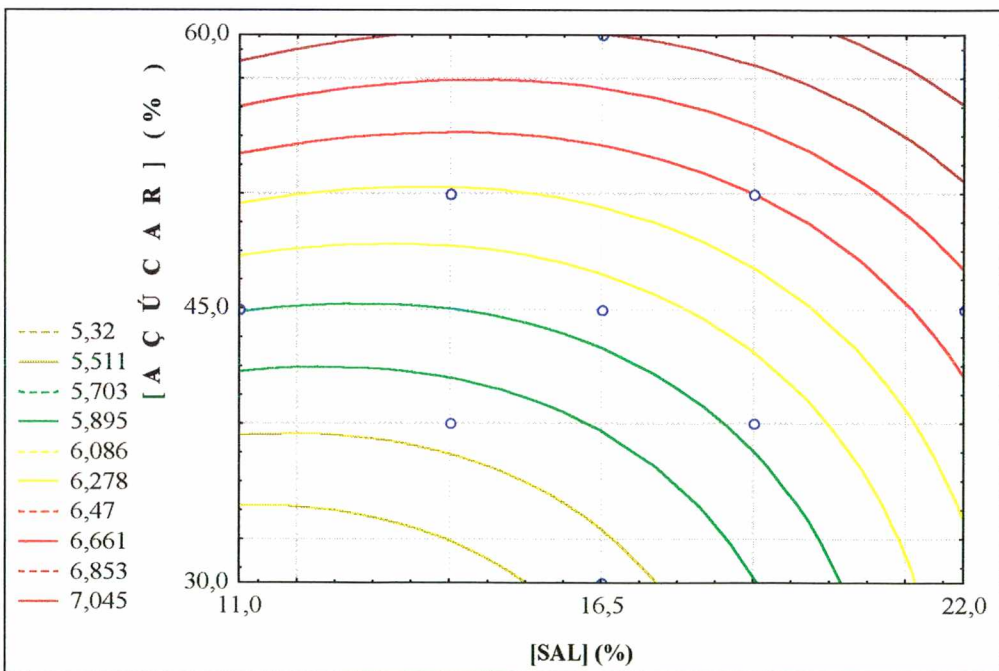


Figura 4.33 – Curvas de nível da perda de água, em função concentração de açúcar e da concentração de sal

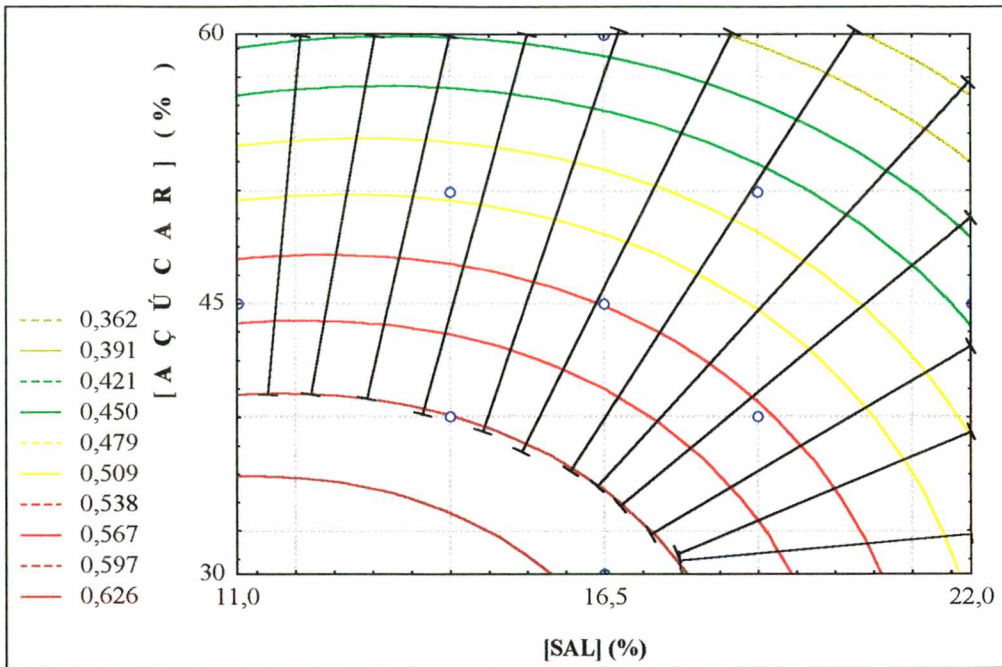


Figura 4.34 – Curvas de nível da umidade em função concentração de açúcar e da concentração de sal, para Temperatura=40°C, Agitação=118rpm e corte=2,7mm

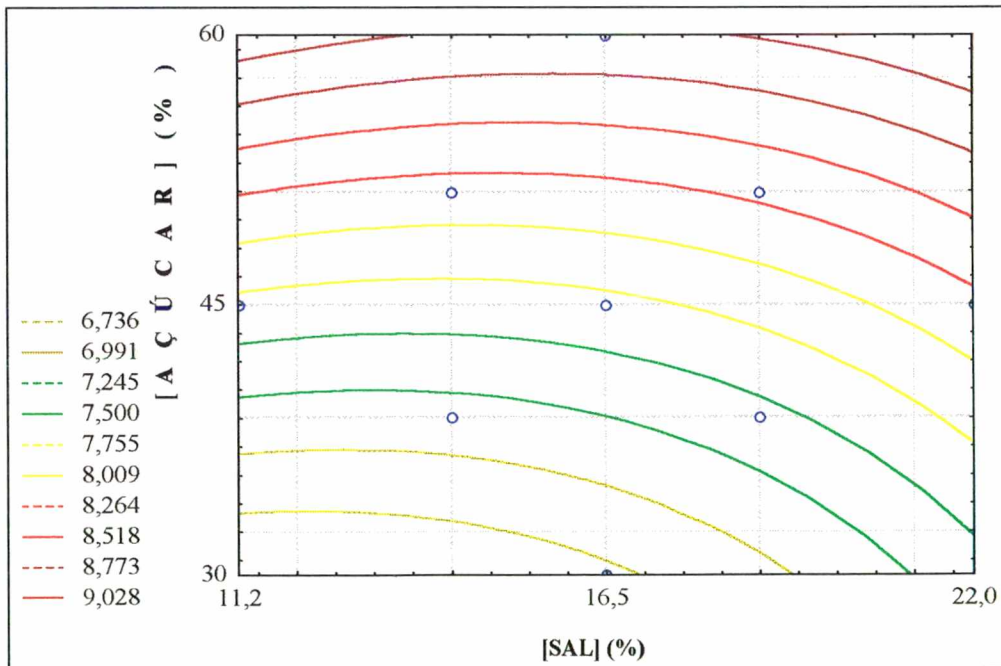


Figura 4.35 – Curvas de nível da perda de água em função concentração de açúcar e da concentração de sal, para Temperatura=40°C, Agitação=118rpm e corte=2,7mm

Em função da análise das curvas de nível das superfícies de resposta, pode-se verificar o comportamento do processo, bem como definir a melhor faixa de operação, ou faixa ótima onde a umidade é mínima e a perda de água é máxima.

A faixa de temperaturas variando de 37,4 a 40°C, mostrou-se a mais adequada para o processo. A temperatura de 40°C, foi escolhida como ótima, estando de acordo com a literatura (Biswal *et al.*, 1991; Lazarides *et al.*, 1995a; Marcote e Le Maguer, 1991; Raoult-Wack *et al.*, 1991).

Para elevadas concentrações de solutos, foram verificadas as melhores condições de processamento, menor umidade e maior perda de água. O processo de desidratação osmótica, geralmente é favorecido pela utilização de soluções de elevada concentração, variando de 50 a 75g de solutos / 100g de solução (Raoult-Wack *et al.*, 1991). A faixa que compreende a maior concentração de solutos (sal e açúcar) foi escolhida como faixa ótima, ou seja, concentração de sal variando de 20 a 22% e concentração de açúcar de 54,5 a 60%. Como ponto ótimo de concentração, utilizou-se uma solução composta por 20% de sal e 60% de açúcar.

Agitações mais elevadas, forneceram as melhores condições de processamento. O nível +1 (118rpm) foi tomado como ponto de partida neste trabalho. Observa-se que agitação tem influência fundamental sobre a velocidade de troca (especialmente no caso de soluções concentradas), aumentando a perda de água e o diminuindo o ganho de solutos (Raoult-Wack *et al.*, 1991).

A faixa de espessuras de corte que apresentou os melhores resultados, em termos de mínima umidade e máxima perda de água, foi a faixa de 2,7 a 3,4mm espessura. Neste caso, escolheu-se a espessura de corte do limite inferior, ou seja, de 2,7mm. Este resultado está de acordo com o estudo relativo ao efeito da geometria do produto sobre a umidade, perda de água e ganho de solutos (Novy Quadri *et al.*, 1996). Este estudo, realizado para cebola cortada em quatro partes iguais (no sentido longitudinal), com e sem película separadora das camadas; cebolas cortadas em rodela (sentido transversal) e cebolas cortadas em pequenos retângulos (picadinha). Verificou-se através análise realizada para cebola cortada em quatro partes, que a película separadora é muito resistente à transferência de massa. O melhor corte encontrado foi

aquele que confere a geometria de fatias, devido à sua baixa resistência à transferência de massa na face cortada. Para maiores espessuras de corte cilíndricos, existe considerável área recoberta com a película separadora, que pouco contribui para desidratação. A transferência de massa portanto, ocorre preferencialmente no sentido perpendicular ao corte.

Como resultado da otimização do processo de desidratação osmótica, para esta faixa de estudo, considerou-se como condição ótima, a temperatura de processo 40°C; solução de osmose composta por 20% de sal, 60% de açúcar; agitação de 118rpm e 2,7mm de espessura de corte.

Para verificação dos resultados obtidos no planejamento experimental, através da análise de superfície de resposta, realizaram-se experimentos na condição ótima de processamento, os quais foram comparados aos resultados obtidos através das Equações (4.4), (4.5) e (4.6), e que são mostrados na Tabela (4.13). Nas condições impostas, a umidade e perda de água atingidas foram maiores que as desejadas inicialmente.

Tabela 4.13 – Resultados obtidos para o ponto ótimo* (observados e previstos)

	Valores observados	Valores previstos	Intervalo de confiança para os valores previstos	
			- 95%	+ 95%
Umidade (X/X ₀)	0,4240 ± 0,1223	0,3633	0,2379	0,4884
Perda de água (PA)	8,1755 ± 1,4878	9,0875	7,4125	10,7625
Ganho de solutos (GS)	1,1371 ± 0,0550	2,5109	0,9527	4,0696

*Temperatura: 40°C; solução osmótica: 20% de sal e 60% de açúcar; agitação: 118rpm; corte: 2,7mm; proporção produto/solução: 1/10; tempo de processamento; 1,5h

É importante ressaltar, que este estudo considerou apenas as condições ótimas relativas à obtenção de mínima umidade e máxima perda de água. Através do método de superfícies de resposta, porém, pôde-se observar que condições alternativas podem ser utilizadas, com das concentrações de solutos, temperatura e agitação, visando uma condição economicamente favorável.

4.4 ESTUDOS COMPLEMENTARES

4.4.1 Avaliação do Tempo de Equilíbrio Osmótico

Para avaliação da condição de equilíbrio, ou seja, quando cessam as transferências de massa (perda de água e ganho de solutos) e umidade constante é atingida, foram realizados experimentos de tratamento osmótico por 24 horas.

As cinéticas foram avaliadas para o ponto ótimo, porém para uma proporção 1/20 de produto/solução de osmose, para garantir que não houvesse mudança na concentração devido ao elevado período de processamento.

A Figura (4.36), mostra a variação de umidade ao longo do tempo de tratamento osmótico, sendo os valores graficados resultantes da média de duplicatas. Pode-se observar que após 2 horas de tratamento, houve uma redução de 50% da umidade inicial das amostras enquanto que após 5 horas de processamento, os resultados oscilam em torno do valor de umidade adimensional de 0,46.

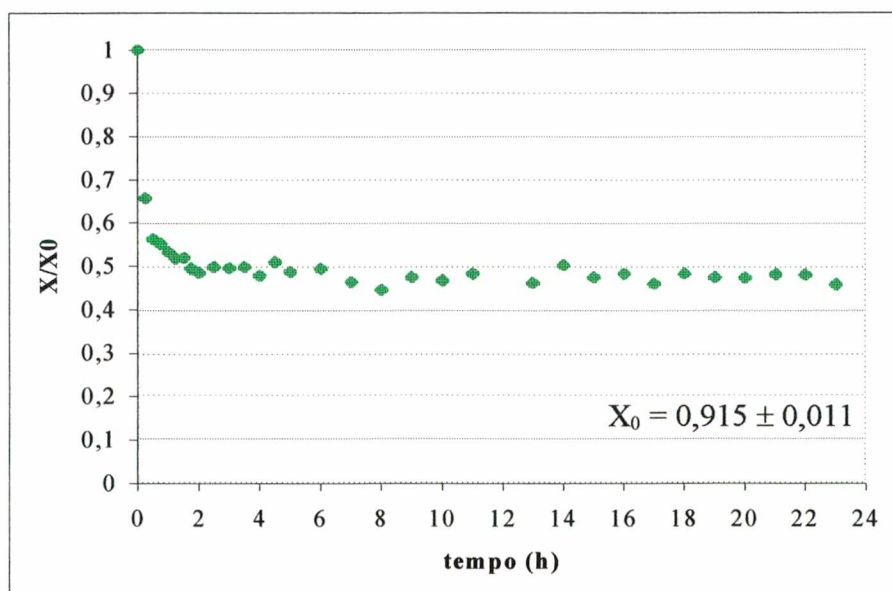


Figura 4.36 - Cinética de desidratação osmótica, na condição ótima (temperatura de 40°C; solução osmótica com 20% de sal e 60% de açúcar; 2,7mm de espessura de corte das fatias de cebola; agitação de 118rpm e tempo de processamento de 1,5h)

Através da análise das cinéticas de perda de água e ganho de solutos (Figura 4.37), observa-se que os valores não ultrapassam 9,3g/g_{ssi} para a perda de água e 2,3g/g_{ssi} para o ganho de solutos.

Na faixa que vai de 1,5h até 12h, a perda de água permanece em torno de 9,2g/g_{ssi}, havendo uma queda, e passando então o valor a oscilar ao redor de 8,8g/g_{ssi}.

Com relação ao ganho de solutos, no período de 0,5h à 4h, os valores atingem em média 1,3g/g_{ssi}, sendo que após 0,25h já se observa a incorporação de 1,2g/g_{ssi} de solutos. Um aumento de ganho de solutos é observado até 14h, quando passa a oscilar em torno de 1,9g/g_{ssi}.

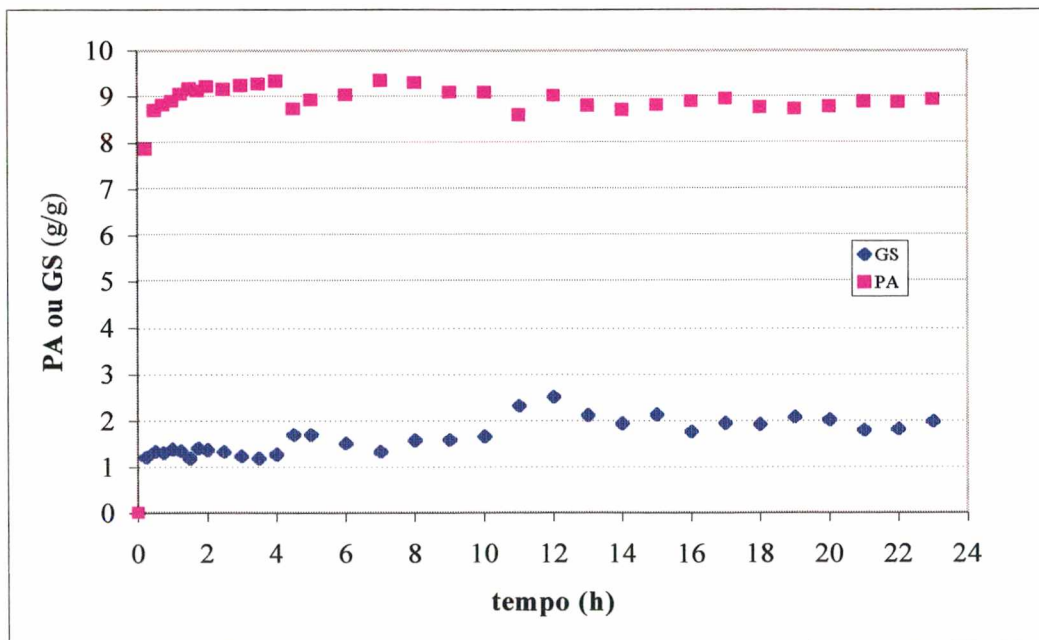


Figura 4.37 - Cinética da perda de água e do ganho de solutos no tratamento osmótico

4.4.2 Efeito do Tratamento Osmótico sobre as Diferentes Regiões da Cebola

Amostras das três regiões estudadas (camadas externa, mediana e central) de cebolas maduras, foram submetidas a diferentes tempos de tratamento osmótico. Para tanto, foi utilizada a condição ótima determinada no planejamento experimental: espessura de corte das

fatias de cebola de 2,7mm, solução osmótica com 20% de sal e 60% de açúcar, temperatura de 40°C e agitação de 118rpm.

A Figura (4.38) mostra a variação da umidade nestas 3 regiões. Cada ponto destas cinéticas é um valor médio resultante de duplicatas dos experimentos, sendo a média de X/X_0 uma média global em cada tempo. Pode-se observar que a região média da cebola apresenta um comportamento anômalo, representado pela presença de um patamar de umidade significativamente elevado ($X/X_0 \cong 0,7$), comparado com as outras regiões ($X/X_0 \cong 0,45$).

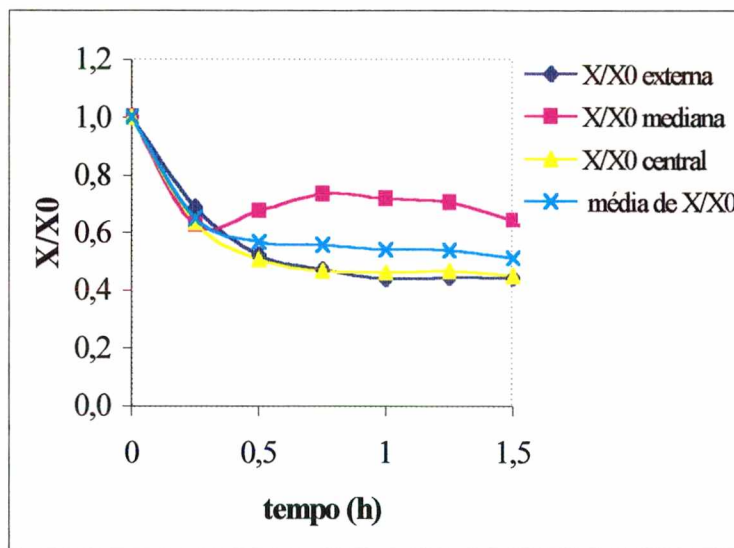


Figura 4.38 – Cinéticas de umidade durante o tratamento osmótico no ponto ótimo, para diferentes regiões da cebola

As cinéticas do ganho de solutos apresentam valores próximos, com um leve aumento para a camada externa a partir de 0,75h. A perda de água atinge valores distintos em 0,25h, para a camada central e em 0,5h para as camadas mediana e externa, com patamares de aproximadamente 8g/g_{ssi} , 5g/g_{ssi} e $10,5\text{g/g}_{\text{ssi}}$, respectivamente.

A partir das Figuras (4.38) e (4.39), pode-se dizer que a elevada umidade observada na região central deve-se a sua baixa perda de água. Não foram encontradas explicações na literatura relativo a um comportamento heterogêneo como este, sendo necessário um estudo com outros lotes de amostra, de procedência variada, ou um estudo fisiológico da matéria prima para maiores esclarecimentos a este respeito.

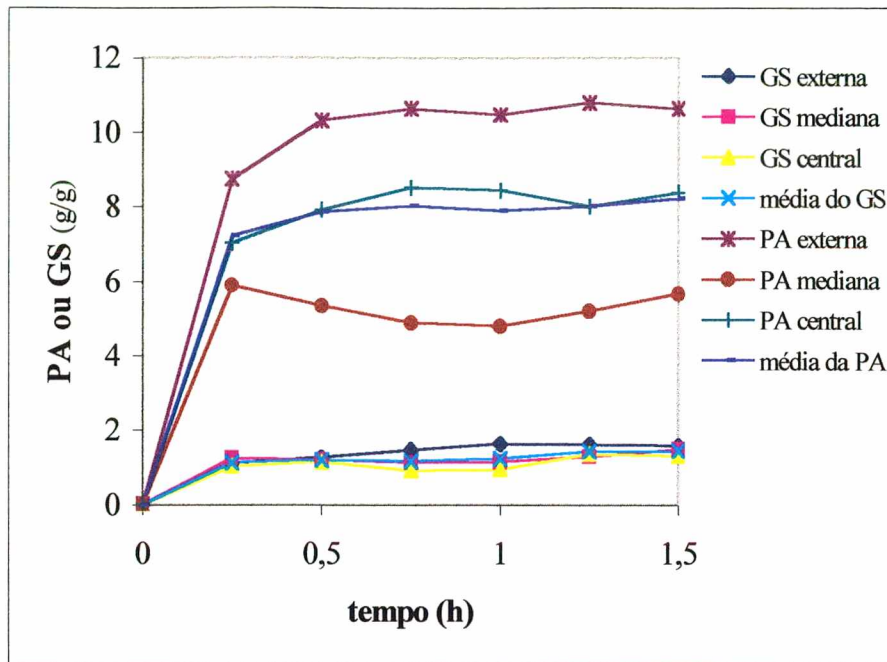


Figura 4.39 – Cinética de perda de água e ganho de solutos durante o tratamento osmótico no ponto ótimo, para diferentes regiões da cebola

4.4.3 Efeito da Lavagem sobre o Tratamento Osmótico

Diferentes autores (Islam e Flink, 1982; Lenart e Flink, 1984, Raoult-Wack *et al.*, 1991a, 1991b; Lazarides *et al.*, 1995a; Lazarides *et al.*, 1995b; Lazarides *et al.*, 1997; Rastogi *et al.*, 1997) citam a lavagem como uma etapa posterior ao tratamento osmótico, antecedendo o processo principal (secagem, congelamento, etc.). A lavagem tem a finalidade de eliminar os sólidos acumulados na superfície do produto, provenientes da solução osmótica.

O efeito da lavagem foi avaliado sobre as cinéticas de umidade (Figura 4.40), perda de água (Figura 4.41) e ganho de solutos (Figura 4.42), ao longo do tratamento osmótico, por um período de 1,5 horas na condição ótima de processamento.

A comparação das curvas de umidade, mostra que o produto submetido à etapa de lavagem apresenta ao final do período considerado, uma diferença de 0,079 em relação ao não lavado. Este aumento de umidade pode ser atribuído à redução dos solutos acumulados sobre

a superfície da cebola. A etapa de lavagem representa uma redução de 0,325 g/g_{ssi} de solutos no produto final, com conseqüente aumento no teor de umidade.

Sob este aspecto, a lavagem é uma etapa interessante para o estabelecimento do processo, uma vez que se deseja minimizar o ganho de solutos, evitando-se uma formulação indesejada do produto.

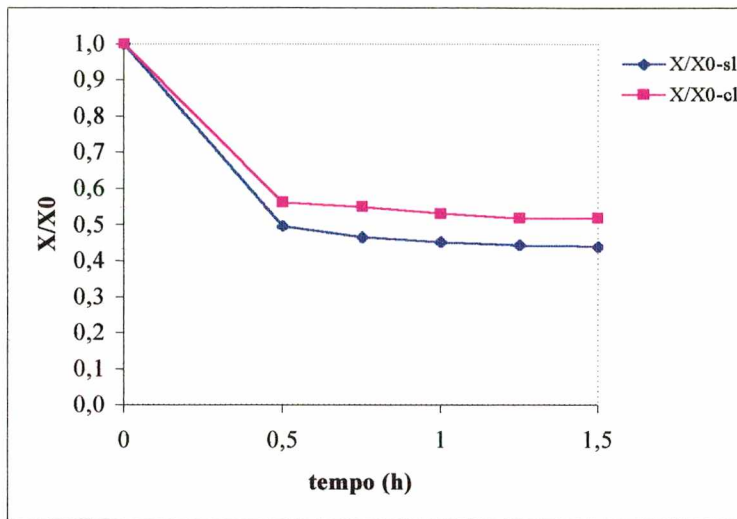


Figura 4.40 – Efeito da lavagem na cinética de umidade

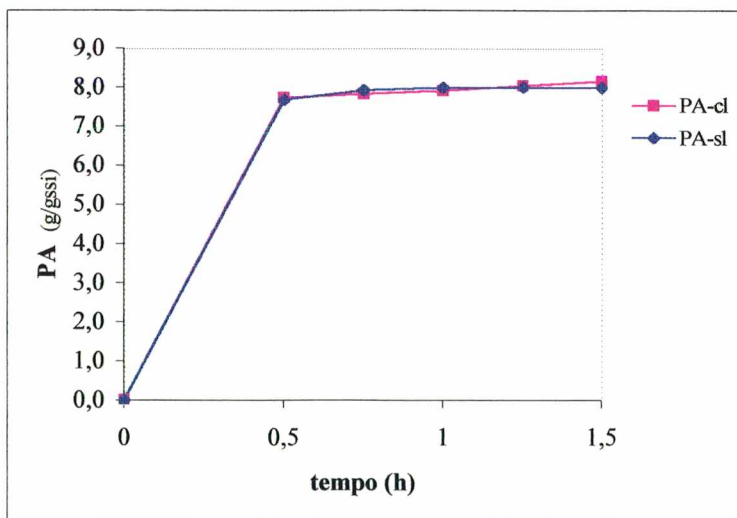


Figura 4.41 – Efeito da lavagem na cinética de perda de água

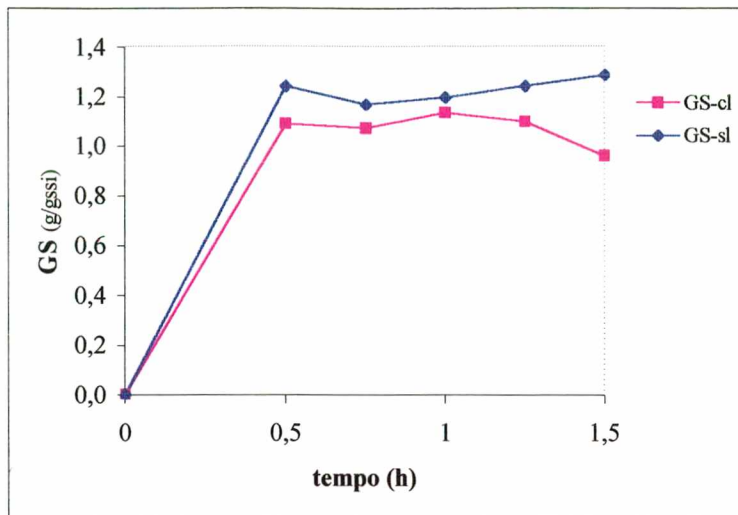


Figura 4.42 – Efeito da lavagem na cinética de ganho de solutos

4.5 EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO OSMÓTICO SOBRE CEBOLAS DESIDRATADAS

4.5.1 Cinética de Secagem em Estufa

A Figura (4.43), apresenta a cinética de secagem em estufa com circulação de ar a 75°C de fatias de cebolas pré-tratadas osmoticamente, e sem um tratamento prévio. A cebola pré-tratada, reduz rapidamente a sua umidade. Iniciando a secagem com X/X_0 igual a 0,43, atinge 0,1 em aproximadamente 1,5 horas de secagem. A cebola sem tratamento prévio, necessita de 3 horas para atingir esta umidade. É importante salientar que o produto final obtido com pré-tratamento osmótico, possui uma melhor aparência, no que concerne a sua cor, textura e sabor. A cebola sem tratamento, apresentou cor escura, com aparência do tipo “palha seca” e sabor queimado nas condições estudadas. Na velocidade do ar imposta, seriam necessários estudos adicionais para adequação do processo de secagem sem pré-tratamento.

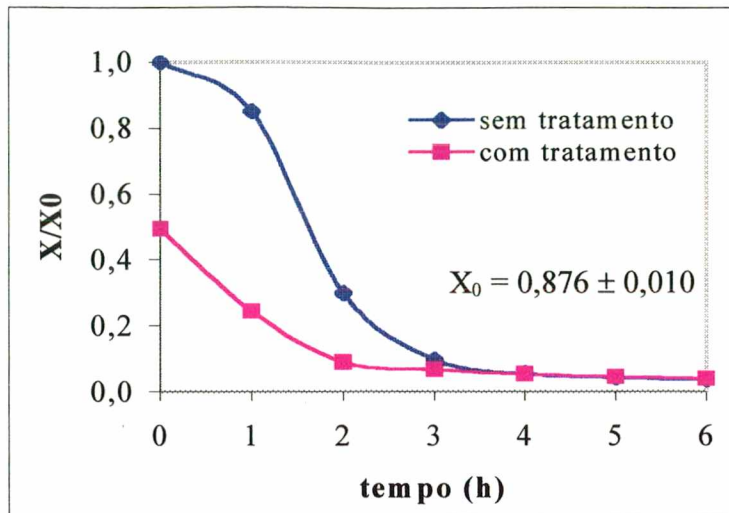


Figura 4.43 – Cinética de secagem em estufa (75°C) da cebola pré-tratada osmoticamente e sem tratamento prévio

A literatura sugere a utilização de temperaturas de secagem para a cebola com e sem tratamento, variando de 40 a 65°C (Lewicki, *et al.*, 1998a; Lewicki, *et al.*, 1998b), para tempos de 6 a 8 horas de secagem em estufa, e fatias ou cubos de cebola de 0,35 a 0,5cm de espessura. Neste caso, não há referência sobre a velocidade do ar de secagem. Minami *et al.* (1980) sugere o uso de 75°C de temperatura.

4.5.2 Cinética de Ácido Pirúvico

A qualidade da cebola desidratada foi avaliada por sua pungência, através da determinação do teor de ácido pirúvico, e pela sua cor observada visualmente.

O teor de ácido pirúvico na cebola pré-tratada osmoticamente foi acompanhado durante a secagem em estufa a 75°C e comparados aos resultados obtidos na secagem da cebola *in natura* nas mesmas condições (Figura 4.44).

As amostras de cebola *in natura*, com conteúdo médio de ácido pirúvico de 9,17µmoles/g, após o tratamento osmótico passaram a ter 4,95µmoles/g de ácido pirúvico,

mantendo a quantidade de $4,3\mu\text{moles/g}$ (47% do valor inicial), aproximadamente, ao longo das 5 horas de secagem. O teor de umidade final após 2 horas de secagem em estufa é de 3,22%.

Para a cebola sem pré-tratamento osmótico, cujo teor de ácido pirúvico medido no estado *in natura* foi de $7,07\mu\text{moles/g}$, pode-se observar, que após 5 horas de secagem na estufa, o conteúdo de ácido pirúvico é de $3,72\mu\text{moles/g}$ (cerca de 53% do valor inicial) e uma umidade de 11,15%.

Considerando-se apenas o teor inicial de ácido pirúvico, a cebola seca diretamente em estufa manteve, no período de 5 horas, uma percentagem superior àquela pré-tratada osmoticamente. No entanto, observa-se que os comportamentos das duas cinéticas em estufa são muito diferentes. A cebola não tratada mostra uma diminuição constante de ácido pirúvico. Já a cebola osmoticamente tratada mantém um nível estável de ácido pirúvico, parecendo ser pouco afetado pela temperatura.

Foram realizadas análises com uma cebola desidratada industrialmente (Mac Tost[®]), adquirida no comércio local. O teor de umidade médio na amostra foi de 5,97%, e o teor de ácido pirúvico de $1,04\mu\text{moles/g}$.

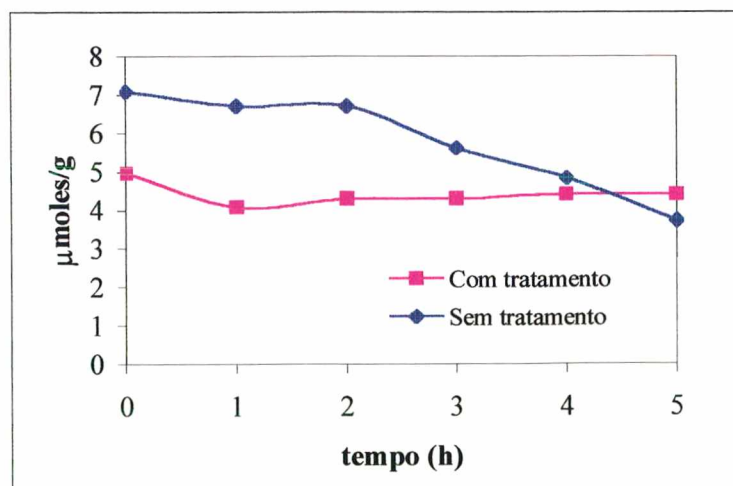


Figura 4.44 – Cinética de ácido pirúvico, para amostras secas em estufa (75°C), submetidas ou não ao tratamento osmótico

A cebola desidratada osmoticamente, possui um teor de ácido pirúvico superior, quando comparada com a cebola seca sem o pré-tratamento e com a cebola comercial.

4.6 AJUSTE DO MODELO MATEMÁTICO À DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA DA CEBOLA

Esta seção se dedica ao ajuste do modelo matemático de Biswal e Bozorgmehr (1992) para o caso da desidratação osmótica de cebola, em condições semelhantes à condição ótima.

De acordo com o exposto na Seção (2.4), o modelo visa prever a incorporação de solutos e perda de umidade, a uma condição constante de sólidos totais na solução hipertônica, em função da temperatura e de concentrações variáveis dos solutos individuais na solução.

4.6.1 Cinéticas de Desidratação Osmótica

As cinéticas de desidratação osmótica foram estudadas para uma concentração total de sólidos no banho constante e igual a 70%, as concentrações de cloreto de sódio de 0%, 7,5%, 15% e 20% em peso, com as concentrações correspondentes de sacarose de 70%, 62,5%, 55% e 50%. Os tempos utilizados foram de 0,5; 1 e 1,5 horas, nas temperaturas de 30°C, 40°C e 50°C. Os resultados são mostrados nas Tabelas (4.14) a (4.16), onde a perda de umidade foi calculada pela Equação (2.2) e a fração mássica de sacarose (w_2) pela Equação (4.6). A fração mássica de sal (w_1) e a razão mássica (m_θ/m_0) foram obtidas experimentalmente.

$$w_2 = \frac{m_\theta(1 - w_4 - w_1) - m_0(1 - w_{4(0)})}{m_\theta} \quad (4.6)$$

onde:

m_0 e m_θ , são as massas das fatias de cebola no tempo zero e no tempo θ ;

w_1 , w_2 , w_4 , são as frações mássicas de cloreto de sódio, de sacarose e de água, respectivamente, nos fatias de cebola tratada osmoticamente;

$w_{4(0)}$, é a fração mássica de água nas fatias de cebola no tempo zero.

A substituição parcial do açúcar por sal na solução osmótica influi sobre a perda de umidade e ganho de solutos quando a concentração de sal no banho aumenta de 0% para 7,5%, nas três temperaturas (Tabelas 4.14 a 4.16).

Tabela 4.14 – Dados de transferência de massa para desidratação osmótica de cebola cortada em fatias de 2,7mm, em soluções de sacarose-NaCl-água a 30°C, com agitação de 118rpm

Composição do Banho (70% de Sólidos Totais) %NaCl / Sacarose	Tempo (h)	Razão Mássica (m_t/m_0)	Fração * Mássica de Sacarose (w_2)	Fração ** Mássica de Sal (w_1)	Perda de *** Umidade
0 / 70	0,0	1 ✓	0	0	0
	0,5	0,6232 ✓	0,0471	0	0,4782
	1,0	0,5442 ✓	0,0668	0	0,5899
	1,5	0,4583 ✓	0,0690	0	0,6896
7,5 / 62,5	0,0	1 ✓	0	0	0
	0,5	0,4957 ✓	0,0805	0,0297	0,6325
	1,0	0,4242 ✓	0,1206	0,0376	0,7278
	1,5	0,4028 ✓	0,1554	0,0375	0,7641
15 / 55	0,0	1	0	0	0
	0,5	0,4777	0,1123	0,0732	0,6910
	1,0	0,4359	0,1534	0,0762	0,7520
	1,5	0,4232	0,1679	0,0741	0,7689
20 / 50	0,0	1	0	0	0
	0,5	0,4699	0,0855	0,0940	0,6956
	1,0	0,4322	0,1213	0,0987	0,7504
	1,5	0,4449	0,1486	0,0984	0,7528

* kg de sacarose / kg de produto;

** kg de NaCl / kg de produto;

*** Fração mássica da umidade original.

Um aumento maior na substituição de açúcar (15% e 20% de sal) não afeta significativamente a umidade e a fração mássica de sacarose (w_2), ao final de 1,5 horas de tratamento. Observa-se no entanto, um aumento na incorporação de sal (w_1), que se reflete no aumento gradual da fração mássica m_0/m_0 . A 1,5h de tratamento em 30°C e 40°C a perda de umidade aumentou para 76%, mostrando-se independente da concentração de sal. A 50°C, um valor mínimo da perda de umidade é encontrado para a solução contendo 15% de sal.

Tabela 4.15 – Dados de transferência de massa para desidratação osmótica de cebola cortada em fatias de 2,7mm, em soluções de sacarose-NaCl-água a 40°C, com agitação de 118rpm

Composição do Banho (70% de Sólidos Totais) %NaCl / Sacarose	Tempo (h)	Razão Mássica (m_0/m_0)	Fração * Mássica de Sacarose (w_2)	Fração ** Mássica de Sal (w_1)	Perda de *** Umidade
0 / 70	0,0	1	0	0	0
	0,5	0,6073	0,0595	0	0,5035
	1,0	0,5065	0,0889	0	0,6493
	1,5	0,4756	0,0883	0	0,6832
7,5 / 62,5	0,0	1	0	0	0
	0,5	0,4769	0,1270	0,0347	0,6720
	1,0	0,4328	0,1944	0,0396	0,7489
	1,5	0,4280	0,2381	0,0380	0,7733
15 / 55	0,0	1	0	0	0
	0,5	0,4552	0,1281	0,0779	0,7154
	1,0	0,4239	0,1692	0,0777	0,7627
	1,5	0,4244	0,1818	0,0759	0,7674
20 / 50	0,0	1	0	0	0
	0,5	0,4496	0,1249	0,1046	0,7323
	1,0	0,4214	0,1797	0,1041	0,7819
	1,5	0,4410	0,1692	0,1005	0,7596

* kg de sacarose / kg de produto;

** kg de NaCl / kg de produto;

*** Fração mássica da umidade original.

Tabela 4.16 – Dados de transferência de massa para desidratação osmótica de cebola cortada em fatias de 2,7mm, em soluções de sacarose-NaCl-água a 50°C, com agitação de 118rpm

Composição do Banho (70% de Sólidos Totais) %NaCl / Sacarose	Tempo (h)	Razão Mássica (m_t/m_0)	Fração * Mássica de Sacarose (w_2)	Fração ** Mássica de Sal (w_1)	Perda de *** Umidade
0 / 70	0,0	1	0	0	0
	0,5	0,5040	0,0659	0	0,6183
	1,0	0,4364	0,0834	0	0,7137
	1,5	0,4156	0,0958	0	0,7509
7,5 / 62,5	0,0	1	0	0	0
	0,5	0,4353	0,1666	0,0384	0,7270
	1,0	0,4109	0,2134	0,0389	0,7702
	1,5	0,3780	0,2011	0,0399	0,7928
15 / 55	0,0	1	0	0	0
	0,5	0,4994	0,1306	0,0779	0,6722
	1,0	0,4777	0,1688	0,0768	0,7111
	1,5	0,4809	0,1645	0,0765	0,7059
20 / 50	0,0	1	0	0	0
	0,5	0,4455	0,1430	0,1075	0,7404
	1,0	0,4409	0,1462	0,1067	0,7455
	1,5	0,4189	0,1932	0,1037	0,7843

* kg de sacarose / kg de produto;

** kg de NaCl / kg de produto;

*** Fração mássica da umidade original.

Como se pode notar, o aumento da temperatura aumenta a perda de umidade e sacarose (w_2) e sal, principalmente nos tempos iniciais do processo. A fração de sal (w_1) não parece sofrer influência significativa da temperatura. Esta relação não é tão óbvia quando se observa a razão mássica (m_t/m_0), sendo este resultado uma combinação das 3 variáveis envolvidas.

4.6.2 Determinação dos Coeficientes de Taxa de Transferência de Massa

A partir dos resultados obtidos na seção anterior, foram calculadas as perdas de umidade (Y) e molalidade equivalente dos solutos incorporados ao material (C), através das Equações (2.2) e (2.3). Y e C podem ser expressos como uma função da raiz quadrada do tempo (Equações 2.4 e 2.5), onde os coeficientes angulares, obtidos por regressão linear, são os coeficientes de taxa k_w e k_s , respectivamente. Estas relações são mostradas nas Figuras (4.45) a (4.50).

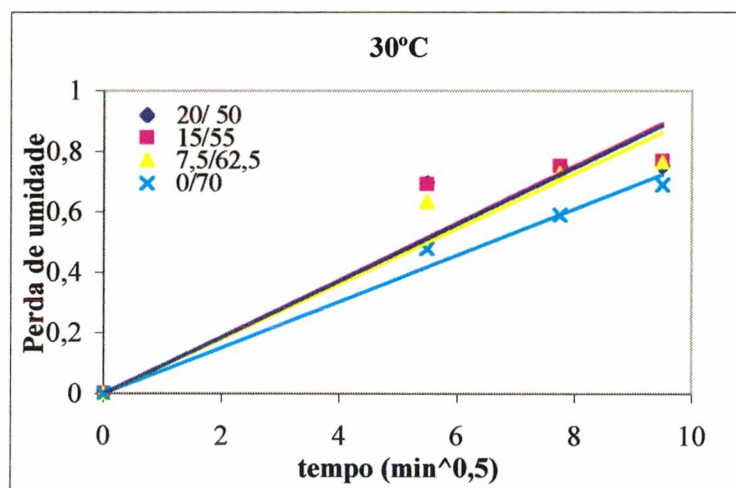


Figura 4.45 – Perda de umidade em função da raiz quadrada do tempo de contato, para temperatura de 30°C

Pode-se observar que a 30°C e 40°C (Figuras 4.45 e 4.46), a regressão linear correspondente à perda de umidade, para as soluções contendo misturas de sal e de açúcar, praticamente se confundem, produzindo valores de k_w semelhantes, como mostra a Tabela (4.17). A 50°C (Figura 4.46) valores próximos são encontrados para os pares de composições 0/70-15/55 e 7,5/62,5-20/50 por cento de sal/açúcar.

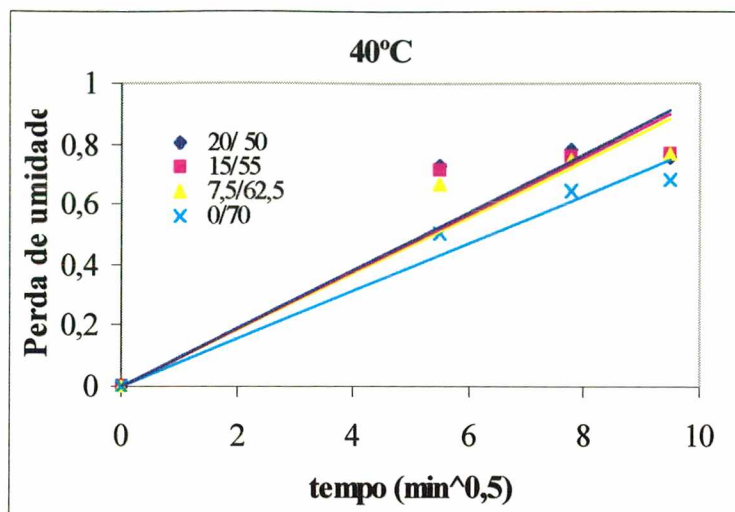


Figura 4.46 – Perda de umidade em função da raiz quadrada do tempo de contato, para temperatura de 40°C

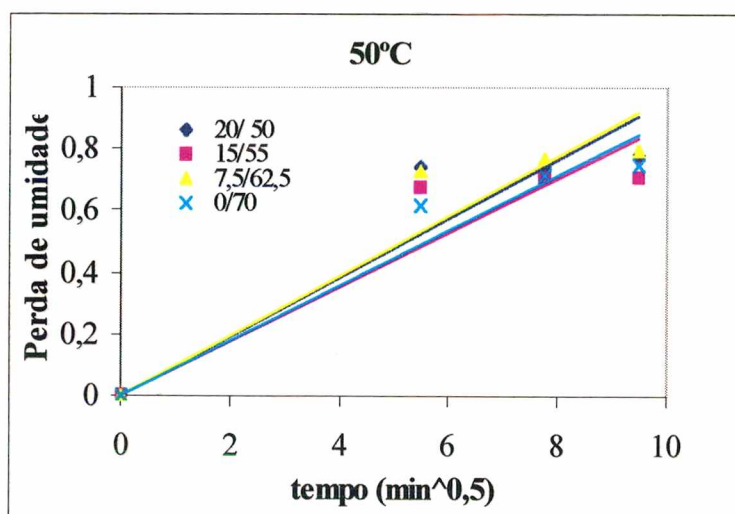


Figura 4.47 – Perda de umidade em função da raiz quadrada do tempo de contato, para temperatura de 50°C

Por outro lado, o ganho de solutos, representado pela molalidade equivalente (Figuras 4.48 a 4.50), mostra um aumento da inclinação das retas ajustadas com o aumento da concentração de sal. Os valores obtidos do coeficiente angular k_s , são apresentados na Tabela (4.17).

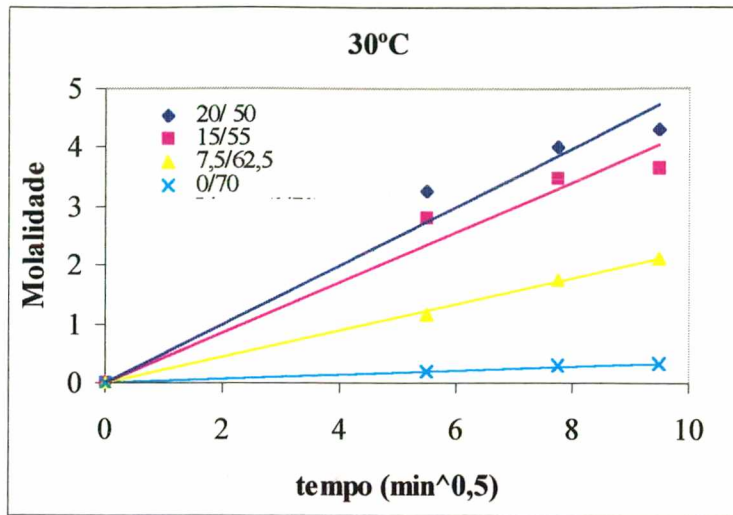


Figura 4.48 – Molalidade equivalente em função da raiz quadrada do tempo de contato, para temperatura de 30°C

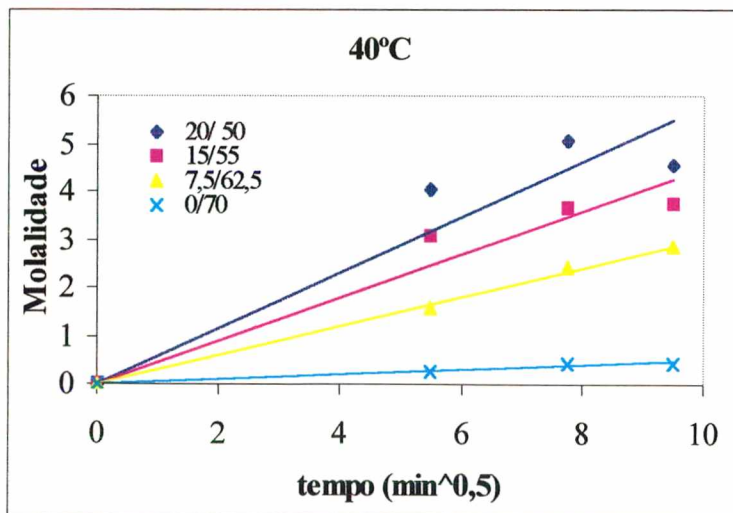


Figura 4.49 – Molalidade equivalente em função da raiz quadrada do tempo de contato, para temperatura de 40°C

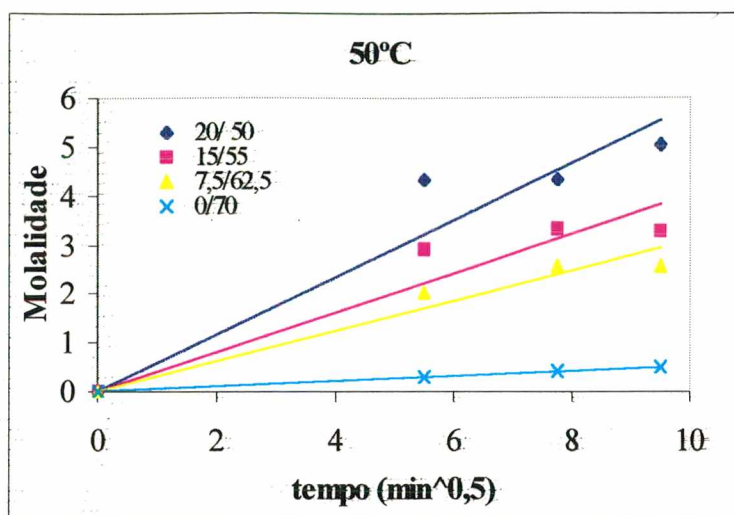


Figura 4.50 – Molalidade equivalente em função da raiz quadrada do tempo de contato, para temperatura de 50°C

Tabela 4.17 – Parâmetros de taxa para desidratação osmótica de fatias de cebola em solução aquosa de sacarose e cloreto de sódio

Temperatura (°C)	Composição do Banho (70% de Sólidos Totais) %NaCl / Sacarose	k_w	k_s
		Fração da umidade original / min ^{1/2}	Molalidade equivalente / min ^{1/2}
30	0 / 70	0,0763	0,0360
	7,5 / 62,5	0,0908	0,2219
	15 / 55	0,0939	0,4272
	20 / 50	0,0931	0,4984
40	0 / 70	0,0793	0,0484
	7,5 / 62,5	0,0934	0,3027
	15 / 55	0,0950	0,4478
	20 / 50	0,0960	0,5803
50	0 / 70	0,0891	0,0542
	7,5 / 62,5	0,0970	0,3077
	15 / 55	0,0883	0,4027
	20 / 50	0,0959	0,5837

Dos valores obtidos, pode-se observar que k_w e k_s aumentam com o aumento da temperatura e da concentração de sal no banho, confirmando que os mesmos são funções da composição (fração mássica de sal w_{1B} ou w_{2B} no banho) e da temperatura da solução osmótica.

Os parâmetros k_w e k_s foram ajustados através de uma regressão múltipla (Statistica[®], 1995), obtendo-se como resultados as Equações (4.7) e (4.8), as quais são válidas para as faixas de combinações estudadas de NaCl e sacarose, a 70% em peso, e temperatura de 30 a 50°C.

$$k_w = 0,078527 + 0,000165.T + 0,053071.w_{1B} \quad (R = 0,74) \quad (4.7)$$

$$k_s = -0,020416 + 0,002060.T + 2,47233.w_{1B} \quad (R = 0,99) \quad (4.8)$$

Como a concentração do banho foi mantida a 70% de sólidos totais,

$$w_{1B} + w_{2B} = 0,7 \quad (4.9)$$

e k_w e k_s , também podem ser expressos como função da concentração de açúcar no banho.

4.6.3 Determinação da Equação Empírica para Adequação do Modelo Matemático

O ajuste do modelo é realizado adaptando-o a situações específicas de concentração e temperatura do banho, e composição da matéria prima conhecidas.

Biswal e Bozorgmehr (1992) desenvolveram uma quarta relação empírica, entre $m_{\theta} w_1$ e $m_{\theta} w_2$, como uma função da temperatura e composição do banho. No presente trabalho, a Equação (4.10) foi obtida por regressão linear múltipla (Statistica, 1995).

$$w_1/w_2 = 0,063081 - 0,001813 T + 3,02427 w_{1B} \quad (R = 0,99) \quad (4.10)$$

Assim, de posse dos parâmetros k_w e k_s , Y e C podem ser avaliados para qualquer tempo, concentração e temperatura da faixa estudada (Equações 2.4 e 2.5). Com estes valores, é possível então, encontrar m_θ/m_0 e pelo menos 3 das frações mássicas w_1 , w_2 , w_3 e w_4 , a partir do sistema constituído pelas equações:

$$Y = 1 - \left(\frac{m_\theta}{m_0} \right) \left(\frac{w_4}{w_{4(0)}} \right) \quad (2.2)$$

$$C = \frac{10^3}{w_4} \left(\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2} \right) \quad (2.3)$$

$$1 - \frac{(1 - w_{4(0)})}{m_\theta/m_0} = w_1 + w_2 + w_4 \quad (2.13)$$

$$w_1/w_2 = 0,063081 - 0,001813 T + 3,02427 w_{1B} \quad (4.10)$$

4.6.4 Avaliação do Modelo Ajustado

Para verificação do modelo, utilizou-se uma situação onde a composição do banho é de 15% de sal e 55% de açúcar, e a temperatura de 40°C. É importante ressaltar, que apesar dos valores experimentais para esta situação serem mostrados na Tabela (4.15), eles não foram considerados para a obtenção das equações. As equações foram resolvidas simultaneamente para m_θ/m_0 , w_1 , w_2 e w_4 , utilizando-se o Software MatLab™ (versão 4.2c.1, 1994).

As Figuras (4.51) e (4.52), mostram os resultados experimentais e simulados para a perda de umidade e fração mássica de sal e açúcar obtidos do modelo.

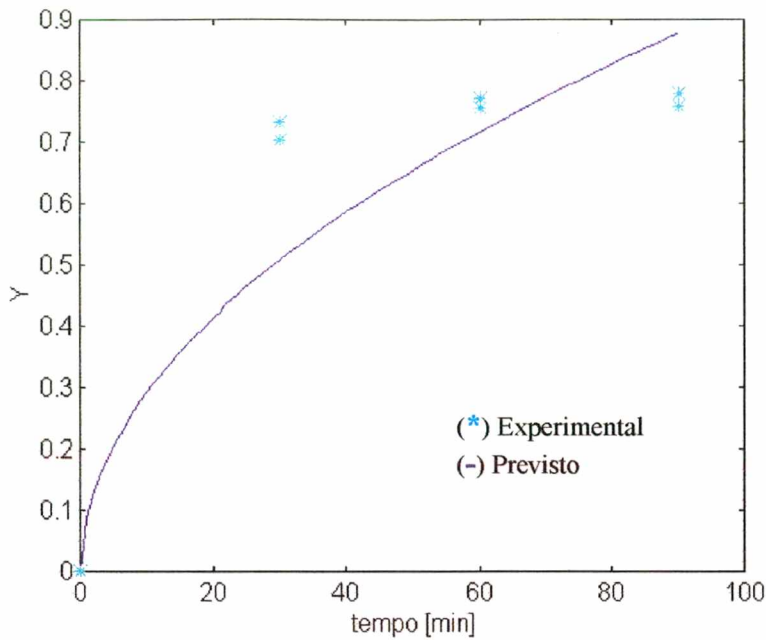


Figura 4.51 – Valores previstos e experimentais de perda de umidade na cebola em solução aquosa de 15% de NaCl e 55% de sacarose por peso, a uma temperatura de 40°C

Pode-se observar que, para a umidade, o modelo não prevê com precisão os resultados experimentais. Dos valores obtidos para k_w (Tabela 4.17), nota-se que a concentrações de sal acima de 7,5% o aumento de k_w é mínimo, chegando mesmo a oscilar (caso de $T = 50^\circ\text{C}$). Também pode-se ver que após 0,5 hora de tratamento, a perda de umidade varia muito pouco, estando o sistema próximo ao equilíbrio. Além disso, alguns coeficientes de correlação das equações Y em função $t^{0,5}$, necessárias à obtenção de k_w são baixos (Apêndice D), o que pode explicar em parte, a falta de ajuste do modelo.

Este modelo considera a resistência externa referente a solução de banho desprezível. No entanto, esta é uma hipótese forte na condição deste trabalho, podendo repercutir em erros no ajuste do modelo. A existência da resistência externa certamente possui valor significativo,

pois a solução osmótica apresenta alta viscosidade (222cp a 70% de sacarose e 30°C). Além disto, o planejamento experimental mostrou ser a agitação uma variável importante. O aumento da agitação influi nas trocas de massa, uma vez que diminui a camada limite na superfície do produto, responsável pela resistência externa.

O modelo utilizado também considera curtos períodos de tempo de tratamento osmótico, está hipótese não se verifica para a desidratação osmótica de cebola.

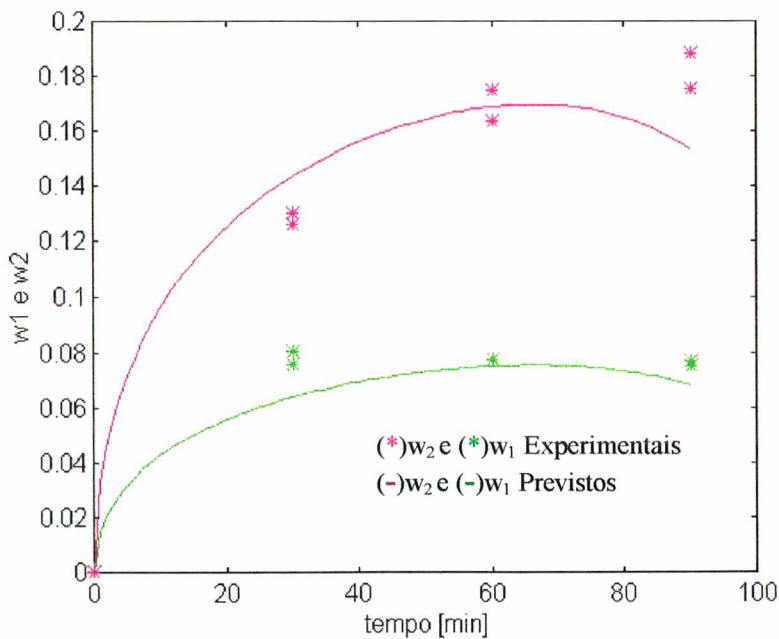


Figura 4.52 – Valores previstos e experimentais de fração mássica de sal e açúcar na cebola em solução aquosa de 15% de NaCl e 55% de sacarose por peso, a uma temperatura de 40°C

Com relação à incorporação de solutos, Figura (4.52), o modelo descreve relativamente bem o processo, exceto para o tempo de 1,5 horas. Apesar de terem sido obtidos bons resultados para k_s , w_1 e w_2 foram calculados após a obtenção da perda de umidade, refletindo sua falta de ajuste.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Com este trabalho foi possível estudar algumas variáveis relevantes para o processo de desidratação osmótica. Em função do conjunto de resultados obtidos foi possível chegar as seguintes conclusões:

- ✓ A cebola é um excelente vegetal para a desidratação osmótica.
- ✓ A composição da matéria prima é mais sensível quando é considerada a região da cebola, do que o próprio estágio de maturação, influenciando no tempo de desidratação osmótica.
- ✓ O planejamento experimental preliminar, indicou como variáveis significativas do processo de desidratação osmótica: temperatura, concentração da solução osmótica (sal e açúcar), espessura de corte do produto e agitação.
- ✓ Como resultado da otimização do processo, obteve-se para a faixa estudada, a seguinte condição como ótima: temperatura de processo 40°C, solução hipertônica composta por 20% de sal e 60% de açúcar, agitação de 118rpm e 2,7mm de espessura de corte.
- ✓ Um bom coeficiente de correlação para o modelo preditivo de otimização depende fortemente da homogeneidade da matéria prima.
- ✓ O modelo obtido através da análise de superfície de resposta mostrou um bom comportamento preditivo das respostas do processo: umidade e perda de água.
- ✓ A etapa final do planejamento experimental (otimização) mostrou a possibilidade de utilização de menores concentrações de soluto no processo, quando condições mais altas de temperatura e agitação, no valor de espessura de corte mínimo, são impostas.
- ✓ Nas condições ótimas determinadas para este trabalho, pode-se considerar que 0,5h é o tempo suficiente de tratamento osmótico, para que a perda de água atinja o equilíbrio, evitando-se um ganho excessivo de solutos pelo produto.
- ✓ A perda de água atinge o equilíbrio em um tempo menor que o ganho de solutos.

- ✓ O produto tratado osmoticamente na condição ótima de processamento e posteriormente seco em estufa, apresentou um bom valor para a pungência, mantendo $4,95\mu\text{moles/g}$ de ácido pirúvico, após a secagem. Este valor é superior ao da cebola desidratada comercialmente, cujo teor de ácido pirúvico encontrado foi de $1,04\mu\text{moles/g}$ (secagem a ar).
- ✓ Os coeficientes de taxa de incorporação de solutos e de perda de umidade mostraram ser função da temperatura e composição do banho; os melhores resultados foram aqueles referentes a k_s .
- ✓ O modelo utilizado para a simulação do processo osmótico, apresentou resultados satisfatórios para a predição da incorporação de solutos, deixando a desejar no que diz respeito à perda de umidade.
- ✓ A resistência externa da solução osmótica considerada desprezível no modelo utilizado, apresentou-se elevada para as concentrações das soluções utilizadas.
- ✓ A consideração de curto tempo de imersão utilizada para o modelo de Biswal e Bozorgmehr (1992), não é válida para a desidratação osmótica de cebola.

Capítulo 6

SUGESTÕES

Os resultados observados neste trabalho sugerem algumas investigações futuras:

- Considerando a alta qualidade do produto obtido neste trabalho, sugere-se que o mesmo seja avaliado sensorialmente, pois devido a alta concentração de solutos utilizada, o produto apresentou-se levemente formulado.
- Testes adicionais de penetração de solutos podem ser elaborados a concentrações menores que as utilizadas neste trabalho, mantendo-se altas as temperaturas e agitação, com corte mínimo, visando a minimização da formulação do produto.
- Devem ser desenvolvidos estudos econômicos do pré-tratamento de desidratação osmótica (massa de solutos utilizadas, consumo energético, tempo de aplicação do processo, etc.) para que se possa encontrar um balanço ótimo das variáveis que produzam um custo mínimo.
- Diferentes métodos e condições de secagem convectiva a ar devem ser estudados e acoplados à desidratação osmótica, para obtenção de um produto final da melhor qualidade.
- Estudos a tempos curtos (poucos minutos) da taxa de transferência de massa devem ser elaborados, para que se possa detectar o período transiente no início do tratamento osmótico.
- Elaboração de um modelo mais apropriado às condições da desidratação osmótica de cebola.

APÊNDICES

APÊNDICE A

APÊNDICE A –Curvas de nível das respostas em umidade, perda de água e ganho de solutos, geradas a partir das equações lineares determinadas através do planejamento experimental preliminar, 2^6 com dois níveis, em função das variáveis temperatura, proporção produto:solução osmótica, concentração de sal, concentração de açúcar, agitação e espessura de corte. As variáveis não graficadas foram fixadas no nível zero.

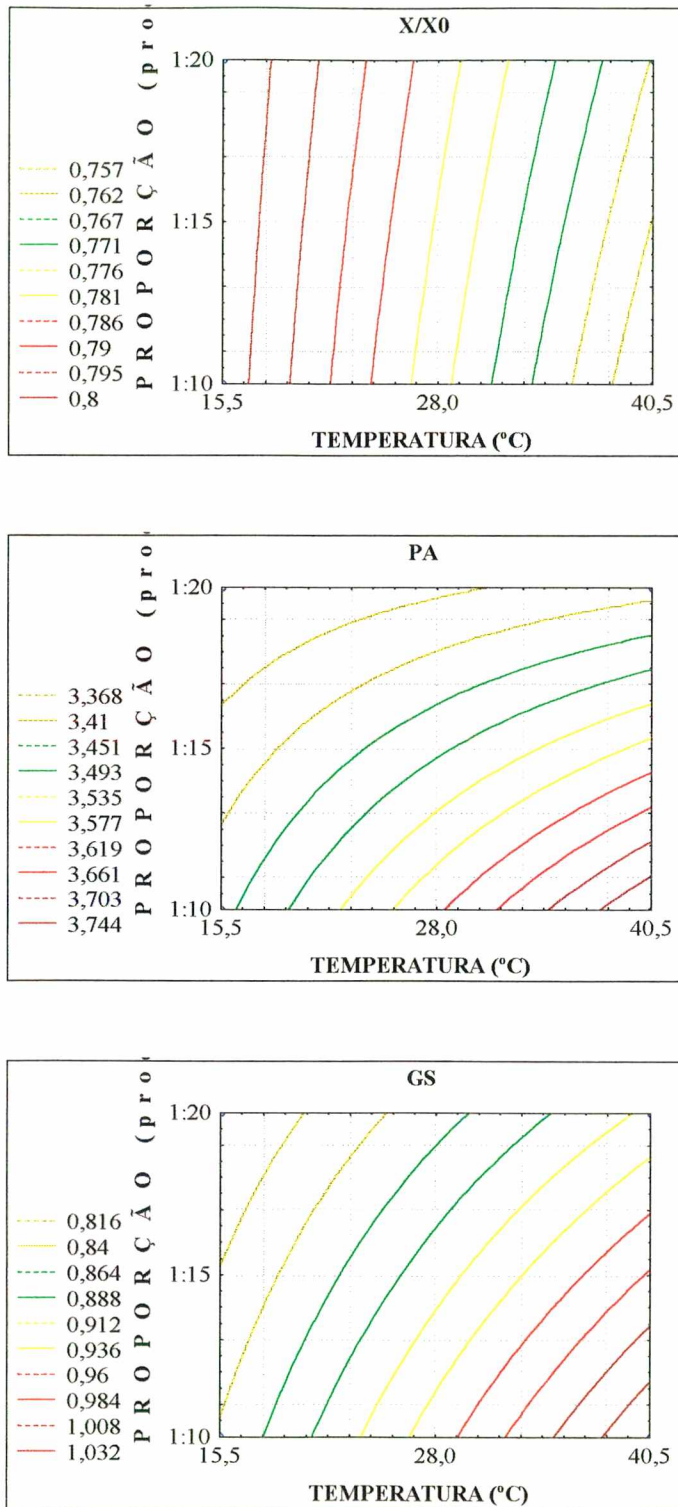


Figura A.1 – Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função da proporção e da temperatura

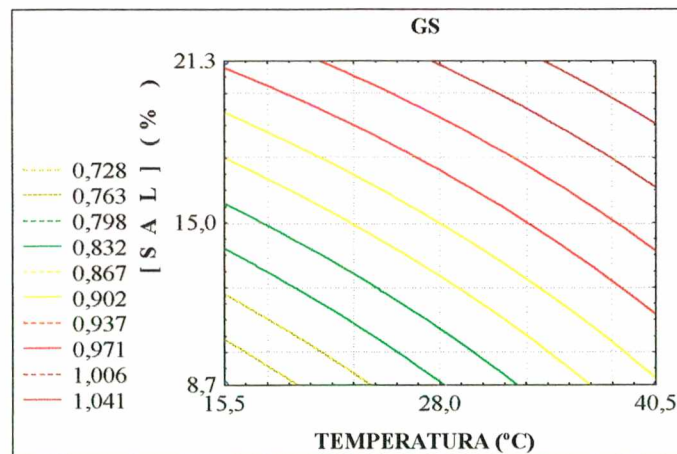
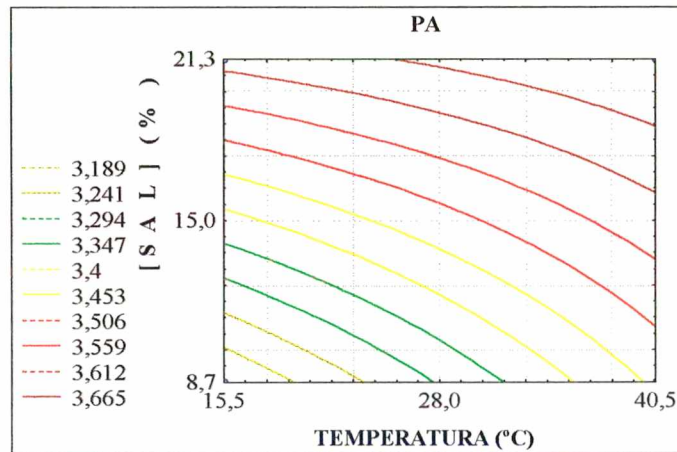
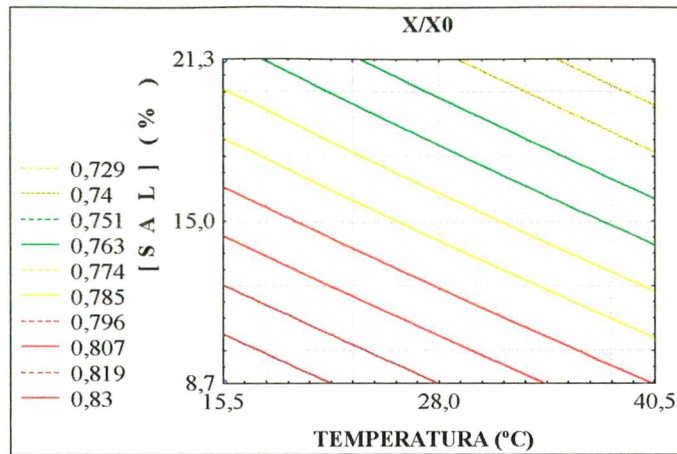


Figura A.2 – Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função da concentração de sal e da temperatura

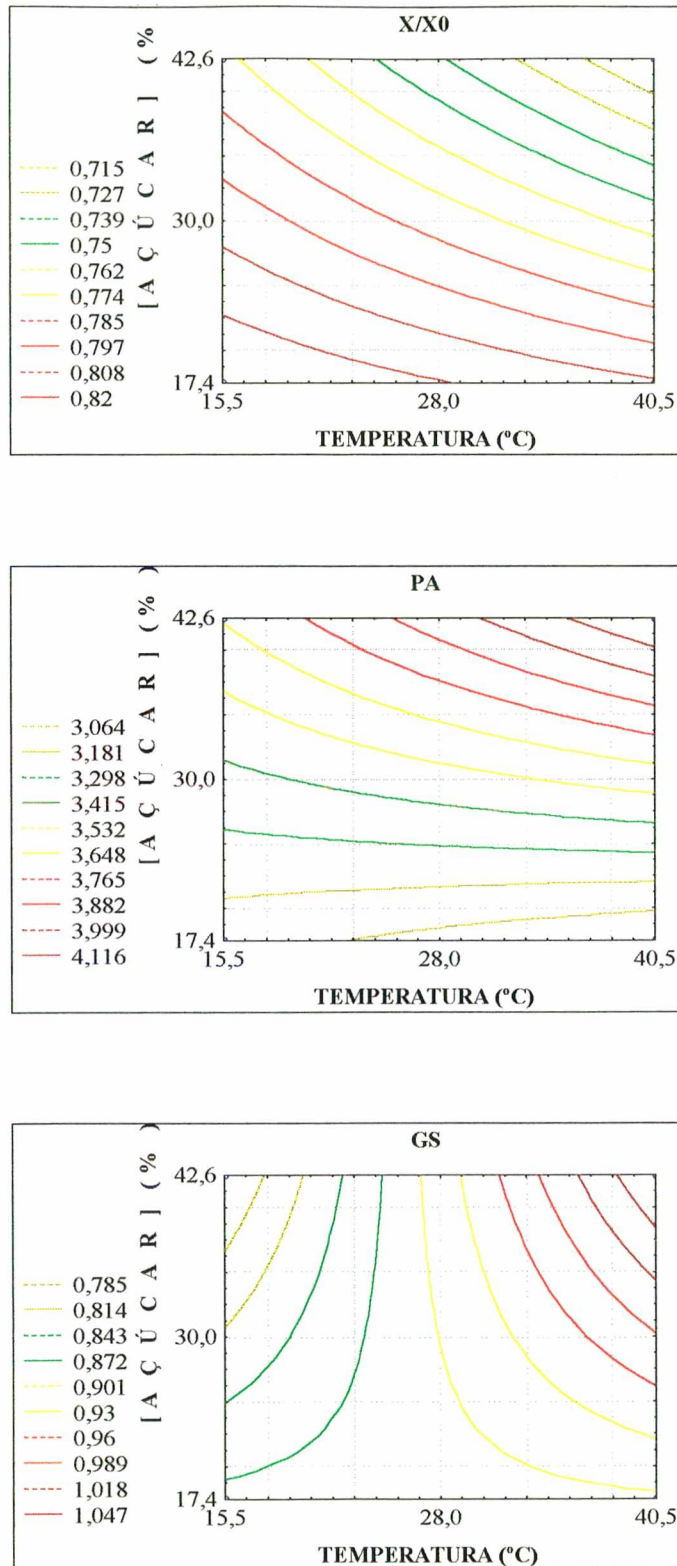


Figura A.3 – Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função da concentração de açúcar e da temperatura

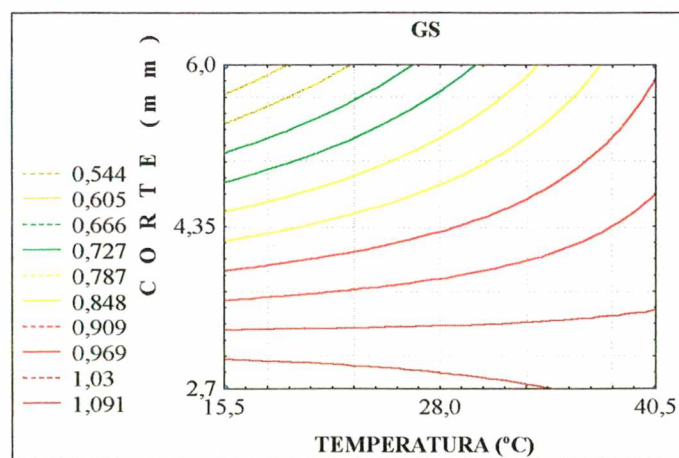
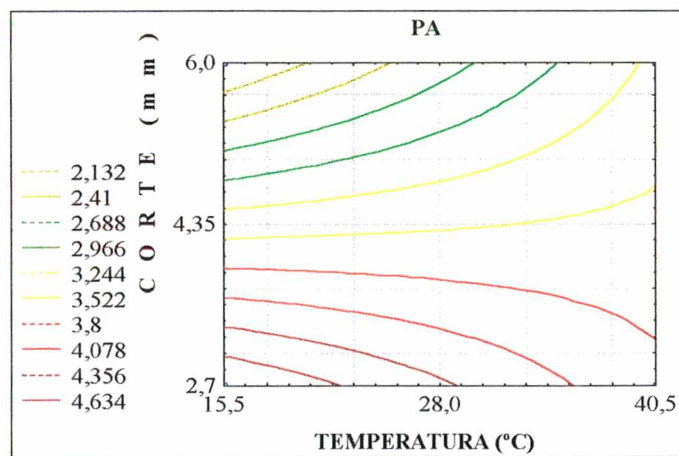
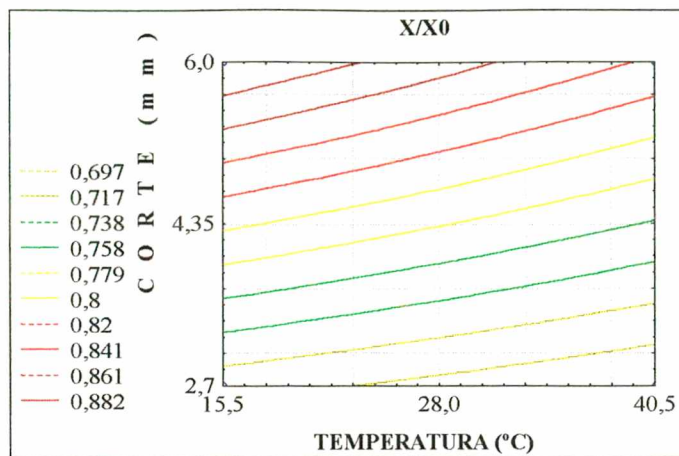


Figura A.4 – Superfície de resposta da umidade, perda de água e ganho de solutos em função do corte e da temperatura

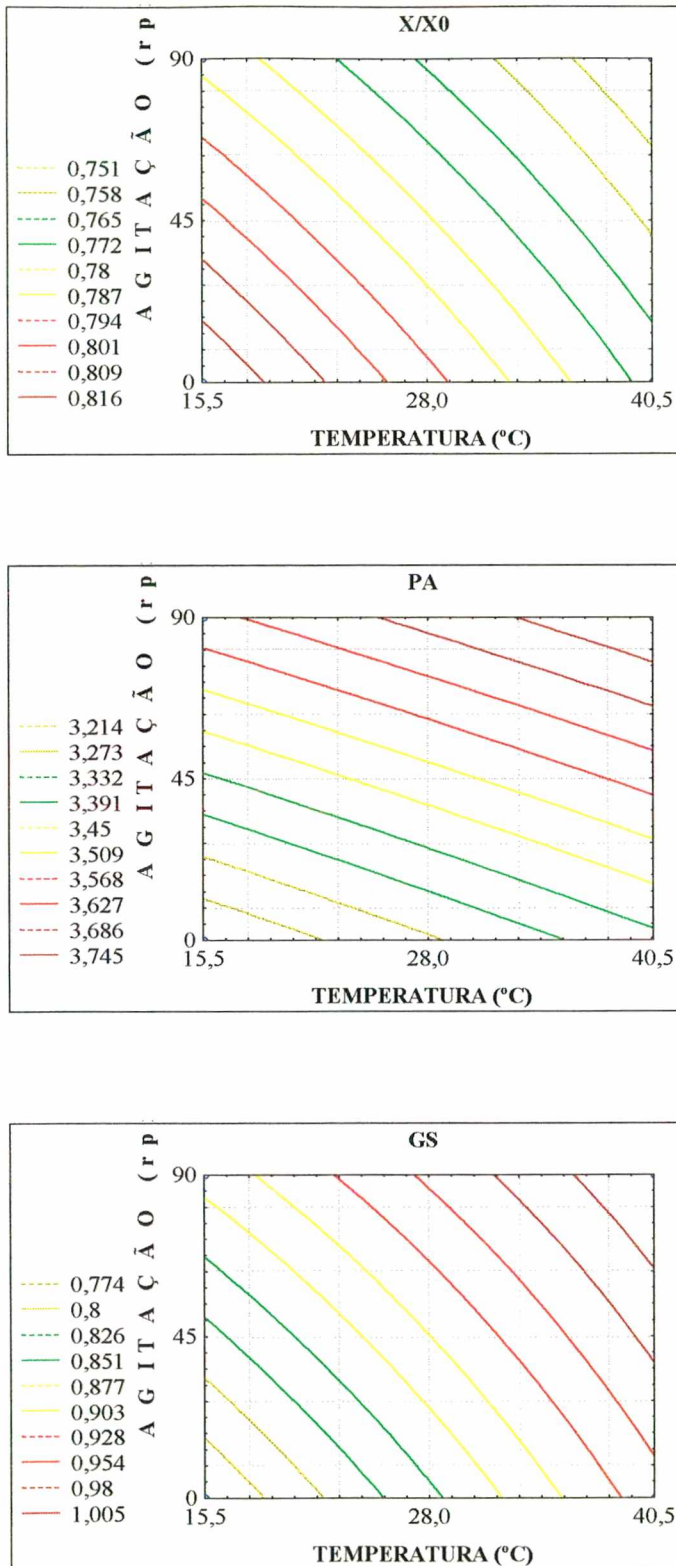


Figura A.5 – Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função da agitação e da temperatura

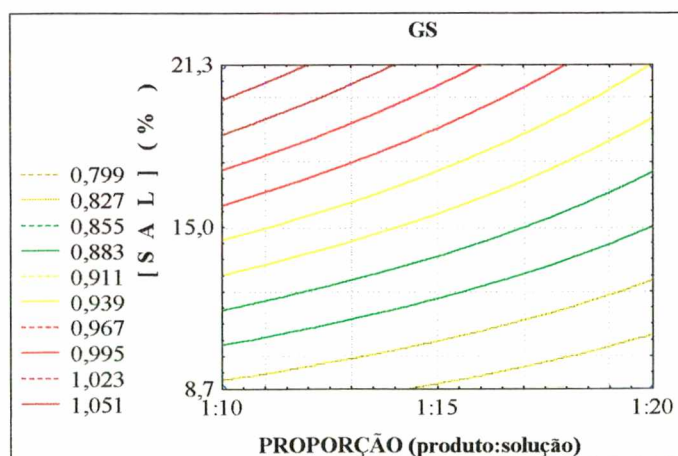
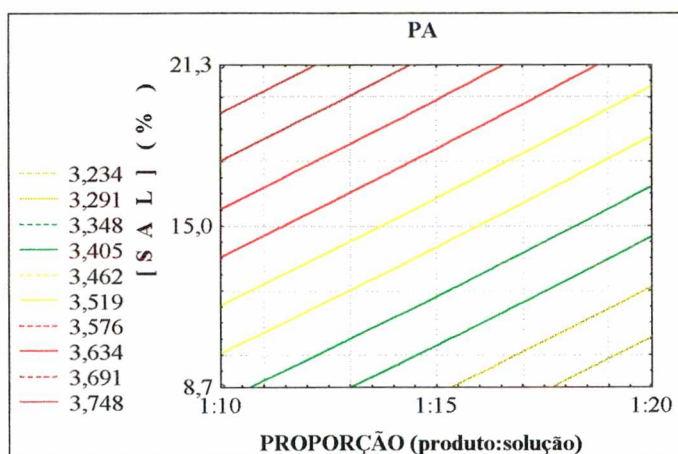
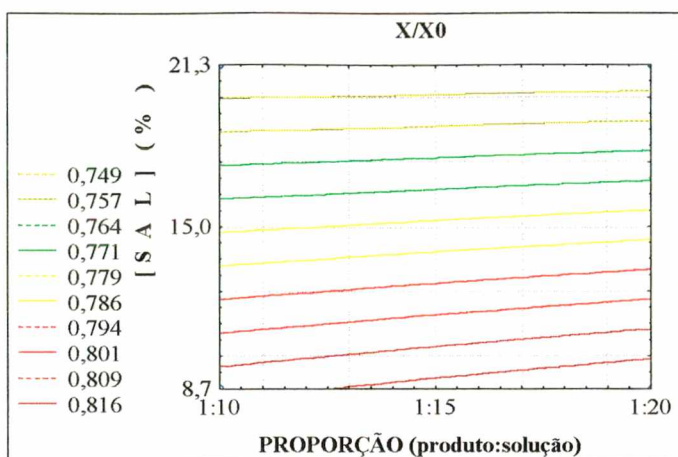


Figura A.6 – Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função da concentração de sal e da proporção

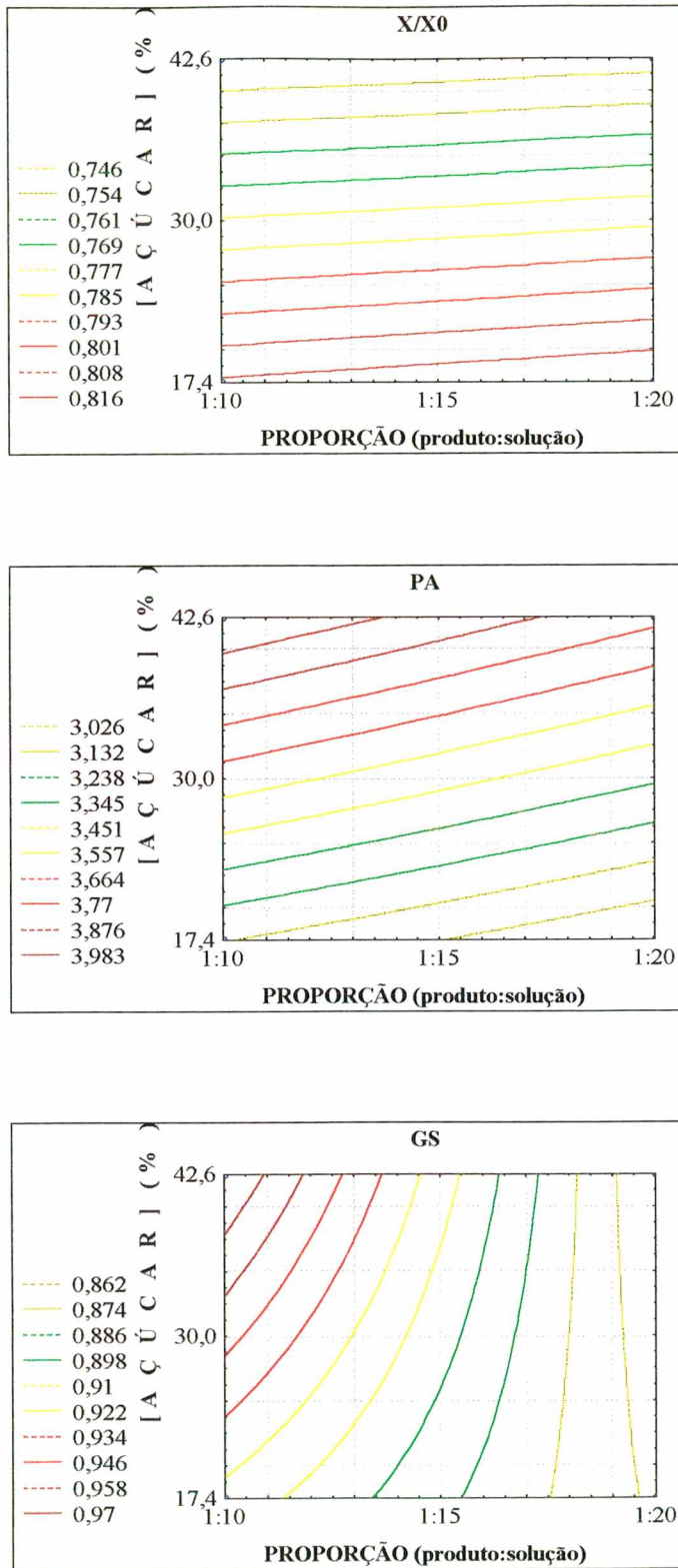


Figura A.7 – Superfície de resposta da perda de água em função da concentração de açúcar e da proporção

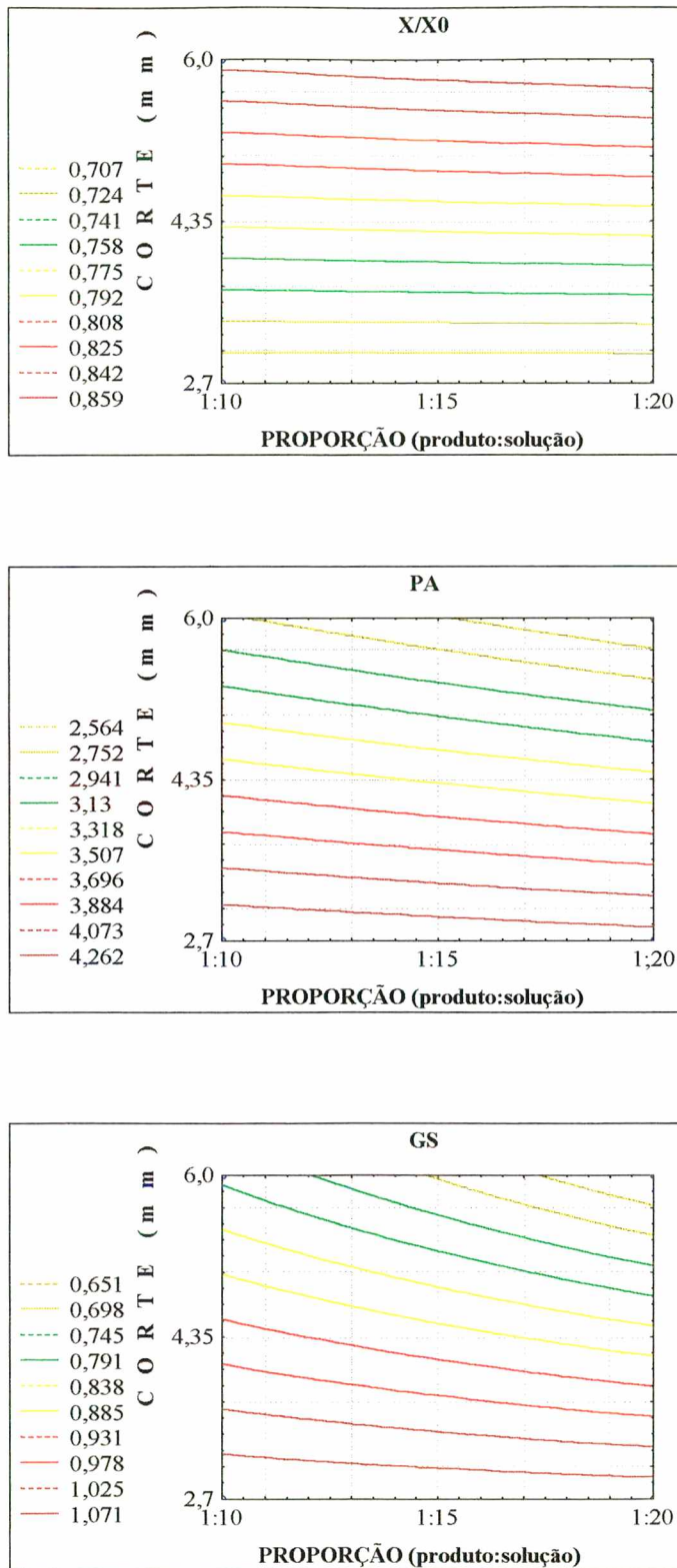


Figura A.8 – Superfície de resposta da umidade, perda de água e ganho de solutos em função do corte e da proporção

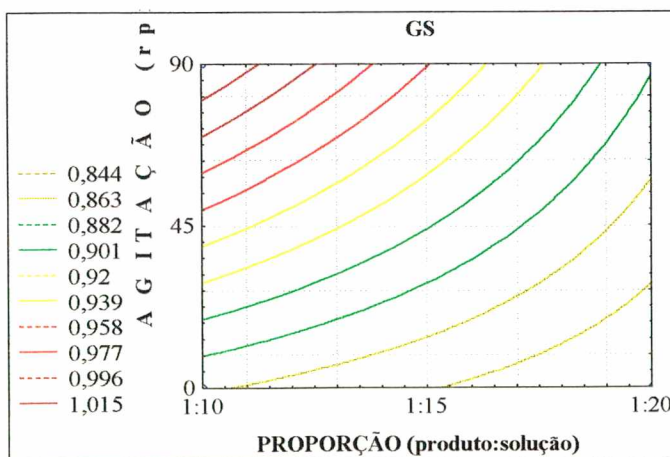
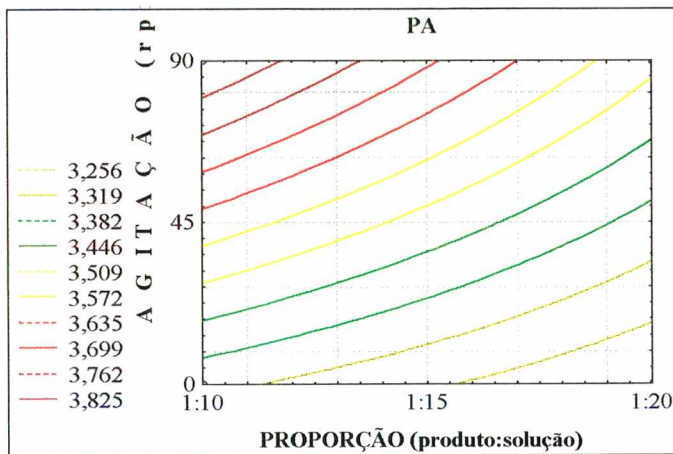
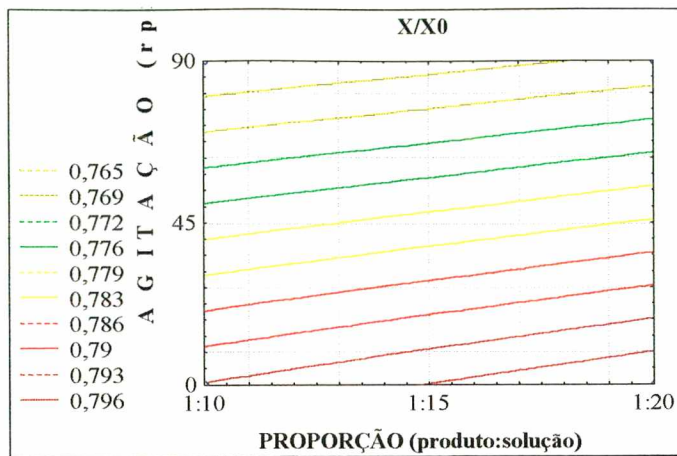


Figura A.9 – Curvas de nível da resposta em unidade, perda de água e ganho de solutos em função da agitação e da proporção

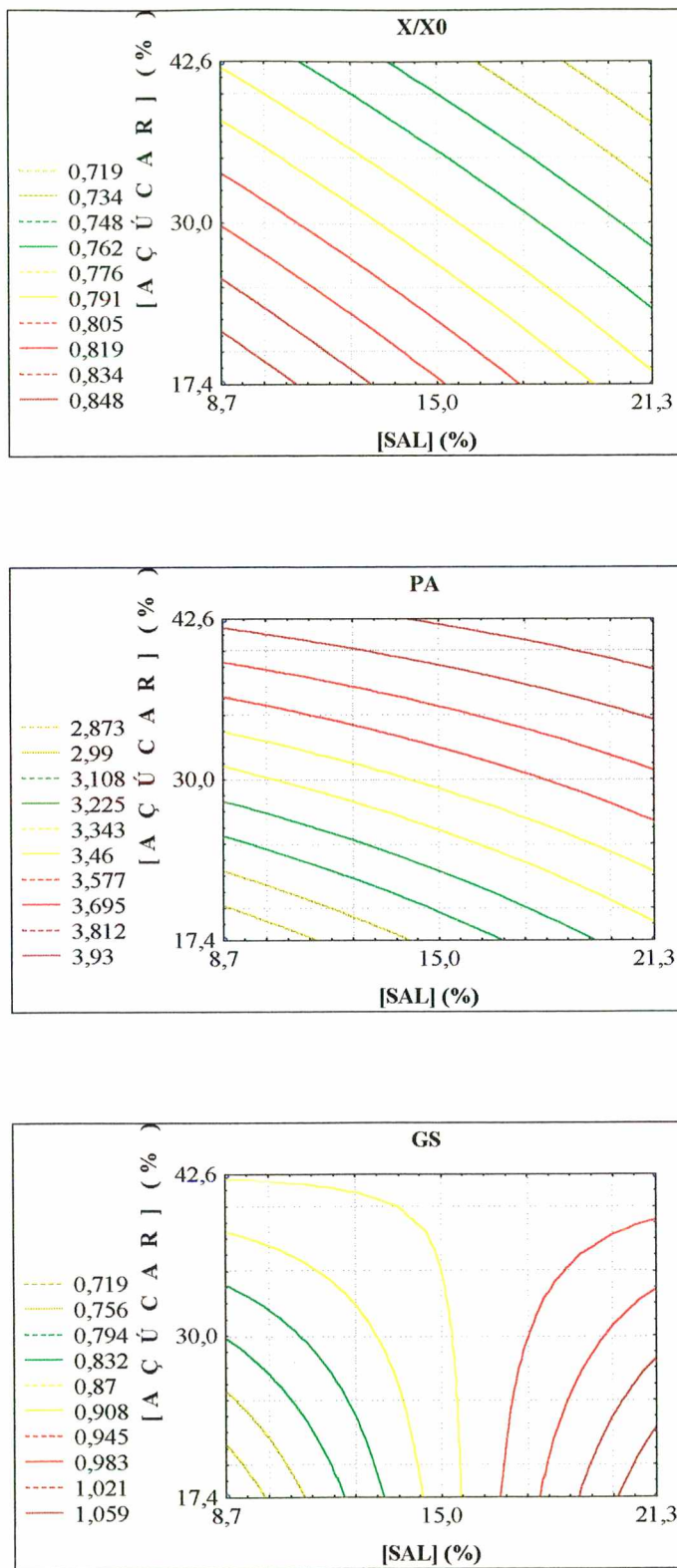


Figura A.10 – Superfície de resposta da umidade, perda de água e ganho de solutos em função da concentração e de açúcar da concentração de sal

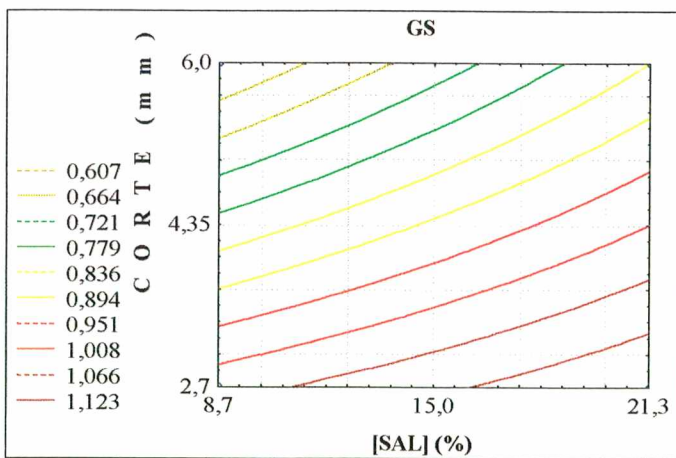
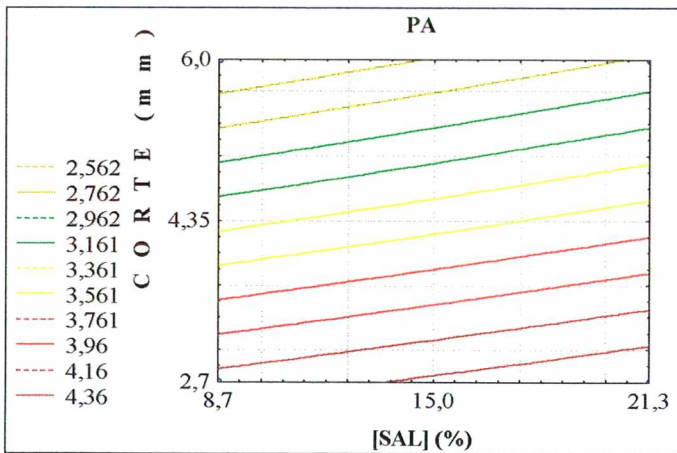
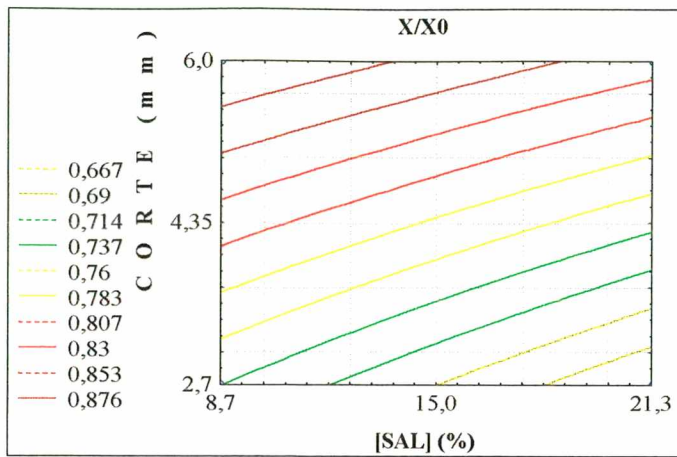


Figura A.11 – Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função do corte e da concentração de sal

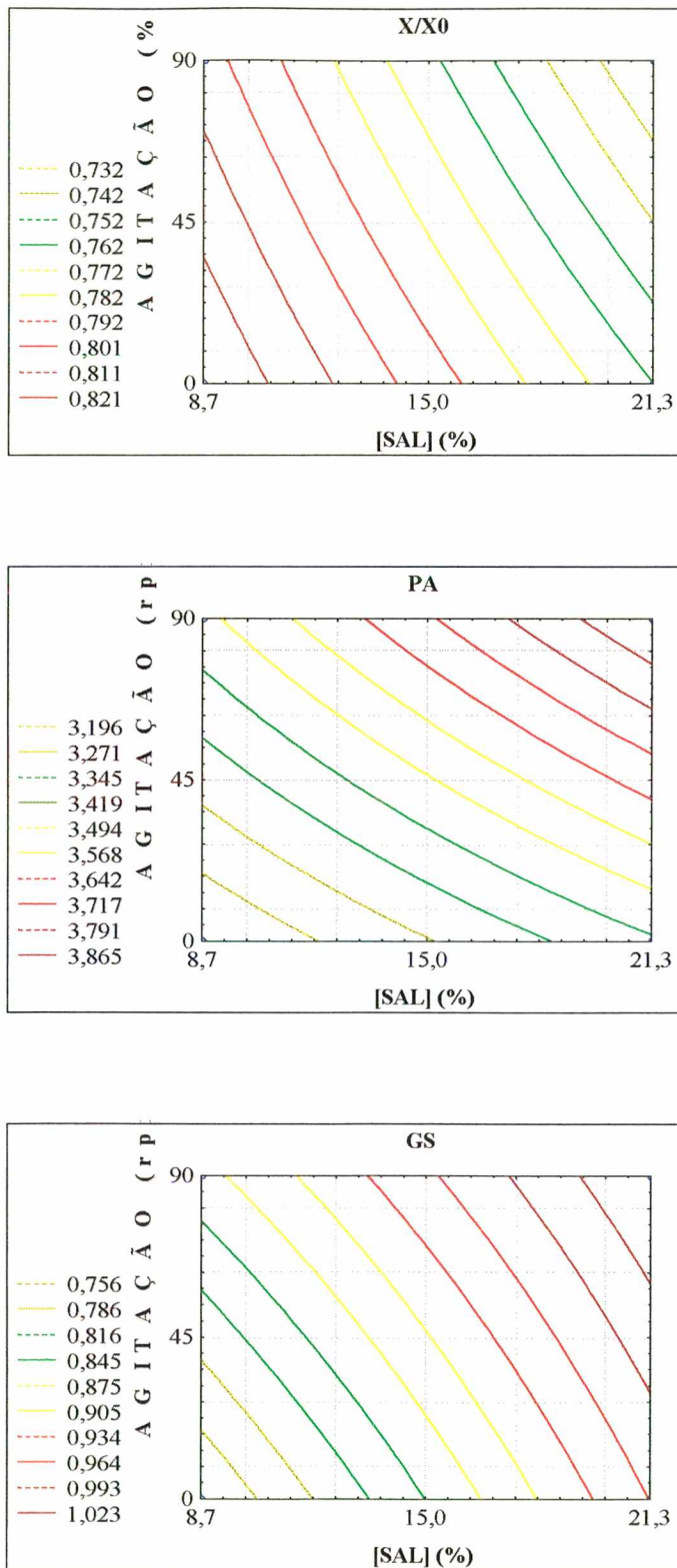


Figura A.12 – Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função da agitação e da concentração de sal

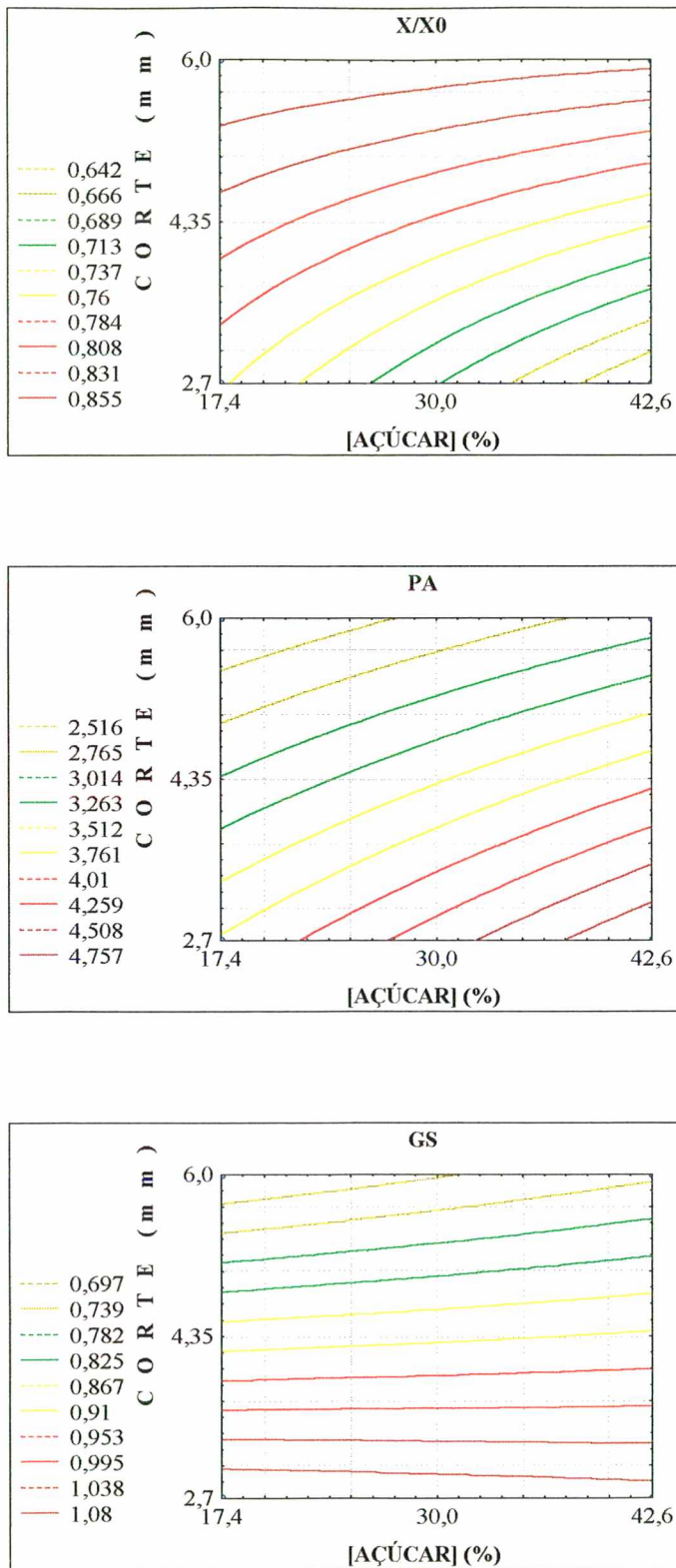


Figura A.13 – Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função do corte e da concentração de açúcar

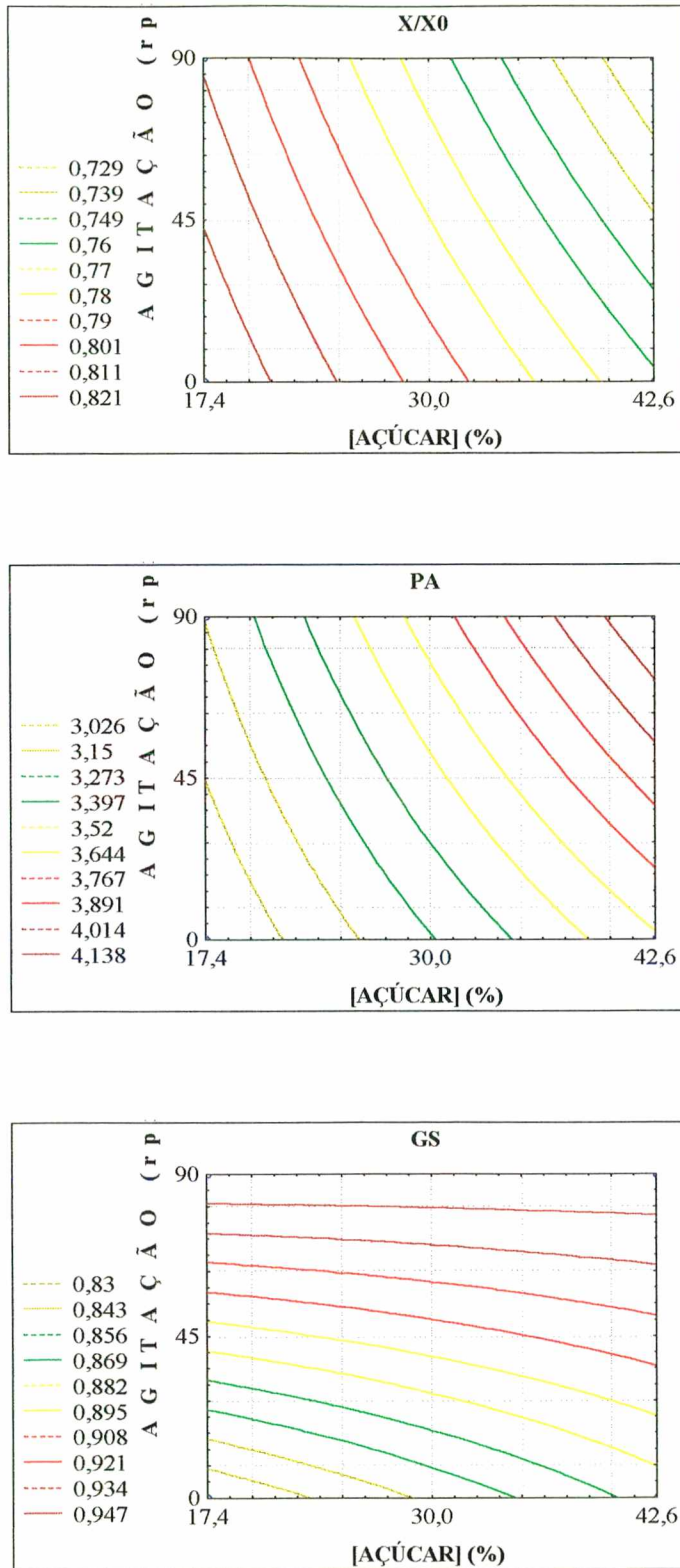


Figura A.14 – Curvas de nível da resposta em unidade, perda de água e ganho de solutos em função da agitação e da concentração de açúcar

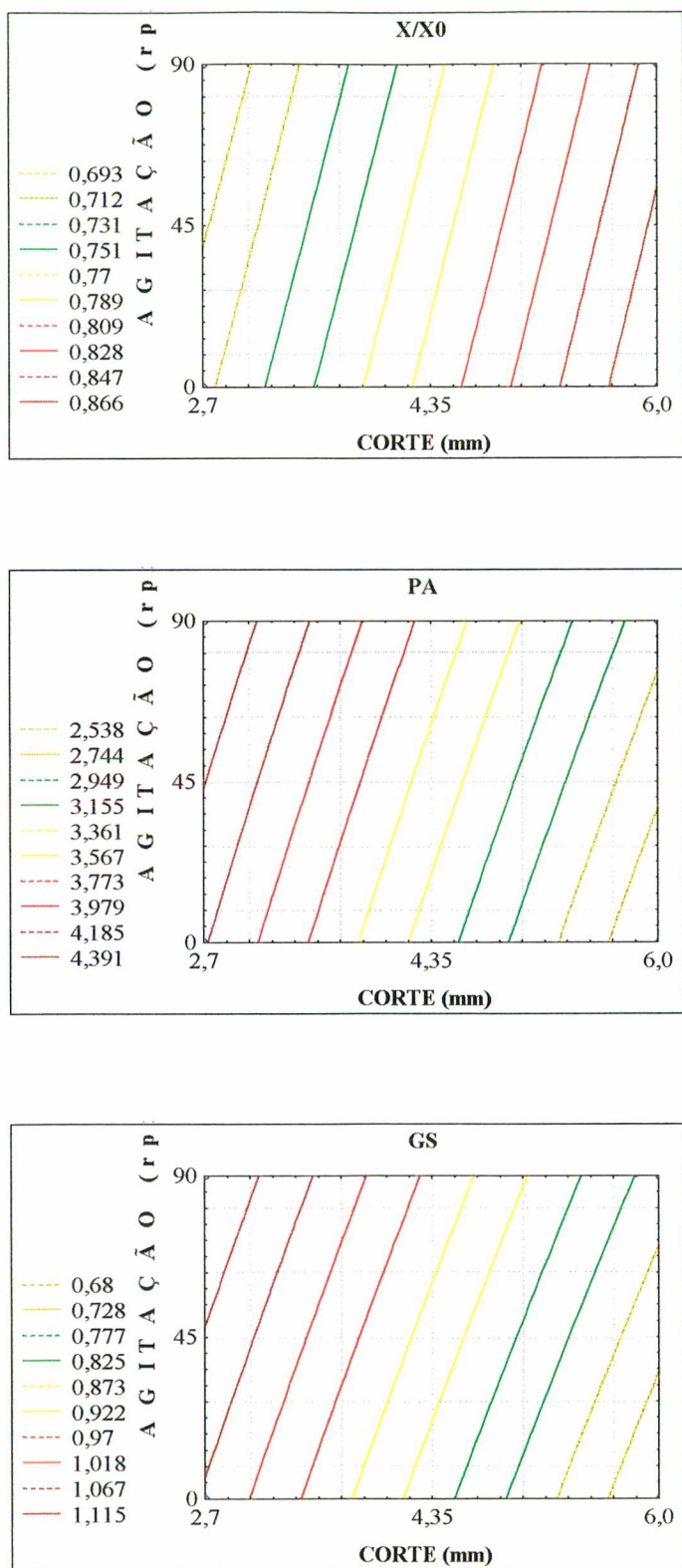


Figura A.15 – Curvas de nível da resposta em umidade, perda de água e ganho de solutos em função da agitação e do corte

APÊNDICE B

APÊNDICE B –Curvas de nível da resposta em ganho de solutos, geradas a partir da equação quadrática determinada através do planejamento experimental para obtenção da faixa ótima, $2^5 +$ estrela, em função das variáveis temperatura, concentração de sal, concentração de açúcar, agitação e espessura de corte. As variáveis não graficadas foram fixadas no nível zero. A proporção produto/solução osmótica utilizada foi 1/10.

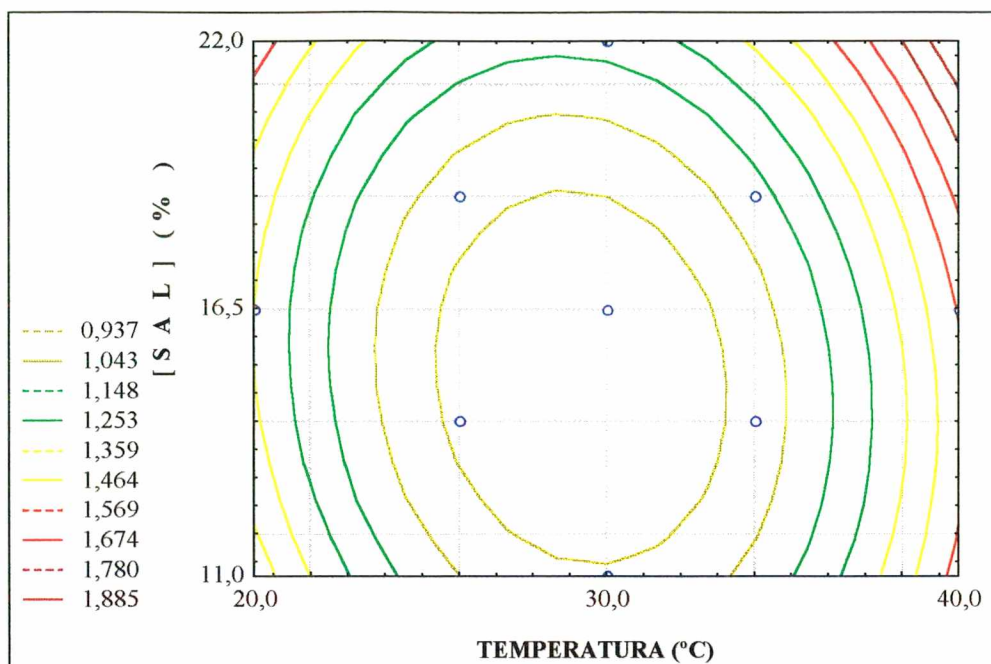


Figura B.1 – Curva de nível da resposta em ganho de solutos em função da concentração de sal e da temperatura

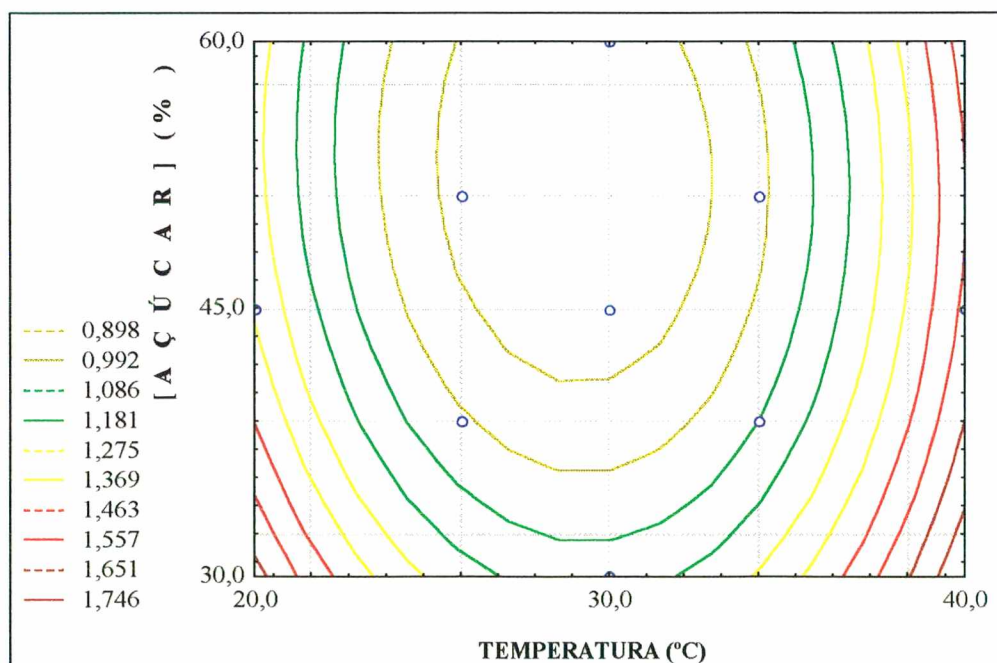


Figura B.2 – Curva de nível da resposta em ganho de solutos em função da concentração de açúcar e da temperatura

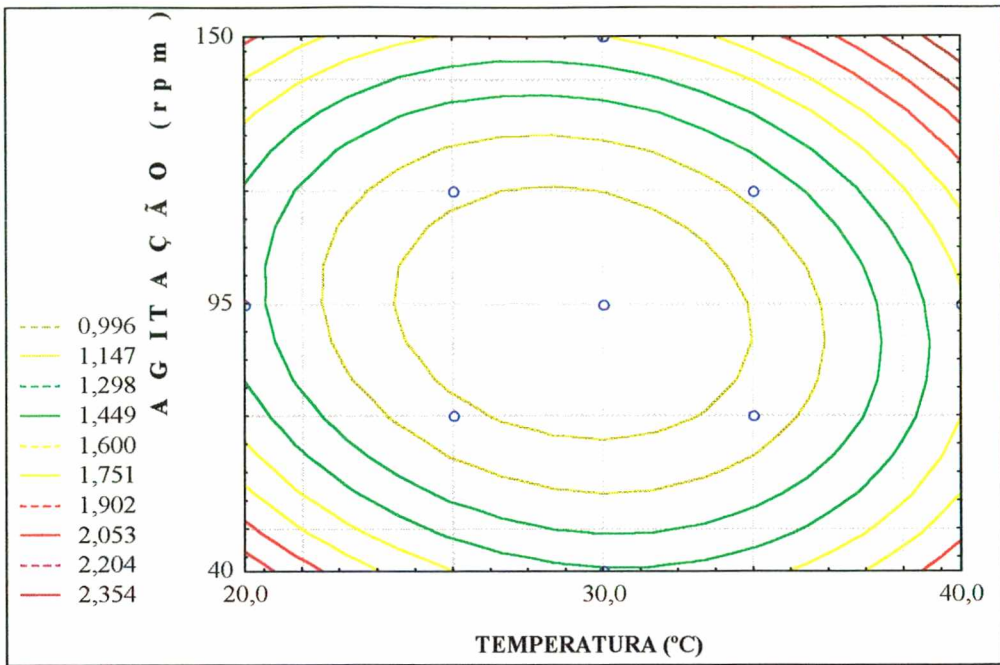


Figura B.3 – Curva de nível da resposta em ganho de solutos em função da agitação e da temperatura

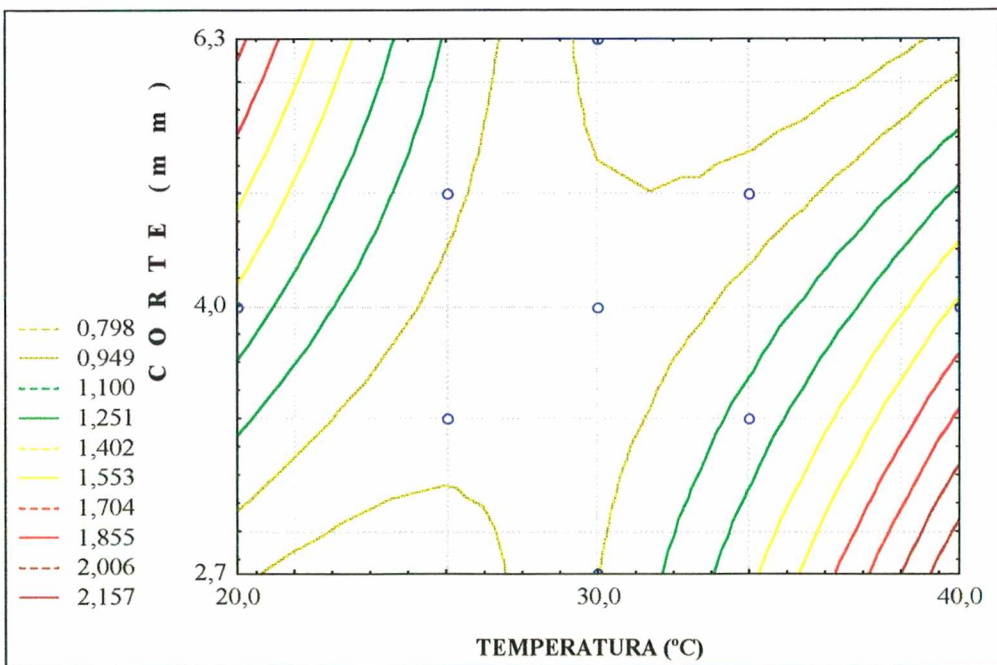


Figura B.4 – Curva de nível da resposta em ganho de solutos em função corte e da temperatura

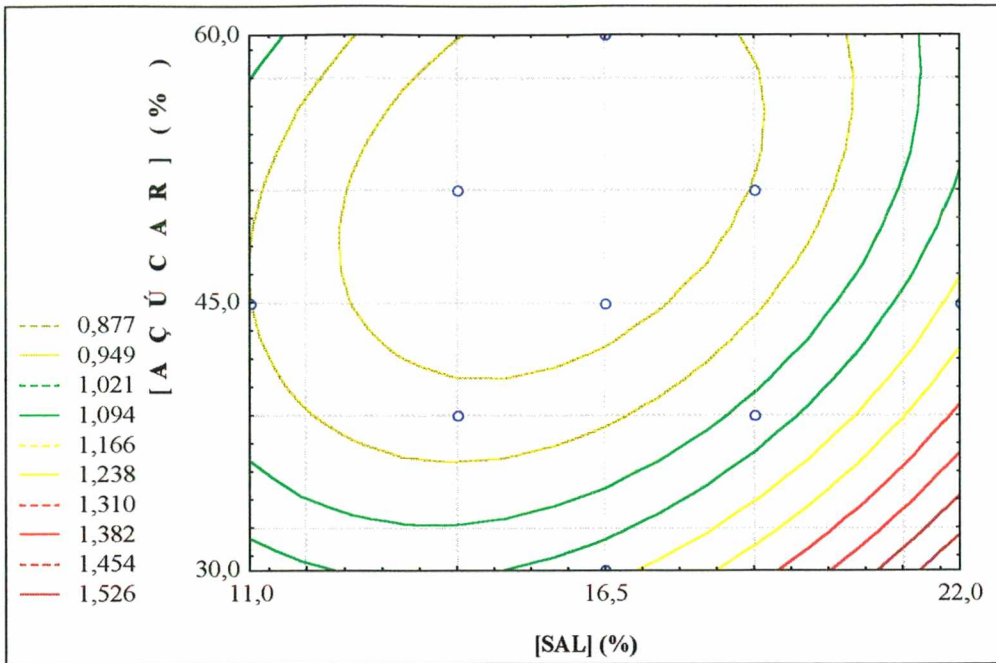


Figura B.5 – Curva de nível da resposta em ganho de solutos em função da concentração de açúcar e da concentração de sal

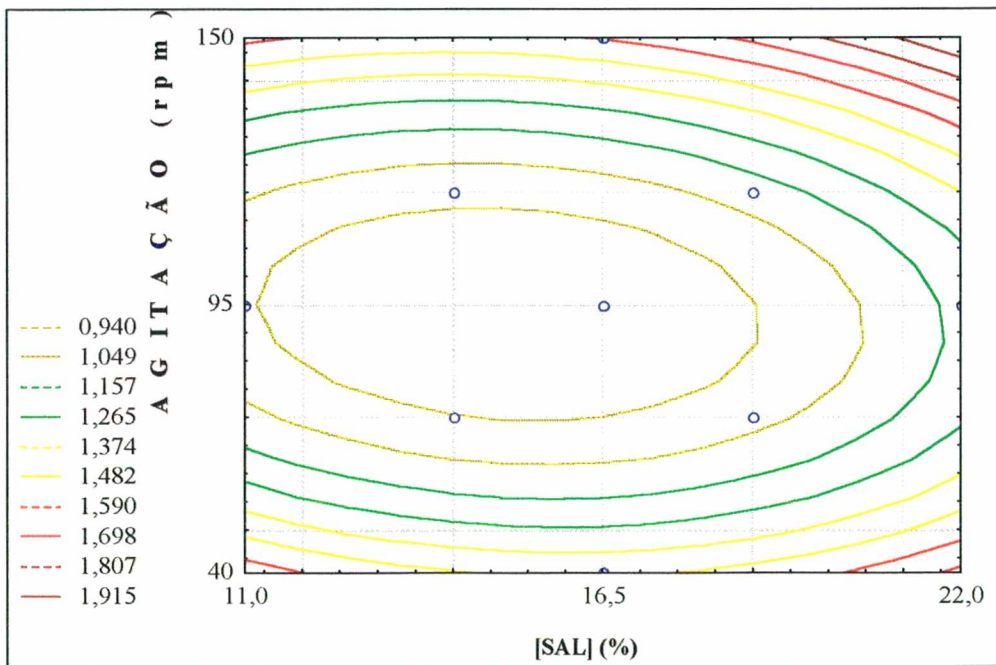


Figura B.6 – Curva de nível da resposta em ganho de solutos em função da agitação e da concentração de sal

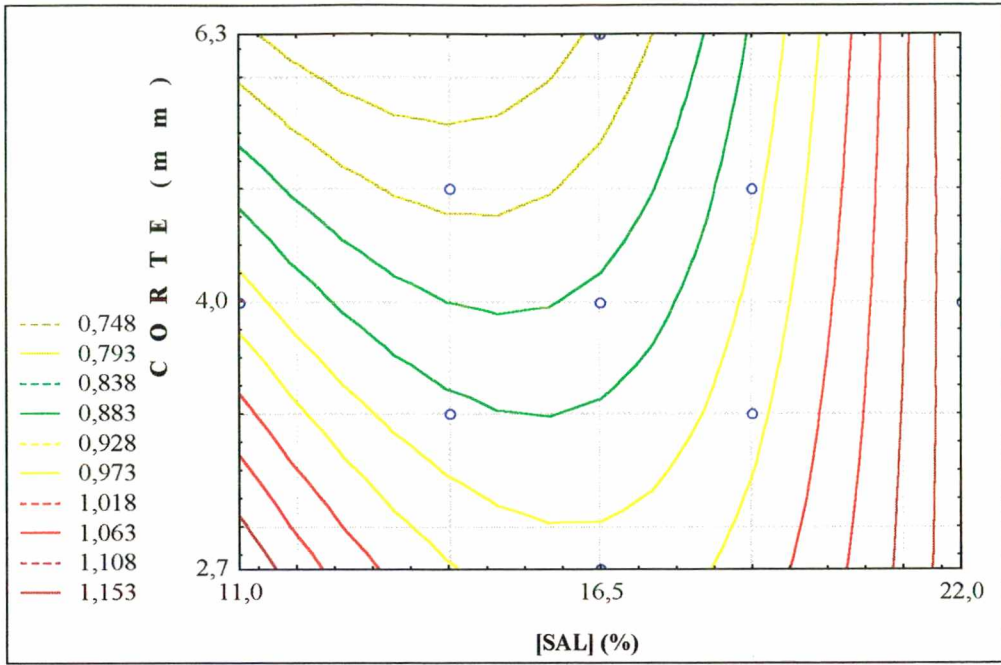


Figura B.7 – Curva de nível da resposta em ganho de solutos em função do corte e da concentração de sal

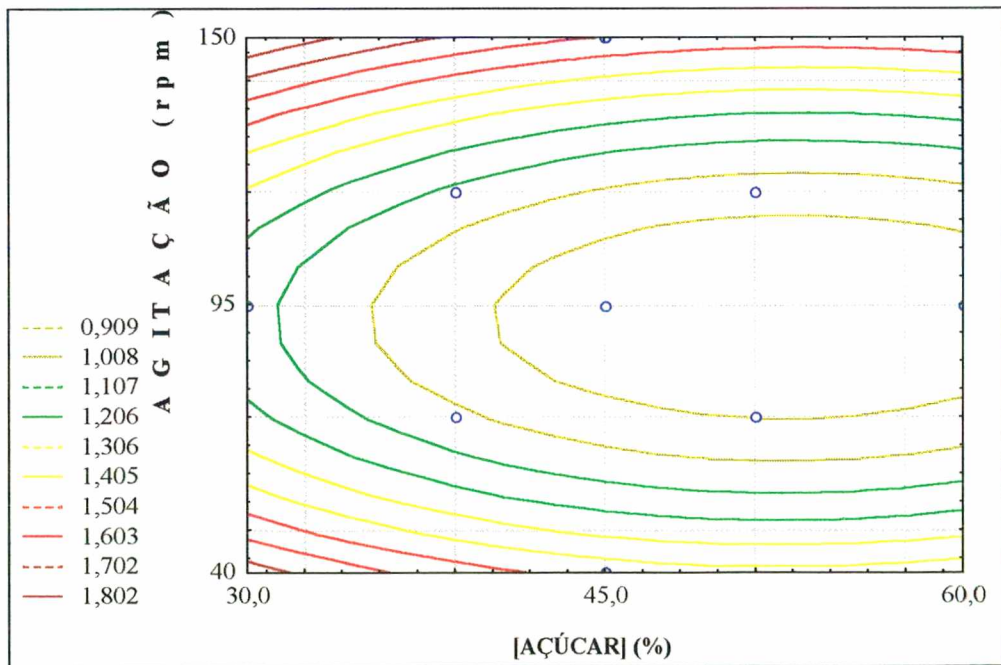


Figura B.8 – Curva de nível da resposta em ganho de solutos em função da agitação e da concentração de açúcar

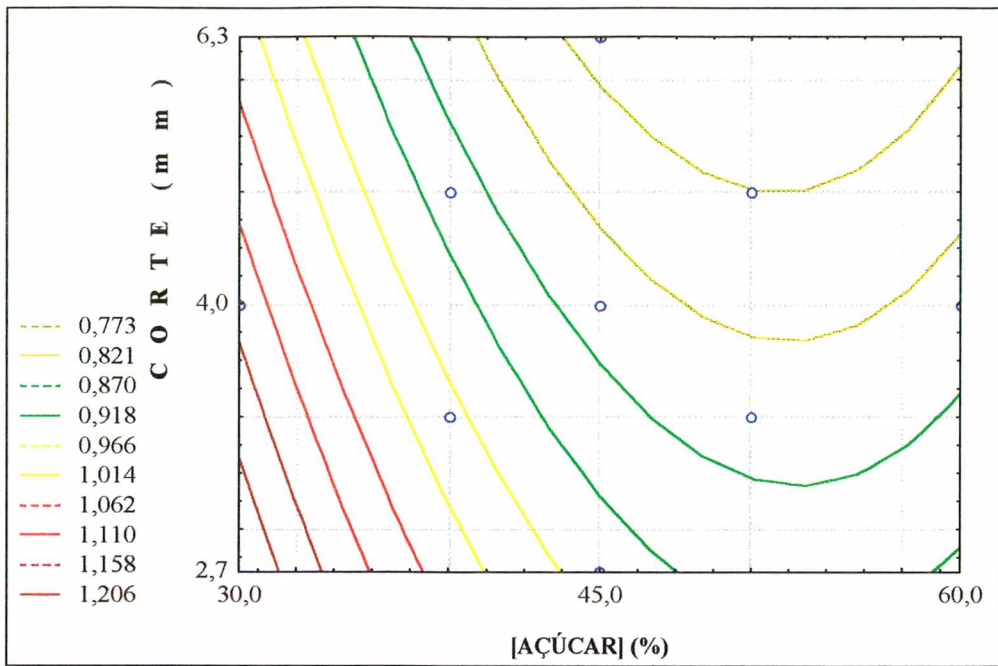


Figura B.9 – Curva de nível da resposta em ganho de solutos em função do corte e da concentração de açúcar

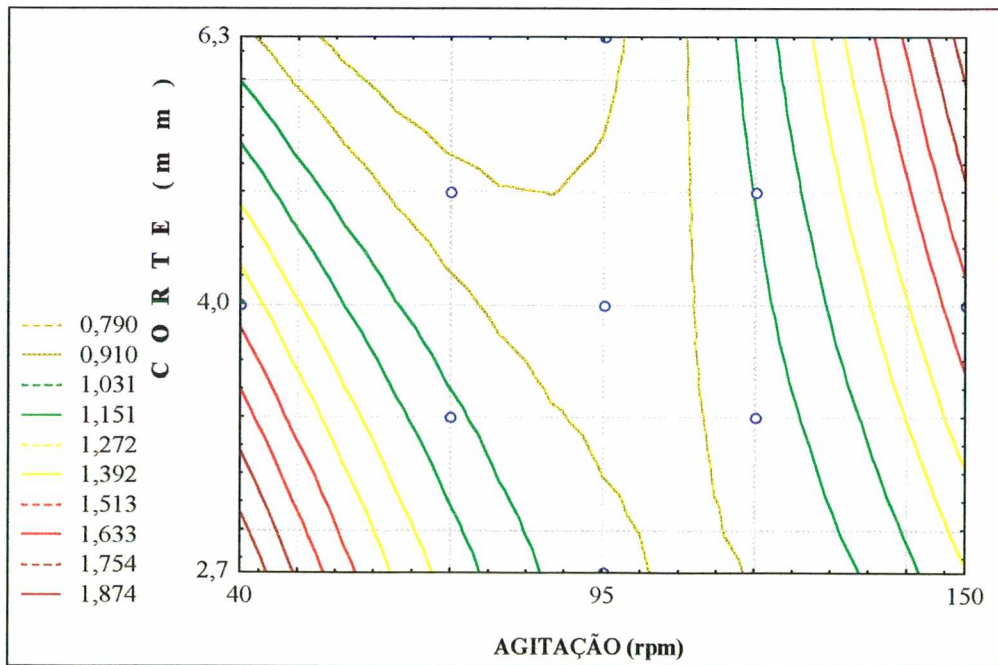


Figura B.10 – Curva de nível da resposta em ganho de solutos em função do corte e da concentração de açúcar

APÊNDICE C

APÊNDICE C – Superfícies de resposta da perda de água, geradas a partir da equação quadrática determinada através do planejamento experimental para obtenção da faixa ótima, 2^5 + estrela, em função das variáveis temperatura, concentração de sal, concentração de açúcar, agitação e espessura de corte. As variáveis não graficadas foram fixadas no nível zero. A proporção produto/solução osmótica utilizada foi 1/10.

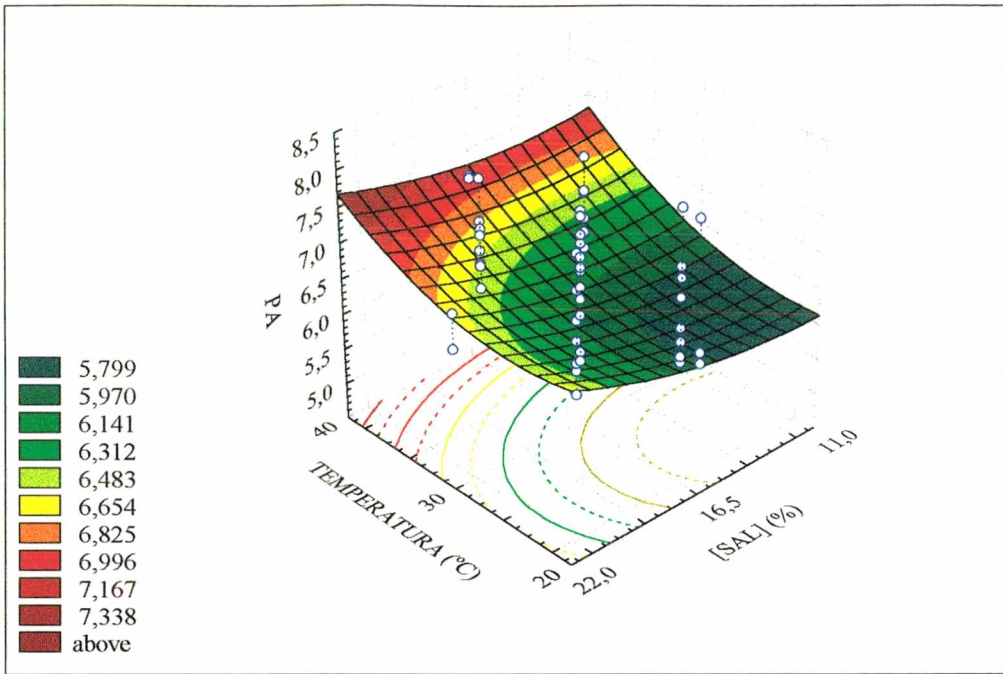


Figura C.1 – Superfície de resposta da perda de água em função da temperatura e da concentração de sal

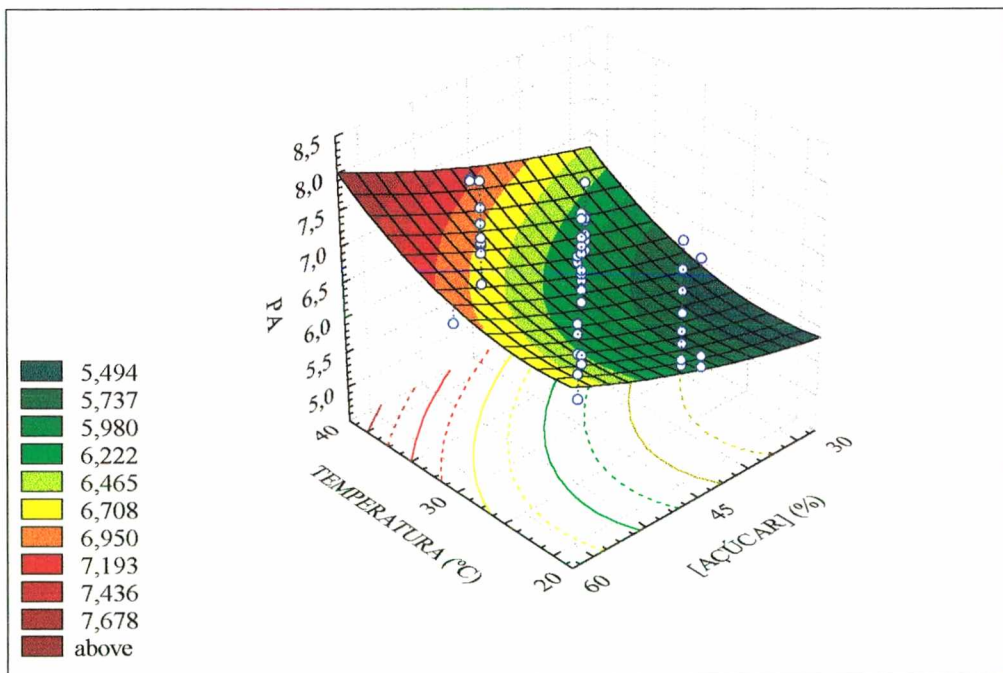


Figura C.2 – Superfície de resposta da perda de água em função da temperatura e da concentração de açúcar

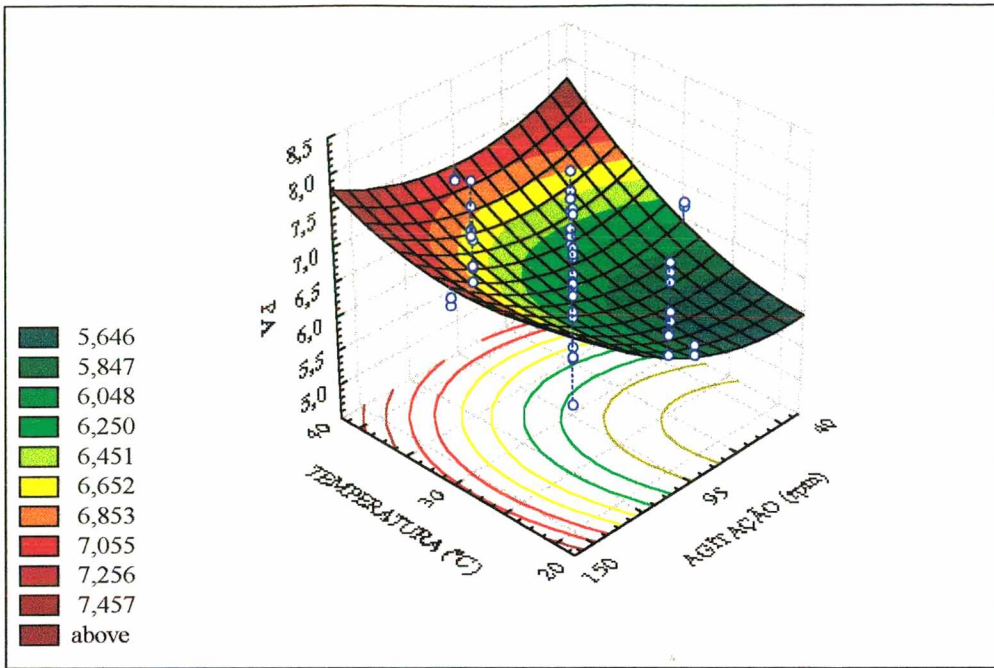


Figura C.3 – Superfície de resposta da perda de água em função da agitação e da temperatura

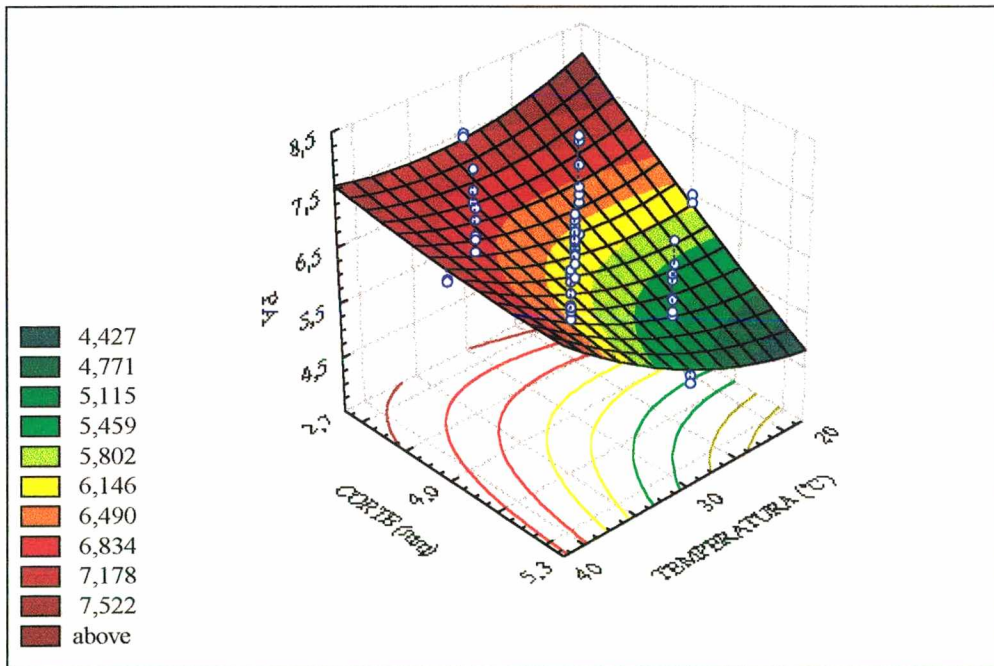


Figura C.4 – Superfície de resposta da perda de água em função da temperatura e do corte

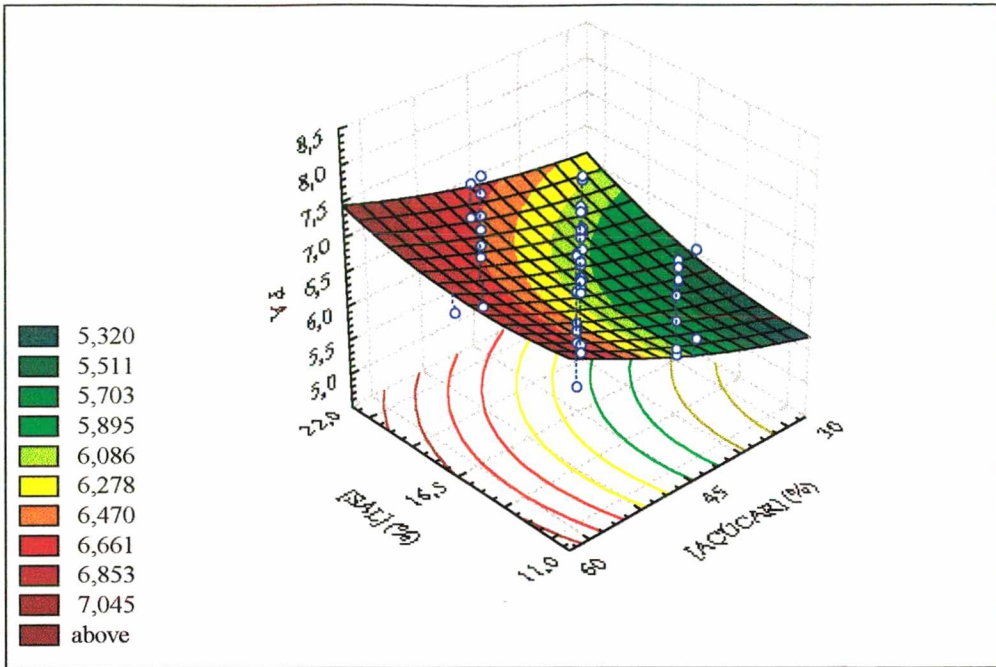


Figura C.5 – Superfície de resposta da perda de água em função da concentração de açúcar e da concentração de sal

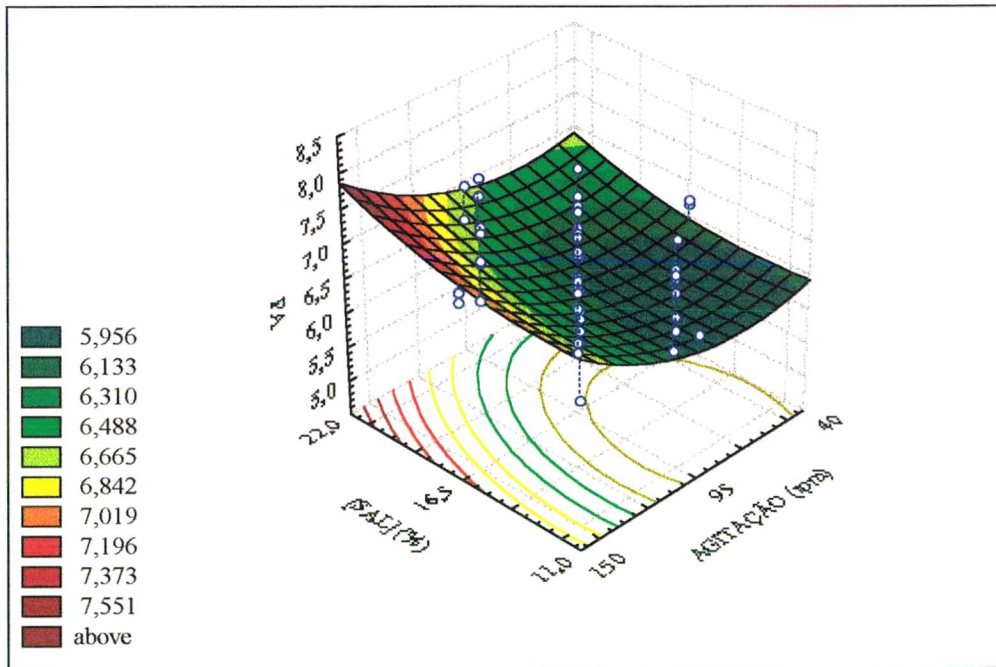


Figura C.6 – Superfície de resposta da perda de água em função da agitação e da concentração de sal

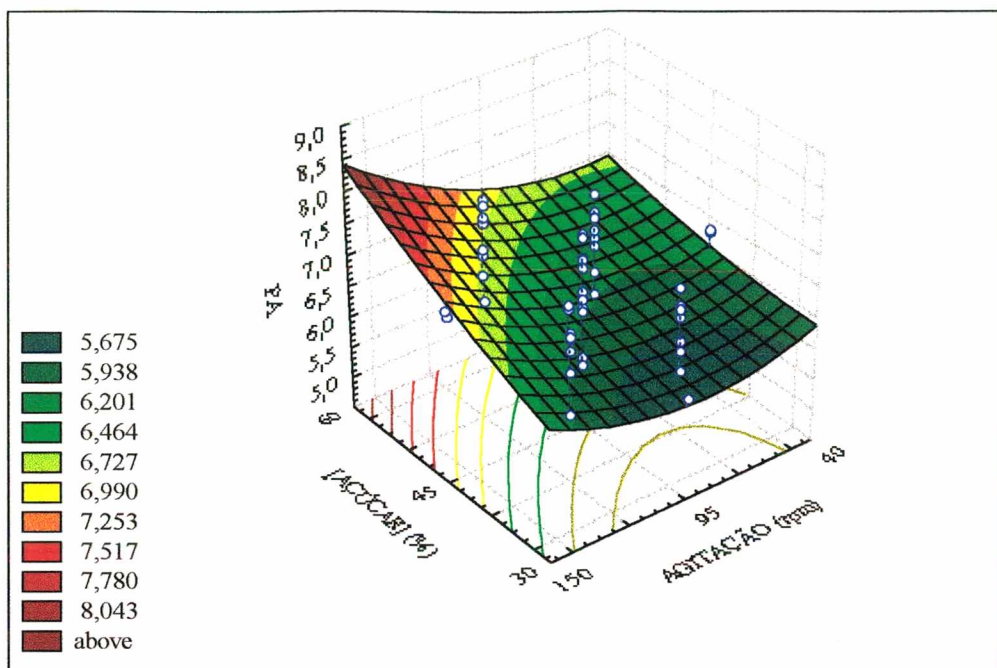


Figura C.7 – Superfície de resposta da perda de água em função da agitação e da concentração de açúcar

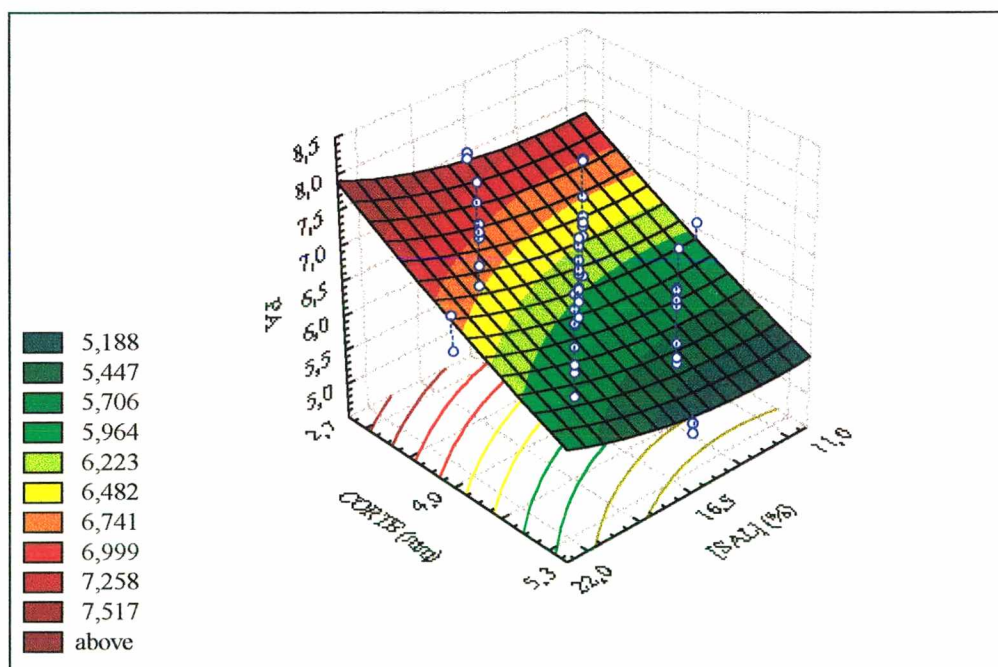


Figura C.8 – Superfície de resposta da perda de água em função da concentração de sal e do corte

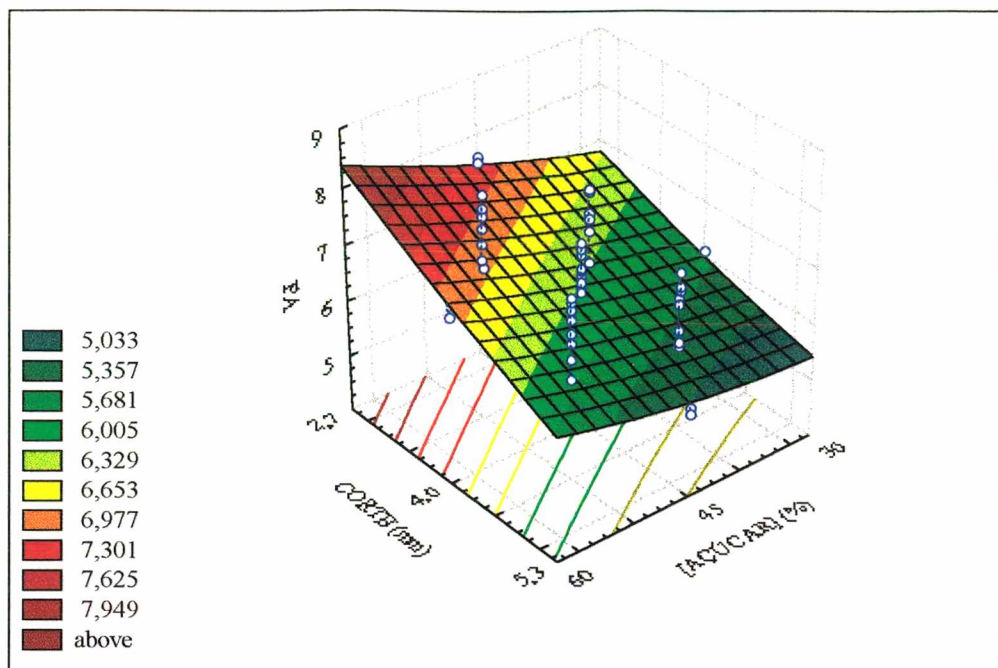


Figura C.9 – Superfície de resposta da perda de água em função da concentração de açúcar e do corte

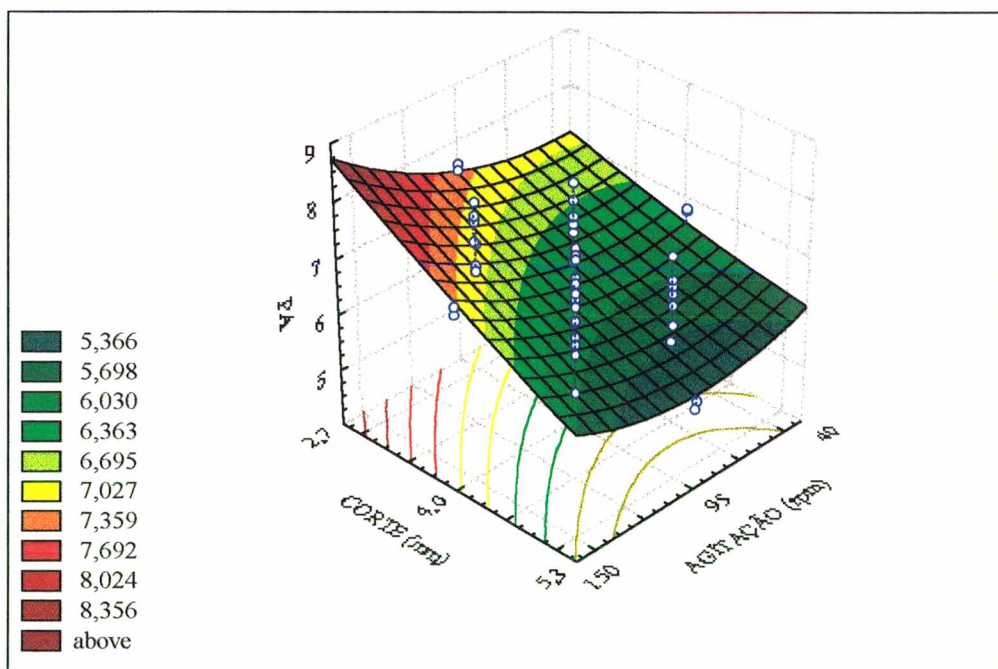


Figura C.10 – Superfície de resposta da umidade e da perda de água em função da agitação e do corte

APÊNDICE D

APÊNDICE D – Gráficos do ajuste linear sobre os resultados obtidos em termos de perda de umidade (expressa com uma fração da umidade original no produto) e de molalidade equivalente [(moles de NaCl + moles de sacarose)/kg de H₂O], em função da raiz quadrada do tempo. A inclinação da reta ajustada fornece os coeficientes da taxa de transferência de massa k_w e k_s , determinados para da solução osmótica aquosa com concentração constante de 70% de sólidos totais, em peso, sendo as concentrações de sal de 0%, 7,5%, 15% e 20%. As concentrações de açúcar correspondentes foram de 70%, 62,5%, 55% e 50%, respectivamente, para as temperaturas de 30°C, 40°C e 50°C. A agitação utilizada foi de 118rpm, proporção produto/solução osmótica 1/10 e espessura de corte das fatias de cebola de 2,7mm.

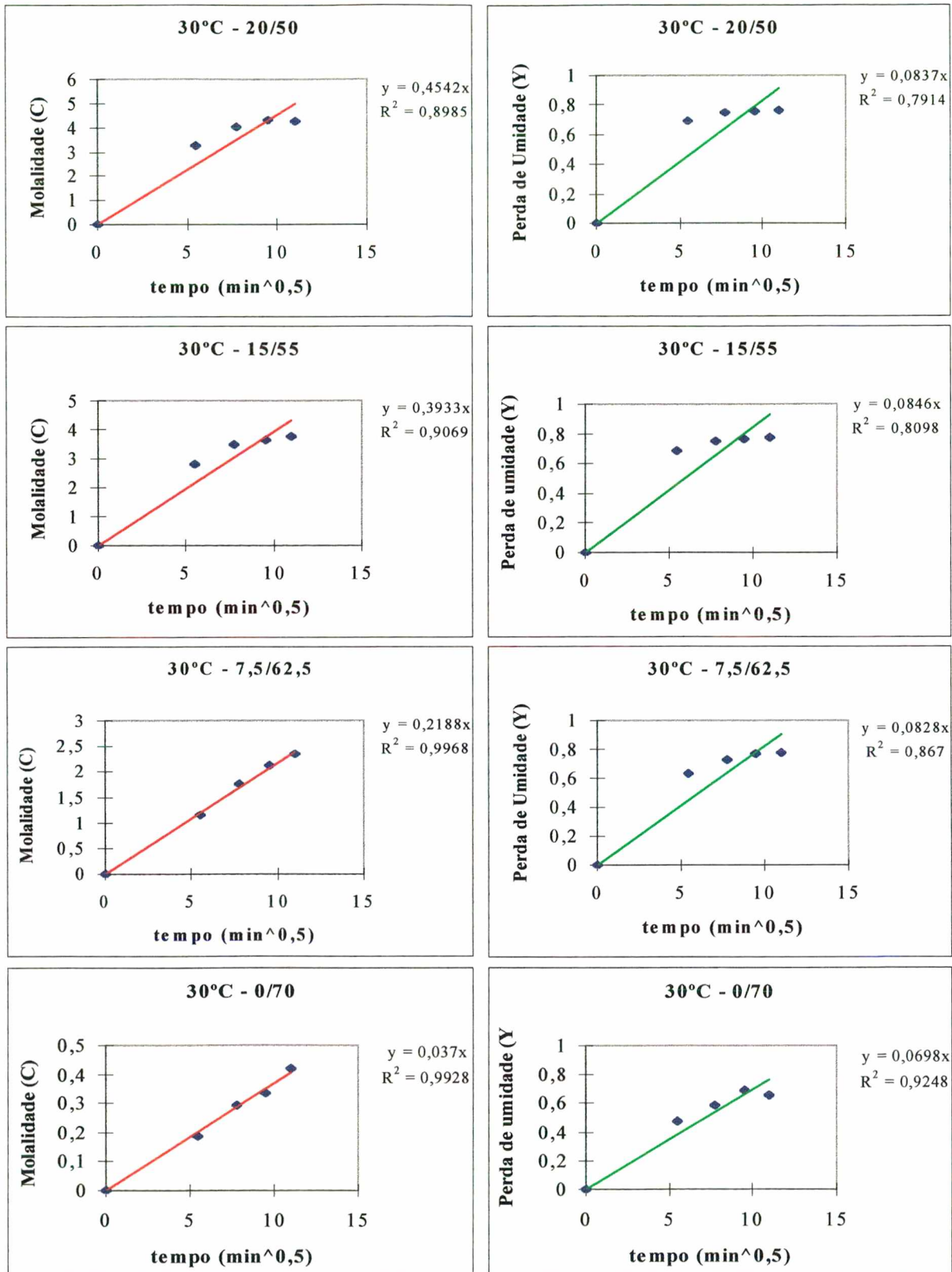


Figura D.1 – Linearidade da molalidade equivalente e da perda de umidade em função da raiz quadrada do tempo, para a temperatura de 30°C, nas concentrações de banho estudadas

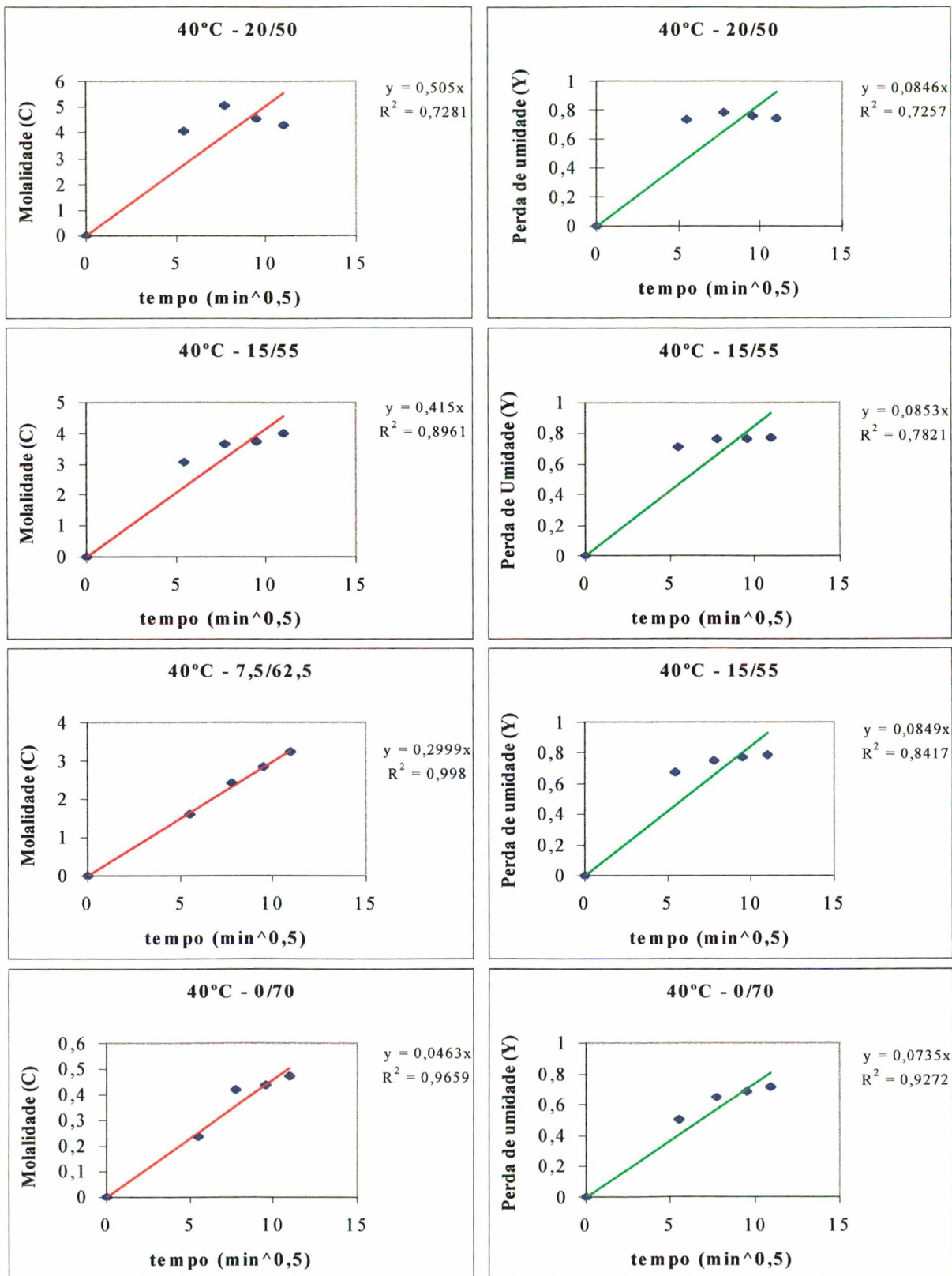


Figura D.2 – Linearidade da molalidade equivalente e da perda de umidade em função da raiz quadrada do tempo, para a temperatura de 40°C, nas concentrações de banho estudadas

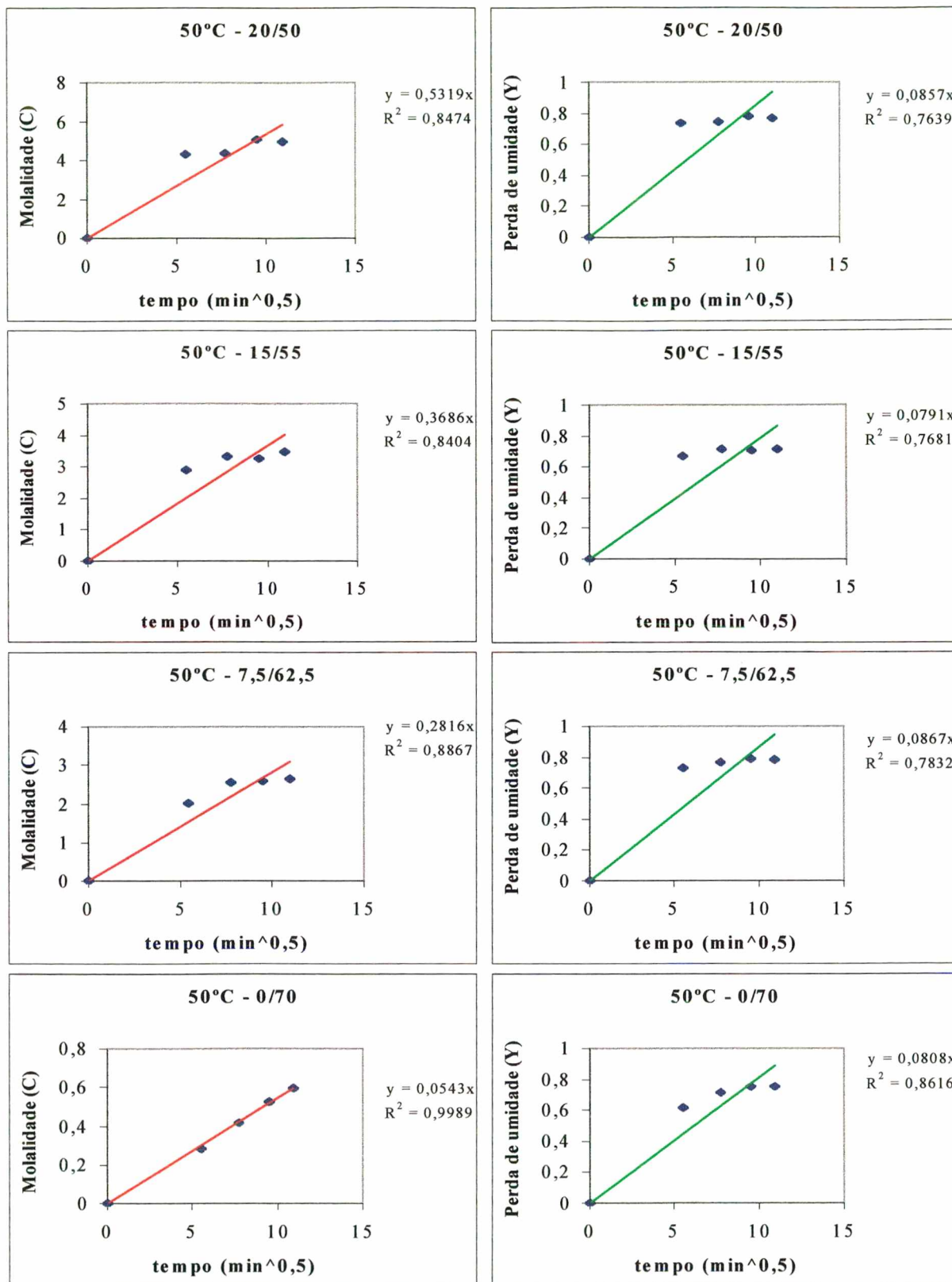


Figura D.3 – Linearidade da molalidade equivalente e da perda de umidade em função da raiz quadrada do tempo, para a temperatura de 50°C, nas concentrações de banho estudadas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMOS, A.J. (1962). *et al. Food Industries Manual*. nineteenth edition, London.
- ALVES DA SILVA, P.H. (1982). **Avaliação da Qualidade de Cebola Congelada e Estocada a 30°C**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa.
- ANDRADE, G.M.S., DA ROCHA FILHO, G.N. AND TAQUERA, M.E.S. (1994) **A Statistical Evaluation of the Effects of Process Variables During Catalytic Hydrogenation of Passion Fruit (*passiflora edulis*) Seed Oil**. Dissertação de Mestrado em Ciências, Universidade Federal do Pará, Belém.
- ARGAIZ, A., LÓPEZ-MALO, A., PALOU, E. AND WELTI, J. (1994). **Osmotic Dehydration of Papaya with Corn Syrup Solids**. *Drying Technology*, vol. 12, p.1709-1725.
- AZUARA, E., BERISTAIN, C.I. AND GARCIA, H.S. (1992a). **Development of A Matematical Model to Predict Kinetics of Osmotic Dehydration**. *International Journal Food Science and Technology*, vol. 29, nº 4, p. 239-242.
- AZUARA, E., CORTÉS, R., GARCIA, H.S. AND BERISTAIN, C.I. (1992b). **Kinetic Model for Osmotic Dehydration and its Relationship With Fick's Second Law**. *International Journal Food Science and Technology*, vol. 27, p. 409-418.
- BARONI, A.F. AND HUBINGER, M.D. (1996). **Cinética da Desidratação Osmótica de Cebola**. *Anais do XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*, Uberlândia, vol.1, p. 375-380.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S. AND BRUNS, R.E. (1995). *Planejamento e Otimização de Experimentos*. Editora da UNICAMP, Campinas.

- BELITZ, H.D. AND GROSCH, W. (1985). *Química de los Alimentos*, Editorial ACRIBIA S.A., Zaragoza, España.
- BERISTAIN C.I., AZUARA, E., CORTÉS, R. AND GARCIA, H.S. (1990). **Mass Transfer During Osmotic Dehydration of Pineapple Rings**. *International Journal Food Science and Technology*, vol. 25, p. 576-582.
- BISWAL, R.N., BOZORGMEHR, K., TOMPKINS, F.D. AND LIU, X. (1991). **Osmotic Concentration of Green Beans Prior to Freezing**. *Journal Food Science*, vol. 56, nº 4, p. 1008-1012.
- BISWAL, R.N. AND BOZORGMEHR, K. (1992). **Mass Transfer in Mixed Solute Osmotic Dehydration of Apple Rings**. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, vol. 35, nº 1, p. 257-262.
- BOEING, I. (1995). **Cebola**. *Instituto de Planejamento e Economia Agrícola de Santa Catarina*, Florianópolis.
- BOX, G.E.P., HUNTER, W.G., HUNTER, J.S. (1978). *Statistics for Experimenters. An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building*. N.Y., Wiley.
- COELHO, C.S.P. (1994). **Secagem de Cebolas (*Allium Cepa*) Utilizando Energia Solar**. Projeto de Graduação, FURG, Rio Grande.
- CRANK, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*, 2nd edition, Oxford: Clarendon Press.
- CRUESS, W.V. (1973). *Produtos Industriais de Frutas e Hortaliças*, Editora Edgard Blücher Ltda, vol. II.
- DE MEO, M., LAGEL, M., PHAN-THAN-LUU, R., MATHIEU, D. AND DUMÉNIL, G. (1989). **Application des Plants d'Expériences à l'Optimisation des Milieux et des Conditions de Culture en Fermentation**. *BioSciences*, vol. 4, nº 4.
- DRUSAS, A., VAGENAS, G.K. AND SARAVACOS, G.D. (1988). **Diffusion of Sodium Chloride in Green Olives**. *Journal of Food Engineering*, vol. 7, p. 211-222.

- ELUSTONDO, M.P., PELEGRINA, A.H. AND URBICAIN, M.J. (1996). **A Model for the Dehydration Rate of Onions.** *Journal of Food Engineering*, vol. 29, p. 375-386.
- FENNEMA, O.R. (1985). *Introducción a la Ciencia de los Alimentos*, Editorial Reverté, S.A., España.
- FREITAS, M.V., VIDAL, L.R.G. AND MILANO, V.S. (1988). *Cebola & Alho*, Editora Nobel, São Paulo, Coleção Campo e Cidade, nº8.
- GUILBERT, S., CONTARD, N. AND RAOULT-WACK, A.L. (1995). **Superficial Edible Films and Osmotic Dehydration: Application of Hurdle Technology without Affecting the Food Integrity.** In: *Food Preservation by Moisture Control, Fundamentals and Applications*, ISOPOW PRACTICUM II, p. 304-323.
- HOLDSWORTH, S.D. (1971). **Dehydration of Food Products – A Review.** *Journal of Food Technology*, vol. 6, p. 331-370.
- HOUGH, G., CHIRIFE, J. AND MARINI, C. (1993). **A Simple Model for Osmotic Dehydration of Apples.** *Lebensmittel- Wissenschaft und -Technologie*, vol. 16, p. 151-156.
- INSTITUTO DE PLANEJAMENTO E ECONOMIA AGRÍCOLA DE SANTA CATARINA. *Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina*, Secretaria do Estado de Desenvolvimento Rural e da Agricultura, 1995.
- ISLAM, M.N. AND FLINK, J.N. (1982). **Dehydration of Potato II. Osmotic Concentration and its Effect on Air Drying Behaviour.** *Journal Food Technology*, vol. 17, p. 387-403.
- JAYARAMAN, K.S. AND DAS GUPTA, D.K. (1992). **Dehydration of Fruits and Vegetables - Recent Developments in Principles and Techniques.** *Drying Technology*, vol.10, nº1, p. 1-50.
- JAYARAMAN, K.S. AND DAS GUPTA, D.K. AND BABU RAO, N. (1990). **Effect of Pretreatment with Salt and Sucrose on Quality and Stability of Dehydrated Cauliflower.** *International Journal of Food Science and Technology*, vol. 25, p. 47-60.

- KALLIL, S.J. (1997). **Modelagem, Simulação e Otimização de um Processo de Fermentação Alcoólica Contínua, com Reciclo de Células, em Reator Cascata.** Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas.
- KARATHANOS, V.T., KOSTAROPOULOS, A.E. AND SARAVACOS, G.D. (1995). **Air-Drying Kinetics of Osmotically Dehydration Fruits.** *Drying Technology*, vol. 13, p. 1503-1521.
- KHURI, A.I. AND CORNELL, J.A. (1987). *Response Surface Designs and Analyses.* Marcel Dekker, Inc., New York.
- KIM, M.H. AND TOLEDO, R.T. (1987). **Effect of Osmotic Dehydration and High Temperature Fluidized Bed Drying on Properties of Dehydrated Rabbiteye Blueberries.** *Journal of Food Science*, vol. 52, nº 4, p. 980-989.
- LAZARIDES, N.H., GEKAS, V. AND MAVROUDIS, N. (1997). **Apparent Mass Diffusivities in Fruit and Vegetable Tissues Undergoing Osmotic Processing.** *Journal of Food Engineering*, vol. 31, p. 315-324.
- LAZARIDES, N.H., KATSANIDIS, E. AND NICKOLAIDIS, A. (1995a). **Mass Transfer Kinetics Osmotic Preconcentration Aiming at Minimal Solid Uptake.** *Journal of Food Engineering*, vol. 25, p. 151-166.
- LAZARIDES, N.H., NICKOLAIDIS, A. AND KATSANIDIS, E. (1995b). **Sorption Changes Induced by Osmotic Preconcentration of Apple Slices in Different Osmotic Media.** *Journal of Food Science*, vol. 60, nº 2, p. 348-350.
- LE MAGUER, M. AND YAO, Z. (1995). **Mass Transfer During Osmotic Dehydration: at Cellular Level.** In: *Food Preservation by Moisture Control, Fundamentals and Applications*, ISOPOW PRACTICUM II, p. 325-350.
- LENART, A. (1996). **Osmo-convective Drying of Fruits and Vegetables: Technology and Application.** *Drying Technology*, vol. 14, nº 2, p. 391-413.

- LENART, A. AND FLINK, J.M. (1984). **Osmotic Concentration of Potato. I. Criteria for the End-Point of the Osmosis Process.** *Journal of Food Technology.*, vol. 19, p. 45-63.
- LERECI, C.R., PINNAVAIA, G., DALLA ROSA, M. AND BATOLUCCI, L. (1985). **Osmotic Dehydration of Fruit: Influence of Agents on Drying Behavior and Product Quality.** *Journal of Food Science*, vol. 50, p. 1217-1226.
- LEWICKI, P., WITROWA-RAJCHERT, D. AND NOWAK, D. (1998a). **Effect of Pretreatment on Kinetics of Convection Drying of Onion.** *Drying Technology*, vol. 16, p. 83-100.
- LEWICKI, P., WITROWA-RAJCHERT, D. AND NOWAK, D. (1998b). **Effect of Drying Mode on Drying Kinetics of Onion.** *Drying Technology*, vol. 16, p. 59-81.
- LONGMAN GROUP LTDA AND DE BUSSY, J.H. (1975). *Materials and Technology*, Londres, vol. VII.
- MARCOTTE, M. AND LE MAGUER M. (1991). **Repartition of Water in Plant Tissues Subjected to Osmotic Processes.** *Journal of Food Process Engineering*, vol. 13, p. 297-320.
- MARCOTTE, M., TOUPIN, C.J. AND LE MAGUER M. (1991). **Mass Transfer in Cellular Tissues. Part I: The Mathematical Model.** *Journal of Food Engineering*, vol. 13, p. 199-220.
- MARCOTTE, M. AND LE MAGUER M. (1992). **Mass Transfer in Cellular Tissues. Part II: Computer Simulations vs Experimental Data.** *Journal of Food Engineering*, vol. 17, p. 177-199.
- MAURO, M.A. AND MENEGALLI, F.C. (1995). **Evaluation of Diffusion Coefficients in Osmotic Concentration of Bananas (*Musa Cavendish Lambert*).** *International Journal of Food Science and Technology*, vol. 30, p. 191-198.
- MAZZA, G. AND LEMAGUER, M. (1980). **Dehydration of Onion: Some Theoretical and Pratical Considerations.** *Journal of Food Technology*, vol. 15, p. 181-194.

- MINAMI, K., ANDRADE, M.O. AND LIMA, U.A. (1980). *Cebola: Produção, Pré-Processamento e Transformação Agroindustrial*. Governo do Estado de São Paulo, Coordenadoria da Indústria e Comércio.
- MUDAHAR, G.S., TOLEDO, J.D. AND JEN, J.J. (1989). **Optimization of Carrot Dehydration process using response surface methodology**. *Journal of Food Science.*, vol. 54, p. 714-719.
- NOVY QUADRI, M.G., QUAST, E. AND QUADRI, M.B. (1996). **Secagem de Cebola em Bandejas Utilizando Desidratação Osmótica como Pré-tratamento**. *Anais do XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*, vol. 2, p. 313-317.
- OLIVEIRA, A.A.P. AND LIMA, V.P.M.S. (1979). *A Cultura da Cebola no Nordeste*. BNB, ETENE, Fortaleza.
- PREGNOLATTO, W. AND PREGNOLATTO, N.P. (1985). *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz – Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos*. 3ª edição, São Paulo, Instituto Adolfo Lutz, vol. 1.
- RAOULT-WACK, A.L. (1994). **Recent Advances in Osmotic Dehydration of Foods**. *Trends in Food Science and Technology*, vol. 5, p. 255-260.
- RAOULT-WACK, A.L., GUILBERT, S., LE MAGUER, M. AND RIOS, G. (1991a). **Simultaneous Water and Solute Transport in Shrinking Media - Part 1. Application to Dewatering and Impregnation Soaking Process Analysis (Osmotic Dehydration)**. *Drying Technology*, vol. 9, nº 3, p.589-612.
- RAOULT-WACK, A.L., BOTZ, O. GUILBERT, S. AND RIOS, G. (1991b). **Simultaneous Water and Solute Transport in Shrinking Media - Part 3. A Tentative Analysis of Spatial Distribution of Impregnating Solute in Model Gel**. *Drying Technology*, vol. 9 , nº 3, p. 631-641.

- RAOULT-WACK A.L., LAFONT, F., RIOS, G. AND GUILBERT, S. (1989). **Osmotic Dehydration pp. Study of Mass Transfer in Terms of Engineering Properties.** In: *Drying 89*, Hemisphere Publishing Corporation, N.Y., A.S. Mujumdar and M. Roques ed., p. 487-495.
- RAOULT-WACK, A.L., LENART, A. AND GUILBERT, S. (1992). **Recent Advances in Dewatering Through Immersion in Concentrated Solutions (“Osmotic Dehydration”).** *Drying of Solids*, vol. 9, p. 589-612.
- RASTOGI, N.K., RAGHAVARAO, K.S.M.S. AND NIRANJAN, K. (1997). **Mass Transfer During Osmotic Dehydration of Banana: Fickian Diffusion in Cylindrical Configuration.** *Journal of Food Engineering*, vol. 31, p. 423-432.
- RICHARDSON, T. (1976). In: FENNEMA *Principles of Food Science, Food Chemistry*. New York, Marcel Dekker.
- SISTEMA IBGE DE RECUPERAÇÃO AUTOMÁTICA – SIDRA 97. (1997). *Produção Agrícola*, disponível em <http://www.ibge.org.br>.
- SCHWIMMER, S. AND WESTON, J.W. (1961). **Onion Flavor and Odor – Enzymatic Development of Pyruvic Acid in Onion as a Measure of Pungency.** *Agricultural and Food Chemistry*, vol. 9, nº 1, p. 301-304.
- SHI, X.Q. AND MAUPOEY, P.F. (1993). **Vacuum Osmotic Dehydration of Fruits.** *Drying Technology*, vol. 11, nº 6, p. 1429-1442.
- STATISTICA. (1995). *Statistica Guia do Usuário*. Versão 5.0, StatSoft, Capítulo 3.
- TORREGGIANI, D. (1993). **Osmotic Dehydration in Fruit and Vegetable Processing.** *Food Research International*, vol. 26, p. 59-65.
- TORREGGIANI, D. (1995). **Technological Aspects of Osmotic Dehydration Foods.** In: *Food Preservation by Moisture Control, Fundamentals and Applications*, ISOPOW PRACTICUM II, p. 281-304.

TOUPIN, C.J., MARCOTTE, M. AND LE MAGUER M. (1989). **Osmotically-Induced Mass Transfer in Plant Storage Tissues. The Mathematical Model. Part I.** *Journal of Food Engineering*, vol. 10, p. 13-38.

TOUPIN, C.J. AND LE MAGUER M. (1989). **Osmotically-Induced Mass Transfer in Plant Storage Tissues. A Mathematical Model. Part II.** *Journal of Food Engineering*, vol. 10, p. 97-121.

VAGENAS, G.K. AND KARATHANOS, V.T. (1993). **Prediction of the Effective Moisture Diffusivity in Gelatinized Food Systems.** *Journal of Food Engineering*, vol. 18, p. 159-179.

WERNER, R.A. AND SEBEN, J.C. (1983). **Cura e Armazenamento de Cebola.** *Associação de Crédito e Assistência Rural de Santa Catarina (ACARESC)*, Florianópolis.

YAO, Z. AND LE MAGUER M. (1996). **Mathematical Modelling and Simulation of Mass Transfer in Osmotic Dehydration Processes. Part I: Conceptual and Mathematical Models.** *Journal of Food Engineering*, vol. 29, p. 349-336.

YAO, Z. AND LE MAGUER M. (1997a). **Mathematical Modelling and Simulation of Mass Transfer in Osmotic Dehydration Processes. Part II: Simulation and Model Verification.** *Journal of Food Engineering*, vol. 32, p. 21-32.

YAO, Z. AND LE MAGUER M. (1997b). **Mathematical Modelling and Simulation of Mass Transfer in Osmotic Dehydration Processes. Part III: Parametric Study.** *Journal of Food Engineering*, vol. 32, p. 33-46.