



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITECNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SÉRGIO DE SOUSA CASTRO

DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA DE FRUTAS: ESTUDO DO
PROCESSO E DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA PILOTO
PARA O PRÉ-PROCESSAMENTO DE JACA (*ARTOCARPUS
INTEGRIFOLIA* L.) E CUPUAÇÚ (*THEOBROMA
GRANDIFLORUM*).

Salvador
2015

SÉRGIO DE SOUSA CASTRO

DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA DE FRUTAS: ESTUDO DO PROCESSO E DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA PILOTO PARA O PRÉ-PROCESSAMENTO DE JACA (*ARTOCARPUS INTEGRIFOLIA* L.) E CUPUAÇÚ (*THEOBROMA GRANDIFLORUM*).

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do título de Doutorado em Engenharia Química.

Orientador: Silvana Mattedi e Silva, D.Sc.
Co-Orientador: Modesto A. Chaves, D.Sc.

Salvador
2015

C355 Castro, Sérgio de Sousa

Desidratação osmótica de frutas: estudo do processo e desenvolvimento de um sistema piloto para o pré-processamento de jaca (*artocarpus integrifolia l.*) e cupuaçu (*theobroma grandiflorum*) / Sérgio de Sousa Castro. – Salvador, 2015.
147 f. : il. color.

Orientadora: Profa. Dra. Silvana Mattedi e Silva
Co-orientador: Prof. Dr. Modesto A. Chaves

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2015.

1. Frutas - desidratação. 2. Desidratação osmótica. 3. Transferência de massa. 4. Simulação. I. Silva, Silvana Mattedi e. II. Chaves, Modesto A. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 664.028 4



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



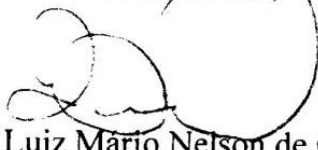
EPUFBA

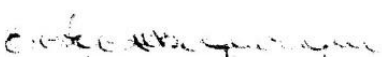
A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese “DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA DE FRUTAS: ESTUDO DO PROCESSO E DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA PILOTO PARA O PRÉ-PROCESSAMENTO DE JACA (ARTOCARPUS INTEGRIFOLIA L.) E CUPUAÇU (THEBROMA GANDIFLORUM)”, de **Sergio de Souza Castro** como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.


Salvador Ba, 04 de fevereiro de 2015.


Comissão Examinadora:


Prof. Silvana Mattedi e Silva
(Orientadora-UFBA)


Prof. Dr. Luiz Mário Nelson de Góis
(UFBA)


Prof. Elaine Christine de Magalhães Cabral Albuquerque
(UFBA)


Prof. Dra. Andréa Limoeiro Carvalho
(UEFS)


Prof. Dra. Maria da P. Spinola Miranda
(UFBA)

A JEOVÁ, DEUS.

Aos meus pais

A minha família

“O impossível não existe, apenas não encontramos uma maneira de explicá-lo.”

Sérgio Castro

AGRADECIMENTOS

À Jeová Deus, por tudo.

À minha esposa Elizânia e aos meus filhos, Gustavo e minha pequena Mayra, pelo apoio, pelo incentivo e pelo carinho e compreensão em todos os momentos.

À professora Silvana Mattedi, pela atenção, pela compreensão, pelo apoio e pelos ensinamentos, tanto acadêmicos quanto pessoais, que contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal e também pela oportunidade de realização desse trabalho.

Ao professor Dr. Modesto A. Chaves pela co-orientação, pela ajuda e sugestões durante o desenvolvimento desse trabalho.

Aos professores Dr. Elton Franceschi, Dr. Carlos Augusto pelas importantes sugestões durante a qualificação e pela atenção dispensada.

À Secretária do Programa de Pós Graduação, Sra. Leide, pela atenção e disposição, não somente em nos atender mas especialmente pela agilidade e sempre nos ajudar.

A Todos os professores que participaram das bancas de apresentações dos seminários, os quais contribuíram com suas sugestões, observações e incentivos.

À Universidade Federal da Bahia, à CAPES e ao CNPq por viabilizar a execução desse trabalho.

RESUMO

Resumo da tese apresentada à UFBA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.).

DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA DE FRUTAS: ESTUDO DO PROCESSO E DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA PILOTO PARA O PRÉ-PROCESSAMENTO DE JACA (*ARTOCARPUS INTEGRIFOLIA L.*) E CUPUAÇÚ (*THEOBROMA GRANDIFLORUM*)

Sérgio de Sousa Castro

Fevereiro, 2015

Orientadora: Prof^ª. Silvana Mattedi e Silva, D.Sc.

Co-orientador: Prof. Modesto A. Chaves, D.Sc.

Programa: Engenharia Química

Uma planta piloto foi desenvolvida para desidratação osmótica, visando o pré-processamento de frutas. Foram realizadas 3 etapas de pesquisa: 1^a etapa, experimentos em escala de bancada para desidratação osmótica; 2^a etapa, simulação da desidratação osmótica de frutas e 3^a etapa, teste na planta piloto desenvolvida com base nas condições ótimas obtidas na escala de bancada. Como frutas modelo para o estudo da desidratação osmótica em escala de bancada foram utilizadas amostras de cupuaçu

(*Theobroma grandiflorum*) e jaca (*Artocarpus integrifolia* L.). Foi utilizada a metodologia da superfície de resposta e a função objetivo com a finalidade de se determinar as condições ótimas para a desidratação osmótica do cupuaçú e da jaca. A partir das condições ótimas estabelecidas, os experimentos do ponto ótimo foram repetidos em escala de laboratório. Usando o Software Visual Studio Express for Windows Desktop versão 11.0.50727.42, foi desenvolvido um pacote computacional para otimização da desidratação osmótica de frutas, baseado no algoritmo de Derringer e Suich (1980) para otimização de várias variáveis dependentes. O pacote computacional permite determinar sobre que condições, de temperatura e concentração, a desidratação osmótica pode ser acelerada, alcançando uma elevada perda de água e um baixo ganho de sólidos em tempos inferiores, por exemplo, a duas horas. Além disso, ele ainda permite a alteração do objetivo da desidratação por determinar sobre que condições ótimas outros produtos, como frutas cristalizadas, possam ser obtidas. Durante o estudo da desidratação foi desenvolvido um novo modelo de coeficiente de transferência de massa de água, chamado de modelo CMC (Castro, Mattedi e Chaves), que une a termodinâmica dos processos irreversíveis e a lei de Fick em um único modelo. Também foi discutido, com base nas equações que levaram ao desenvolvimento do modelo CMC, que a simulação da desidratação osmótica só será confiável se o sinergismo entre o ganho de sólidos e a perda de água for incorporado ao modelo. Para simulação do processo da desidratação osmótica de frutas foram realizadas modificações no modelo desenvolvido por Toupin e Marcotte(1989) e posteriormente modificado por Marcotte *et al.* (1992). As modificações propostas nesse trabalho incluíram a utilização das equações obtidas durante o desenvolvimento do modelo CMC e a utilização de novos modelos descritos na literatura para o potencial químico da água em soluções de sacarose. As modificações incorporadas ao modelo, permitiram que a simulação atingisse satisfatoriamente o objetivo da desidratação osmótica, mostrando uma boa correlação entre os dados de bancada e os resultados da simulação. Para testar a planta piloto de desidratação osmótica foram utilizadas amostras de jaca. Os resultados foram comparados com os resultados da escala de bancada e da simulação.

PALAVRAS-CHAVE: Desidratação, transferência de massa, simulação, planta piloto.

ABSTRACT

OSMOTIC DEHYDRATION OF FRUITS: PROCESS AND DEVELOPMENT STUDY OF A PILOT SYSTEM FOR PRE-PROCESSING JACKFRUIT (*ARTOCARPUS INTEGRIFOLIA L.*) AND CUPUAÇU (*THEOBROMA GRANDIFLORUM*)

A pilot plant was developed for osmotic dehydration, aimed at pre-processing fruit. Three research stages were carried out: Stage one, bench scale experiments for osmotic dehydration; stage two, simulation of osmotic dehydration of fruits; and stage three, testing of the pilot plant developed, based on optimum conditions obtained from the bench scale. Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) and jackfruit (*Artocarpus integrifolia L.*) were used as sample fruits for the bench scale osmotic dehydration study. The response surface method and Objective Function were used in order to determine the optimum conditions for the osmotic dehydration of cupuaçu and jackfruit. Based on the established optimum conditions, optimum point experiments were repeated at a laboratory scale. Using the Visual Studio Express Software for Windows Desktop, version 11.0.50727.42, a computer package was developed in order to optimise the osmotic dehydration of fruits, based on the objective function algorithm to optimise various dependent variables. The computer package makes it possible to determine under what temperature and concentration conditions osmotic dehydration can be accelerated, reaching a high level of water loss and a low gain of solids in shorter times, such as, two hours. In addition, it also makes it possible to change the purpose of dehydration to obtain optimum conditions for other products, such as crystallised fruits. During the dehydration study, a new water mass transfer coefficient model was developed, model CMC, which brings together the thermodynamics of the irreversible processes and Fick's law into a single model. Based on the equations that lead to the development of the CMC model, it was also discussed that the osmotic dehydration simulation is only reliable if the synergy between the solid gain and water loss is included in the model. For the purpose of simulating the osmotic dehydration of fruits

process, changes to the model developed by Toupin and Marcotte (1989), subsequently modified by Marcotte *et al*, were undertaken. (1992). The proposed changes include the use of equations obtained during the development of the CMC model and the use of new designs described in the literature for the chemical potential of water in sucrose solutions. The changes made to the model allow for the simulation to reach the osmotic dehydration objective, showing a good correlation between the bench data and the results of the simulation. Samples of jackfruit were used to test the osmotic dehydration pilot plant. The results were compared with the bench scale and simulation results.

Keywords: dehydration, mass transfers, simulation and pilot plant.

Lista de variáveis

J	fluxo molar ($mol/m^2.s$)
L	coeficiente fenomenológico de Transferência ($mol^2/J.s.m^2$)
$\Delta\mu$	diferença de potencial químico
P	coeficiente de permeabilidade (m/s)
M	peso molecular ($kg/kmol$)
R	constante universal dos gases ideais($J/mol.K$)
T	temperatura (K ou $^{\circ}C$)
\bar{V}	volume parcial molar ($m^3/kmol$)
k_c	coeficiente de transferência de massa(m/s)
a	Atividade de água
P	pressão hidrostática (N/m^2).
A	constantes
q	constantes
x	fração molar
X	Fração molar
β_1	constantes obtidas por ajustes.
β_2	constantes obtidas por ajustes.
ρ	massa volumétrica (kg/m^3)
t	Tempo(s)
D_{ab}	difusividade aparente(m^2/s)
v	velocidade (m/s)
A	Area(m^2)
z	eixo longitudinal (m)
R	raio (m)
m	massa da amostra (kg)
w	Massa de água(kg)
k	Fator de mudanças de volume celulares
l	Cumprimento do CUEC (m)
τ	tortuosidade (adimensional)
G	energia livre de Gibbs (J)
S	entropia do sistema (J/K)

n	n° de mols
k	Constante
c	concentração molar para cada componente em mol/m^3
R_p	resistência mássica na parede celular
R_f	resistência mássica na membrana
L	espessura da parede celular (m)
$\Delta x m_L$	fração molar média logarítmica
y	parametro adimensional de pressão
Z	coeficiente do virial
PA	Perda de água (%)
GS	Ganho de sólidos(°Brix)

subscrito

w	Água
m	Membrana plasmática
0	Início
j	Número de componente
v	Volume celular
s	Sacarose
I	Espaço intracelular
st	Amido
pr	Proteína
c	Célula
dm	Matéria seca
b	Vacúolo
i	Número de componente

Sobrescrito

in	Dentro
Out	Fora
eff	Efetivo
ext	Externo

INDICE

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
1.INTRODUÇÃO	1
1.1. Motivação	1
1.2. Objetivos	6
1.2.1. Objetivo geral	6
1.2.2. Objetivos específicos	6
2.REVISÃO DE LITERATURA	7
2.1. O tratamento osmótico de frutas.	8
2.1.1. As variáveis do processo do tratamento osmótico.....	8
2.1.1.1. Agentes desidratantes	8
2.1.1.2. Temperatura	12
2.1.1.3. Tempo de imersão	14
2.1.1.4. Agitação	15
2.2. Otimização das variáveis de processamento	16
2.2.1. Metodologia da superfície de resposta.	17
2.2.1.1. Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).	18
2.2.1.2. Validação do modelo	19
2.2.1.3. As condições ótimas	20
2.2.1.4. Análise Canônica	21
2.2.2. Análise de experimentos – Função Objetivo	22
2.3. Equipamentos de desidratação osmótica em escala industrial	25
2.3.1. Principais funções e finalidades dos equipamentos de desidratação osmótica.....	26
2.3.2. Principais operações dos equipamentos de tratamento osmótico	27
3.MODELAGEM DA DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA.....	30
3.1. Teoria e estado da arte da modelagem do processo de desidratação osmótica.	31

3.1.1. Processo de desidratação osmótica em células vegetais.	31
3.1.1.1. Representação da célula vegetal	33
3.1.2. Descrição termodinâmica do fluxo através da membrana.	35
3.1.2.1. Equações extracelulares do balanço de massa	40
3.1.2.2. Equações intracelulares de mudança	41
3.1.2.3. Variação das relações geométricas com o tempo	42
3.1.3 Modelos de simulação	44
3.1.3.1 – Modelagem dos coeficientes de transferência de massa	46
3.1.3.2. Descrição do Coeficiente de transferencia de massa segundo a termodinâmica dos processos irreversíveis.....	47
3.1.3.3. Coeficiente de transferencia de massa segundo a Lei de Fick da difusão.....	51
3.1.4. Modelo do coeficiente de transferência de massa desenvolvido	53
3.1.4.1 Teoria	53
3.1.4.2 Transporte transmembranar	55
3.1.4.3. Transporte apoplástico	57
3.1.5. Modificação do modelo de simulação para desidratação osmótica	59
4 MATERIAL E MÉTODOS	62
4.1. Material	64
4.2. Métodos	65
4.2.1. Preparação da solução osmótica	65
4.2.2. Preparação das amostras	66
4.2.3. Ensaio de Bancada	66
4.2.3.1 Tratamento osmótico para as frutas – Bloco 1	66
4.2.3.3. Ensaio de bancada no ponto ótimo – Bloco 2	68
4.2.4. Ensaio da planta piloto no ponto ótimo – Bloco 3	68
4.2.5 Determinações físico-químicas	69
4.2.5.1 Sólidos solúveis (SS)	69
4.2.5.2 Umidade	69
4.3 Delineamento experimental	70
4.4. Equipamento de desidratação osmótica	70
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO	74

5.1. Caracterização das amostras da frutas	75
5.2. Modelagem e superfície de resposta	76
5.2.1 – Cupuaçu	76
5.2.2 – Jaca	89
5.3. Otimização	106
5.3.1 – Análise canônica dos autovalores e autovetores	106
5.3.2 – Utilização do método da função objetivo (FO)	107
5.3.2.1 Pacote computacional desenvolvido	108
5.3.2.2. Otimização da PA e GS nas amostras	109
5.4. Cinética de transferência de massa no ponto ótimo	110
5.5 – Determinação do coeficiente de transferência de massa de água baseado na termodinâmica de processos irreversíveis.	118
5.6. Resultados de bancada nas condições consideradas ótimas para D.O. de amostras de jaca.	121
5.7. Dados experimentais do piloto	121
5.8. Simulação	125
5.8.1 – Parametros para simulação computacional.....	125
5.8.2. Simulação computacional	127
6.CONCLUSÕES.....	131
6.1. Conclusões.....	131
6.1.1 Modelagem e superfície de resposta.....	132
6.1.2. Cinética de transferência de massa no ponto ótimo – Lei de Fick.....	132
6.1.3 – Coeficiente de transferência de massa de sacarose e de água utilizando no novo modelo baseado na termodinâmica dos processos Irreversíveis.....	133
6.1.4. Simulação computacional.....	133
6.1.5. Tratamento osmótico na planta piloto.....	134
6.2. Considerações e perspectivas.....	134
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	135
APÊNDICE A.....	146

INDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Produção Mundial de Frutas 2011.....	2
Tabela 4.1 - Delineamento experimental e a combinação das variáveis em cada ensaio as amostra de cupuaçu – Bloco 1.....	65
Tabela 4.2 - Delineamento experimental e a combinação das variáveis em cada ensaio para as amostras de Jaca – Bloco1.....	65
Tabela 5.1- Resultados experimentais para perda de água (PA) e ganho de Sólidos (GS) com seus respectivos desvios e suas taxas de variação para desidratação osmótica do cupuaçu.....	75
Tabela 5.2- Resultados experimentais para perda de água (PA) e ganho de sólidos (GS) para amostras de jaca com seus respectivos desvios e suas taxas de variação.	76
Tabela 5.3 - Resultados da Análise de Variância da regressão, para o modelo polinomial ajustado aos dados de perda de água (PA) e ganho de sólidos (GS) das amostras de Cupuaçu submetidos a desidratação osmótica com sacarose em diferentes concentrações e temperaturas.	77
Tabela 5.4 - Resultados da Análise de Variância da regressão, para o modelo polinomial ajustado aos dados de perda de água (PA) e ganho de sólidos (GS) das amostras de jaca submetidos a desidratação osmótica com sacarose em diferentes concentrações e temperaturas.	90
Tabela 5.5. Autovalores associados aos modelos de regressão para PA, GS com seus respectivos autovetores associados à temperatura, concentração e tempo.	106
Tabela 5.6- Resultados experimentais para perda de água (PA), ganho de Sólidos (GS) para amostras de jaca em torno das condições otimizadas de tratamento	111
Tabela 5.7- Resultados experimentais para ganho de Sólidos (GS) para amostras de jaca em torno das condições otimizadas de tratamento	112
Tabela 5.8- Resultados experimentais para perda de água(PA) para amostras de cupuaçu em torno das condições otimizadas de tratamento.	113
Tabela 5.9- Resultados experimentais para ganho de Sólidos (GS) para amostras de cupuaçu em torno das condições otimizadas de tratamento.	114
Tabela 5.10 - Coeficientes de transferência de massa de PA e GS de jaca e cupuaçu em solução com diferentes temperaturas e concentrações	119

Tabela 5.11 - Coeficientes fenomenológicos das amostras de jaca à temperatura de 31°C em diferentes concentrações	122
Tabela 5.12 - Coeficientes fenomenológicos das amostras de jaca à temperatura de 35°C em diferentes concentrações	123
Tabela 5.13 - Perda de Água(PA) e ganho de sólidos(GS) das amostras de jaca submetida ao tratamento osmótico à 31°C na concentração de 60% durante 70 min.....	124
Tabela 5.14 - Comparação das amostras de jaca submetida ao tratamento osmótica na temperatura de 31°C com concentração de 60% durante de 70 min ou 1h e 10 min na escala de laboratório e na escala piloto.	126
Tabela 5.15. Medidas estatísticas entre os valores obtidos na escala de bancada e na escala piloto para as amostras de jaca submetida ao tratamento osmótica na temperatura de 31°C com concentração de 60% durante 70 min ou 1h 10min	126
Tabela 5.16. PA e GS obtidos na bancada, simulação e piloto para temperatura de 31°C, concentração de 60% de sacarose durante 4200s(1h e 10min).	129

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Produção de frutas no Brasil por região durante o ano de 2010.	3
Figura 1.2 – Importação de frutas Desidratadas em US\$ 1.000.....	4
Figura 2.1 – Classificação dos equipamentos de desidratação osmótica segundo as suas funções.....	29
Figura 3.1 – Componentes da célula vegetal.....	32
Figura 3.2 – Transporte de soluto através das células vegetais.....	33
Figura 3.3 – Representação simplificada de células vegetais: (a) unidade celular; (b) arranjo cúbico de unidades celulares.....	34
Figura 3.4 – Modelo da célula unitária equivalente (CUEC): (a) célula unitária cilíndrica equivalente e (b) arranjo cúbico do CUEC.....	35
Figura 3.5 – Balanço diferencial na célula vegetal.....	41
Figura 3.6 – Fluxo de água através da membrana plasmática e da parede celular	46
Figura 3.7 – fluxo de água através da membrana plasmática (J_1) e da parede celular (J_2)	54
Figura 3.8. Representação das resistências mássicas na transferência do fluxo de água...	56
Figura 4.1 – (a) Frutículos da jaca após colheita e (b) Jaca antes da colheita.	63
Figura 4.2 – Cupuaçu após colheita	64
Figura 4.3 – Detalhes construtivos do tanque, sem camisa, do desidratador osmótico.....	72
Figura 4.4 – Detalhes construtivos da tampa do desidratador osmótico	72
Figura 4.5 – Desidratador osmótico em estágio final: (a) Corte $\frac{1}{4}$ para visualização interna e externa; (b) Instalação do desidratador na torre com motor de agitação mecânica.	73
Figura 5.1 – Variação da PA em função do tempo e da temperatura para as amostras de cupuaçu: (a) superfície de resposta e (b) gráfico de contorno.	80
Figura 5.2 – Variação da PA em função da concentração e da temperatura para as amostras de cupuaçu: (a) superfície de resposta e (b) gráfico de contorno.	81
Figura 5.3 – Variação da PA em função da concentração e do tempo para as amostras de cupuaçu: (a) superfície de resposta e (b) gráfico de contorno.	83
Figura 5.4 – Variação do GS em função do tempo e da temperatura para as amostras de cupuaçu: (a) superfície de resposta e (b) gráfico de contorno.	85

Figura 5.5 – Variação do GS em função da concentração e da temperatura para as amostras de cupuaçu: (a) superfície de resposta e (b) gráfico de contorno.	87
Figura 5.6 – Variação do GS em função da concentração e do tempo para as amostras de cupuaçu: (a) superfície de resposta e (b) gráfico de contorno.	88
Figura 5.7 – Influencia da Temperatura e do Tempo no GS para as amostras de jaca: (a) superfície de resposta e (b) Cume localizado na região A'-A e B'-B.	92
Figura 5.8 – Influencia da Temperatura e do Tempo no GS para as amostras de jaca: (a) gráfico de contorno isolando o cume pelo seguimento de reta A-B e (b) Diminuição do coeficiente angular α nos pontos 1, 2 e 3 nas curvas de contorno.	93
Figura 5.9 – Influência da cocentração e da temperatura na superfície de resposta do ganho de sólidos para as amostras de Jaca.	95
Figura 5.10 – Gráfico de contorno: (a) Influência da temperatura e da concentração no GS das amostras de jaca e (b) inclinação da reta nas regiões 1 e 2	96
Figura 5.11 – Influência da concentração e do tempo na superfície de resposta do ganho de sólidos para as amostras de Jaca.	97
Figura 5.12 – Gráfico de contorno: (a) Influência da concentração e do tempo no GS das amostras de jaca e (b) Identificação da região de maior taxa de GS.	98
Figura 5.13 – Influencia da temperatura e do tempo na PA das amostras de jaca: (a) superfície de resposta e (b) gráfico de contorno.....	100
Figura 5.14 – Gráfico de contorno: (a) Influência da concentração e da temperatura na PA das amostras de jaca e (b) Identificação das condições de mudança de PA	102
Figura 5.15 – Superfície de resposta: (a) Influência da concentração e da temperatura na PA das amostras de jaca e (b) Identificação das condições de mudança de PA	103
Figura 5.16 – Superfície de resposta: (a) Influência da concentração e do tempo na PA das amostras de jaca e (b) Condições de tratamento à concentração constante	104
Figura 5.17 – Gráfico de contorno: (a) Influência da concentração e do tempo na PA das amostras de jaca e (b) Condições de tratamento à concentração constante	105
Figura 5.18 – Tela de otimização de variáveis independentes do software.	109
Figura 5.19 – Cinética da transferência da PA e do GS nas amostra de cupuaçu para as temperaturas de:30°C (a) e (b); 35°C (c) e (d); 40°C(e) (f).	115
Figura 5.20 – Cinética da transferência da PA e do GS nas amostra de Jaca para as temperaturas de:31°C (a), (b) e (c); 35°C (d), (e) e (f).	117

Figura 5.21 – PA de amostras de jaca em solução de sacarose a 60% e temperatura de 31°C	129
Figura 5.22 – Evolução temporal da PA nos tempos de: (a)1800s;(b)2000s; (c)3000s e (d)4000s.....	130

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO.....	1
1. Motivação.....	1
1.2. Objetivos.....	5
1.2.1. Objetivo geral.....	5
1.2.2. Objetivos específicos.....	6

1. Motivação

Segundo a Embrapa (2013.1) o Brasil é o terceiro maior produtor de frutas do mundo com 6,3% da produção mundial (tabela 1.1), perdendo apenas para a Índia e a China. No entanto, ainda segundo dados da Embrapa (2013.2) estima-se que a perda de frutas tropicais na pós-colheita, no Brasil, varia entre 20 a 50% da produção anual. Alguns fatores como: dificuldade de comercialização em função do alto grau de perecibilidade das frutas, manuseio, transporte, armazenamento e a produção de uma grande quantidade de determinada fruta, tem contribuído para que essas perdas ocorram.

Tabela 1.1 - Produção Mundial de Frutas 2011

Principais países	Área Colhida(ha)	Produção(t)	(%)
China	12.338.126	135.275.246	19,4
Índia	8.244.035	86.036.101	12,3
Brasil	2.717.538	43.892.946	6,3
Indonésia	3.732.347	34.696.074	5,0
Filipinas	4.796.146	31.383.218	4,5
EUA	1.134.839	27.139.671	3,9
Itália	1.216.175	17.352.686	2,5
México	1.412.142	17.134.137	2,5
Espanha	1.597.700	15.452.053	2,2
Turquia	1.059.372	14.388.206	2,1
Tailândia	1.462.118	14.145.610	2,0
Irã	1.035.314	11.233.465	1,6
Uganda	1.881.184	11.123.450	1,6
Nigéria	1.731.000	10.085.000	1,4
Egito	490.874	9.922.292	1,4
Outros	23.661.048	217.794.363	31,2
Total	68.509.958	697.054.518	100

Fonte: Adaptado da FAO, 2013, apud Embrapa (2013.1).

O nordeste brasileiro é responsável por 27% da produção de frutas no Brasil, conforme a Figura 1.1. No entanto, também é responsável pelas maiores perdas. Por exemplo, na região sul da Bahia a falta de infraestrutura e a falta de alternativa do aproveitamento da produção de frutas regionais têm elevado o índice de perdas, embora esse dado não tenha sido mensurado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, (MAPA, SPA e IICA, 2013).

Portanto, a industrialização tem sido uma alternativa viável que além de reduzir as perdas pela perecibilidade das frutas, permite que ela esteja disponível mesmo nos períodos de entressafra, além de preservar ao máximo os componentes nutricionais das frutas.

Além disso, muitos países têm importado frutas derivadas dessa tecnologia, conforme mostrado na Figura 1.2. Desses países a Inglaterra é o maior importador. Apesar de a informação ser de alguns anos atrás, ainda não é perceptível mudanças significativas quanto aos dados de importação de frutas desidratadas pelos países mostrados na Figura 1.2. Dessa forma, pode-se dizer que há um grande mercado de frutas desidratadas a ser explorado pelo Brasil, em virtude de seu destaque na produção de diversas frutas “in natura” e por possuir, através de estudos de universidades e

instituições de pesquisa, tecnologia suficiente para realizar o processamento (Santos, 2010).

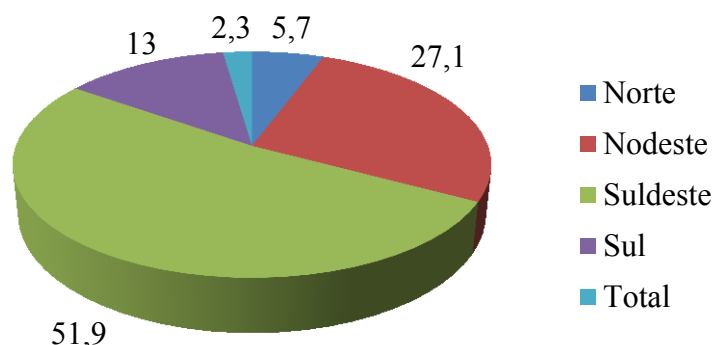


Figura 1.1 – Produção de frutas no Brasil por região durante o ano de 2010. Adaptado de: IBGE, 2012.

No entanto, a produção em escala industrial ainda encontra resistência em função de custo e do tempo de produção. Essa técnica de desidratação requer o desenvolvimento de equipamentos, que possam atender os vários níveis de desidratação, levando em consideração os aspectos econômicos, higiênicos e ambientais e de aceitabilidade do produto (Rosa e Giroux, 2001). Isso explica o fato da grande maioria da produção de frutas desidratadas e cristalizadas serem realizadas ainda de forma artesanal.

Diferentes projetos de equipamentos de desidratação osmótica foram analisados e comparados por Marouzé *et al.* (2001) e em virtude dos custos envolvidos nenhum delas satisfaz as funções inicialmente requeridas no processo de desidratação osmótica. Segundo os autores, isso era de se esperar, uma vez que nem o tipo, nem a forma dos produtos a serem tratados e nem a solução foram especificados, tornando, portanto, mais difícil julgar objetivamente a pertinência de um princípio para cada função analisada.

Dessa forma, o desenvolvimento de um equipamento que satisfaça os funções enumeradas por Marouzé *et al.* (2001) e os aspectos delineados por Rosa e Giroux (2001) é necessário não só do ponto de vista industrial (produção de frutas desidratadas em tempo menor e a um menor custo, por exemplo), mas também para o consumidor.

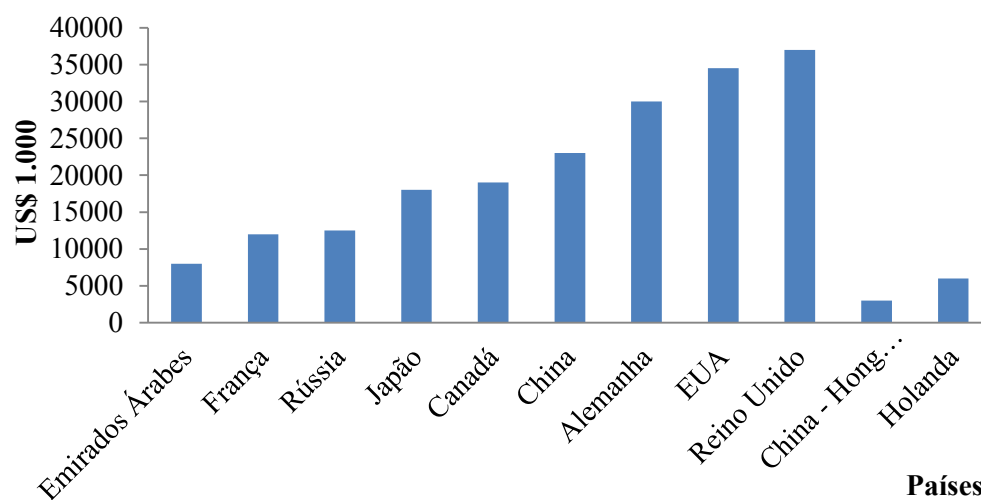


Figura 1.2 – Importação de frutas Desidratadas em US\$ 1.0000
Fonte: Adaptado da FAO, 2008, apud (Santos 2010).

O desenvolvimento do equipamento que possibilite a redução do tempo de processamento a um menor custo com grande aceitabilidade, também beneficia as regiões produtoras de frutas. No sul da Bahia, por exemplo, uma grande quantidade de frutas é produzida por meio da agricultura familiar. Parte dessa produção ou é perdida ou é vendida a um baixo custo. O beneficiamento dessas frutas pode, não somente agregar valor a essas frutas, mas também melhorar o padrão econômico das famílias envolvidas e caracterizar a região sul da Bahia como produtora de determinada(s) fruta(s).

Vários autores (Segui *et al.*, 2011, Castro-Giraldez *et al.*, 2012, Corciunpula *et al.*, 2013; Rosa e Giroux, 2001, Alves *et al.*, 2005; Sacchetti *et al.*, 2001; Souza *et al.*, 2009; Fernandes *et al.*, 2008; Spiazzi e Mascheroni, 1997; Yao e Le Maguer, 1996; Tonon *et al.*, 2007) tem salientado a necessidade se entender o processo da desidratação osmótica. No contexto atual, vários modelos baseados na Lei de Fick e termodinâmica dos processos irreversíveis foram desenvolvidos para explicar o processo. No entanto, os autores ainda divergem sobre qual seria o modelo mais apropriado. Por exemplo, Souraki *et al.* (2012) e Porciuncula *et al.* (2013), sugerem que o fenômeno da transferência de massa na desidratação osmótica pode ser explicado por meio da segunda lei de Fick. Porém, Castro-Giraldez *et al.* (2012) e Segui *et al.* (2011)

defendem a termodinâmica dos processos irreversíveis para explicar a desidratação osmótica.

Há, portanto, uma divergência quando ao uso da segunda Lei de Fick, que simplifica o processo de transferência de massa a um único coeficiente e quanto ao uso da termodinâmica dos processos irreversíveis que torna complexo o entendimento do processo de transferência de massa, mas que explica o aspecto com as relações do transporte de massa com as estruturas da célula vegetal. Portanto, existe a necessidade de um modelo que explique de forma satisfatória o processo de transferência de massa evitando grandes simplificações e que não seja tão complexo. Como disse Chwif e Medina (2006), parafraseando Albert Einstein: “um modelo deve ser o mais simples possível, mas não o mais simples; deve ser complicado, se necessário, mas não muito.”

Assim, a grande produção de frutas no Brasil; a perecibilidade das frutas; as grandes perspectivas de exportação de frutas desidratadas em função do consumo por parte de países da Europa e da Ásia; a caracterização da região sul da Bahia como produtora de determinadas frutas; a melhoria da qualidade de vida das populações envolvidas na produção de frutas por meio da agricultura familiar e a falta de um modelo satisfatório que explique o fenômeno de transferência de massa na desidratação osmótica motivaram o desenvolvimento de um equipamento para desidratação osmótica e o desenvolvimento de um modelo que explique de forma satisfatória o processo de transferência de massa.

Como frutas modelo foram estudadas a jaca (*Artocarpus Integrifolia L.*) e o cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) que são abundantes na região sul da Bahia.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

Avaliar os parâmetros operacionais da desidratação osmótica e desenvolver um sistema piloto para o pré-processamento de frutas.

1.2.2. Objetivos específicos

- ❖ Obtenção de dados experimentais de bancada, com o objetivo de otimizar as variáveis de resposta do processamento, como perda de água e ganho de sólidos;
- ❖ Obtenção de um modelo para transferência de massa, com a finalidade de explicar o processo da desidratação osmótica, utilizando os dados experimentais de bancada para validá-lo.
- ❖ Estudo do modelo de simulação de desidratação osmótica, proposto por Toupin e Marcotte (1989), e suas alterações, com a finalidade de adaptá-los a novos modelos estocásticos mais precisos.
- ❖ Simulação do processo de desidratação osmótica, com a finalidade de validar o modelo determinístico adaptado.
- ❖ Desenvolvimento de um sistema piloto e obtenção de dados do equipamento.
- ❖ Comparação do tratamento osmótico de bancada com os dados de simulação e os dados do sistema piloto.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DE LITERATURA

REVISÃO DE LITERATURA	7
2.1. O tratamento osmótico de frutas.....	8
2.1.1. As variáveis do processo do tratamento osmótico.....	8
2.1.1.1. Agentes desidratantes	8
2.1.1.2. Temperatura.....	12
2.1.1.3. Tempo de imersão	14
2.1.1.4. Agitação.....	15
2.2. Otimização das variáveis de processamento	16
2.2.1. Metodologia da superfície de resposta.	17
2.2.1.1. Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).....	18
2.2.1.2. Validação do modelo	19
2.2.1.3. As condições ótimas	20
2.2.1.4. Análise Canônica.....	21
2.2.2. Análise de experimentos – Função Objetivo.....	22
2.3. Equipamentos de desidratação osmótica em escala industrial	25
2.3.1. Principais funções e finalidades dos equipamentos de desidratação osmótica. 26	
2.3.2. Principais operações dos equipamentos de tratamento osmótico.....	27

2.1. O tratamento osmótico de frutas.

A desidratação osmótica (D.O.) é um processo de remoção de água em que um tecido, constituído por células individuais (tais como frutas e vegetais), é imerso numa solução hipertônica contendo um ou mais solutos (Li, 2006). Em função da pressão osmótica da solução ser maior que a da célula, há uma diferença de potencial químico entre o fluido intracelular e a solução externa, promovendo um fluxo de água das células vegetais para o meio osmótico. Contudo, um fluxo simultâneo de soluto para a fase extracelular líquida a partir da solução é estabelecido (Castro-Giráldez *et al.*, 2011; Chiralt e Talens, 2005; Sereno *et al.*, 2001). As células em camadas diferentes experimentam diferentes condições de perda de água, ganho de sólidos, e de encolhimento do tecido (Salvatori *et al.*, 1999; Lertworasirikul e Saetan, 2010; Ozdemir *et al.*, 2008; Eren e Kaymak-Ertekin, 2007; Rastogi e Raghavarao, 2004).

A desidratação osmótica tem sido estudada sob a perspectiva macroscópica e microscópica, nas quais as mudanças estruturais são analisadas e apresentadas na literatura. A evolução desses estudos permite, hoje, obter um melhor entendimento do fenômeno que controla a transferência de massa (Seguí *et al.*, 2012; Oliver *et al.*, 2012). Alguns fatores externos, como o tipo de agente desidratante, a temperatura, o tempo de imersão e a agitação, à micro e macroestrutura celular, porém, também podem influenciar de forma significativa o tratamento osmótico.

2.1.1. As variáveis do processo do tratamento osmótico

2.1.1.1. Agentes desidratantes

A escolha do tipo e da concentração da substância desidratante é uma questão difícil, pois pode ocorrer maior ou menor impregnação do soluto nas amostras, comprometimento das propriedades sensoriais, maior ou menor perda de água, aumento de temperatura, aumento do tempo de tratamento, etc. As mudanças nos valores nutritivos e nas propriedades sensoriais do produto final, com respeito ao custo do processo, são os indicadores básicos para a avaliação da utilização de cada substância osmótica (Lenart, 1996).

O soluto pode ser empregado como agente de desumidificação e/ou impregnação. A impregnação é favorecida por solutos de baixo peso molecular e a desumidificação por solutos de alto peso molecular. Sacarose, glicose, frutose ou cloreto de sódio (Ruiz-Lopez *et al.*, 2011; Ispir e Togrul, 2009) são muito utilizados como agentes desidratantes, mas qualquer soluto ou solvente muito solúvel que seja miscível com água pode ser usado, como o glicerol, sorbitol, entre outros (Raoult-Wack, 1994).

A solução osmótica deve possuir uma baixa atividade de água e os solutos devem ser inofensivos à qualidade do produto e serem palatáveis (Lerici *et al.*, 1985). A sacarose é o mais comum agente desidratante de frutas por resultar em produtos com boa aceitação no sabor, textura e cor, pois funciona como uma boa barreira ao oxigênio, uma vez que este promove a oxidação alguns compostos responsáveis pela cor e sabor dos produtos.

Tregunno e Goff (1996) ao utilizar o sorbitol (50% de concentração) e a sacarose(50% de concentração) como agente desidratante no tratamento osmótico de maçã-verde (*Malus domestica*, v. *Granny smith*) obtiveram melhores resultados nas características físicas como a cor, quando comparados com o xarope de milho. Segundo, Tan *et al.* (2001) isso acontece por que a retirada de água e o ganho de sólido do alimento são influenciados pela estrutura do material biológico e particularmente pelo peso molecular do agente desidratante. Se o agente desidratante tiver um alto peso molecular, a impregnação será menor devido à sua dificuldade de atravessar a parede celular. Consequentemente, a perda de água que ocorre principalmente em função da impregnação será menor, tornando ineficiente o processo da D.O., cujo objetivo é uma máxima perda de água com uma baixa impregnação de soluto. Assim, como o peso molecular do xarope de milho é maior do que o do sorbitol e sacarose, suas condições de desidratação serão inferiores.

Beristain *et al.*(1990) estudaram a influência da temperatura na faixa de 50°C a 80°C e da concentração de sacarose de 50 a 70 graus Brix na desidratação osmótica do abacaxi (*Ananas comosus L.*), obtendo uma redução no peso de 70% em 4 horas, com a concentração da solução de 70 graus Brix e a temperatura de 70 °C.

Nsonzi e Ramaswamy (1998) estudaram a desidratação osmótica de morango (*Fragaria vesca L.*) com pré-tratamento antes da secagem convectiva. Eles avaliaram

parâmetros de qualidade como cor, textura e re-hidratabilidade, verificando que as condições osmóticas ótimas foram 50°C e 55 graus Brix de sacarose durante 4,5 horas de secagem convectiva. Outros agentes apresentam um bom potencial desidratante.

Ventura *et al.* (2003) também utilizou o sorbitol como agente desidratante na faixa de concentração de 53 graus Brix a 73 graus Brix, na temperatura 30°C a 45°C e tempo variando entre 60 e 180 minutos, para desidratação osmótica da batata yacon (*Polymnia sonchifolia*). O objetivo era obter uma máxima perda de água e um ganho mínimo de sólidos. Nas condições ótimas de temperatura (30 a 33°C), de concentração da solução (63 a 69 graus Brix) e de tempo (84 a 120 minutos), a perdas de umidade foi de 53 a 55% e o ganho de sólidos foi de 6,02 a 6,46%.

Andrade *et al.* (2007) determinaram os coeficientes de difusão aparente de sacarose e água durante a desidratação osmótica de jenipapo (*Genipa americana L.*). O tratamento foi realizado em três níveis de concentração de sacarose (30%, 50% e 70%) na temperatura de 30°C. Eles observaram que o aumento da concentração da solução promoveu perda máxima de água durante o processo, devido ao aumento da pressão osmótica no exterior da fruta como relatado por Mizkahi *et al.* (2001). Eles concluíram que as concentrações mais elevadas de açúcar favorecem a perda de água, promovem maior ganho de sólidos. Segundo Torreggiani (1993), porém, o ideal seria promover a perda de água com o ganho de sólidos mínimo, porque a impregnação dos solutos presentes no alimento podem alterar as propriedades sensoriais e nutricionais do produto. Contudo, os resultados obtidos por Andrade *et al.* (2003), com jenipapo, refutam esta conclusão, porque, apesar de o ganho de açúcar ser elevado durante a desidratação osmótica com açúcar cristal, o produto final teve uma aceitabilidade satisfatória.

Lombard *et al.* (2008), estudaram desidratação osmótica de abacaxi como um pré-tratamento para secagem. O estudo foi conduzido em soluções cujas concentrações variaram entre 45-65 graus Brix, com temperatura entre 30-50°C e tempo de residência de 20-240 minutos. Eles observaram que a concentração afetou, principalmente, o ganho de sólidos. Embora tenham estudado a faixa de concentração onde o ponto ótimo poderia estar localizado, esse ponto não foi mostrado no trabalho.

Ispir e Togrul (2009) estudaram os efeitos dos diferentes parâmetros sobre a desidratação osmótica de damasco (*Armeniaca vulgaris L.*), em termos de perda de água

e ganha de sólidos, em soluções de sacarose na concentração de (40-70%, w/w) e na temperatura de 25-45° C, na proporção de solução/amostra de 1/4-1/25. Eles concluíram que aumento da temperatura e da concentração do meio osmótico pode melhorar o coeficiente de transferência de massa de soluto e solvente, mas não determinaram as condições ótimas de processamento (temperatura e concentração).

Singh *et al.* (2010), estudaram a otimização do processo de desidratação osmótica de cubos de cenoura (*Daucus carota L.*) em misturas de cloreto de sódio e sacarose por metodologia de superfície de resposta, utilizando o Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR), em solução de sacarose (50 graus Brix) e cloreto de sódio (5-15%) e com tempo de residência variando entre 20-240 min. Eles observaram que as condições ótimas do processo de desidratação osmótica para a perda máxima de água, ganho de soluto mínimo e máximo de retenção de cor foram 50 graus Brix, 15% w/v de solução de cloreto de sódio, temperatura de 54,8°C e 120 minutos de processamento.

Atares *et al.* (2011) estudaram o efeito de condições de processo na cinética da desidratação e na qualidade final de banana (*Musa x paradisiaca, L. Musaceae*) desidratada osmoticamente. As bananas foram submetidas ao tratamento durante 4 h, em temperatura variando de 30-50°C e concentração de sacarose de 45-65% w/w. Eles notaram que as soluções de sacarose a 65% podem ainda ser utilizados no tratamento uma vez que não danificam as células superficiais, formando uma barreira para a transferência de massa, com a solução. A ausência de um método para avaliar as condições ótimas de processamento os levaram a concluir que a hipótese de se tratar a banana com alta concentração e temperatura seria uma boa opção para atingir uma eficiência de desidratação, contudo a qualidade aceitável do produto poderia ser comprometida.

Ruiz-Lopez *et al.* (2011) avaliaram a desidratação osmótica da carambola (*Averrhoa carambola L.*) usando como agentes desidratantes a sacarose, frutose e glicose em concentrações de 35,9-64,1 g soluto/100 g de solução). Eles observaram que embora frutose e glicose tenham pesos moleculares menores que a sacarose, e exibiram difusividades maiores (Lazarides *et al.*, 1997; Kowalska *et al.*, 2008), os resultados obtidos demonstraram que a sacarose pode ser considerada melhor agente osmótico que a frutose e glicose para desidratação osmótica de carambola, favorecendo uma maior perda de água. Eles sugeriram que esses resultados se devem às interações físicas e

químicas adicionais entre o alimento e o soluto (como plasmólise celular, encolhimento do tecido, seletividade da membrana plasmática, viscosidade da solução, etc) que ocorreram durante a desidratação osmótica (Mercali *et al.*, 2011). Contudo, Karim e Wai (1999), mostraram que quantidades significativas da frutose e glicose podem estar presentes na carambola, provocando uma diferença significativa no potencial químico de cada componente e favorecendo a difusão da sacarose, inexistente na célula da carambola. Os resultados também mostram que as concentrações ótimas da solução de sacarose foram na faixa de 40 a 45 graus Brix para ganho de soluto e de 35 a 45 graus Brix para a perda de água.

Silva *et al.* (2012) apresentaram uma descrição tridimensional pormenorizada da remoção de água das fatias de coco (*Cocos nucifera L.*) semi-maduro em forma de paralelepípedos, utilizando um modelo de difusão. Pedacos de coco foram submetidos à desidratação osmótica, usando uma solução de sacarose e água, numa concentração de 25-45 graus Brix, à temperatura de 40°C. No estudo foi obtida uma concentração ótima de sacarose para o processo da D.O..

Todos os trabalhos acima mostraram que a sacarose, como agente desidratante, tem um desempenho melhor que outros compostos, não só pelo seu peso molecular, mas pela influência que terá na qualidade final do produto. Além disso, as pesquisas acima também mostraram que concentração desse soluto, abaixo de 30%, não tem a grande influência na D.O. Acima de 70% a D.O. será dificultada em função da viscosidade da solução e do gasto de energia para promover a solubilidade do soluto.

Portanto, há um consenso geral de que os valores limites para realização da D.O. estão numa faixa acima de 30% e abaixo de 70% de concentração de sacarose.

2.1.1.2. Temperatura

A temperatura é considerada um parâmetro significativo no processo da D.O. (Lenart, 1996). No entanto, embora a taxa de transferência de massa aumente com a temperatura, podem surgir alguns efeitos indesejáveis que limitam esse parâmetro como por exemplo, o escurecimento não enzimático, o amolecimento da parede vegetal e deterioração do sabor (Lenart, 1996; Torreggiani, 1993; Ponting *et al.*, 1966).

Na desidratação osmótica de morango, observou-se que na temperatura de 50°C, a perda de água e o ganho de sólidos foram maiores que a baixa temperatura (<35°C) (Yang e Le Maguer, 1992).

Lazarides *et al.* (1995) utilizaram a temperatura na faixa de 20°C a 50°C na D.O. de maçã verde, com concentração de 45 a 68% de sacarose. Eles observaram que o aumento da temperatura e da concentração melhoraram a perda de água e o ganho de sólidos. Contudo, o aumento da temperatura com o aumento da concentração pode não ser desejável se o objetivo for um produto final com alta perda de água e um baixo ganho de sólidos.

Chenlo *et al.* (2007) estudaram a desidratação osmótica de castanha (*castanea sativa mill.*), utilizando soluções aquosas de sacarose em diferentes concentrações (40%, 50% e 60% w/w), e três temperaturas (25, 35 e 45 °C), em intervalos de tempo diferentes (até 8 h). Eles concluíram que a cinética de desidratação osmótica depende fortemente não só da concentração de sacarose, mas também da temperatura do meio osmótico. Eles observaram que nas temperaturas mais elevadas, a influência do agente osmótico é mais significativa. A temperatura ótima do processo foi de 45°C, levando em consideração a qualidade do processo de desidratação osmótica. No entanto, os autores também concluíram que o processo realizado a 25°C pode ser mais vantajoso, uma vez que não implica qualquer adição de energia térmica para o sistema.

Ozdemir *et al.* (2008) ao estudar a desidratação osmótica de pimentão verde (*Capsicum annuum L.*) em diferentes temperaturas (20-40°C) e concentrações de sal (0-10g/100g) e sorbitol (0-10g/100g), com tempo de residência de 15-240 min, observaram que as condições ótimas foram alcançadas na temperatura de 30°C, com concentração de sal de 5,5g/100g e sorbitol de 6g/100g e tempo de residência de 240 min.

Barrera *et al.* (2009), ao estudar o efeito da desidratação osmótica na estabilização de fatias de maçã-verde fortificadas com cálcio, observaram que um aumento da temperatura da solução osmótica entre 30 e 50°C promoveu a perda de água e de rápida absorção de sólidos solúveis e de cálcio e concluíram que, a desidratação osmótica pode ser considerada como um instrumento útil para aumentar a estabilidade deste tipo de produto, sem comprometer seriamente o seu valor nutricional.

Ruiz-Lopez *et al.* (2011), ao estudar a desidratação osmótica da carambola em diferentes temperaturas, observaram que as amostras processadas a 60°C

desenvolveram uma cor amarelo escuro após 10 h de desidratação osmótica. No entanto, as amostras processadas a 75 °C apresentaram cor variando de laranja claro a castanho claro. Outras mudanças de cor foram observadas durante os ensaios para atingir o equilíbrio de concentração, nas mesmas condições de desidratação osmótica, em virtude dos maiores tempos de processamento.

Portanto os estudos mostram que as temperaturas podem variar de 30 a 65°C. Embora estudos mostrem que a temperatura ambiente poderia ser utilizada, os riscos de crescimento de microrganismos (fungos e bactérias) podem influenciar na qualidade do produto. Além disso, temperaturas maiores que 65°C afetariam a qualidade sensorial dos alimentos.

2.1.1.3. Tempo de imersão

Segundo Lenart (1996), para que o processo de desidratação alcance um alto grau de desidratação com um pequeno ganho de sólidos, é necessário que conduzido em um curto espaço de tempo. Para um processo muito longo, a uma temperatura baixa (<35°C), haverá um maior ganho de sólidos (Ozdemir, *et al.*, 2008; Raoult-Wack *et al.*, 1992). Mercali *et al* (2011), observou que a transferência de massa ocorre de maneira mais intensa nas duas primeiras horas para a perda de água, e nos trinta primeiros minutos para o ganho de sólidos. Após este período, o processo de transferência de massa torna-se cada vez mais lento.

Contreras *et al.* (1981) que observaram que na desidratação osmótica de maçã a maior taxa de perda de peso ocorreu nas primeiras horas do tratamento osmótico e ao final de 6 horas, a taxa de redução de peso diminuiu. Kaymak-Ertekin e Cakaloz (1996), observaram que na desidratação de ervilhas (*Pisum sativum L.*) o aumento do ganho de sólidos e a perda de peso é maior nas duas primeira horas.

Na comparação do tratamento osmótico entre maçã, abóbora (*Cucurbita pepo L.*) e cenoura, Kowalska e Lenart (2001) verificaram que o tempo de tratamento (variação ocorrida em 0 a 180 min) depende da estrutura de cada amostra. Eles observaram que as mudanças mais significativas ocorrem nos primeiros 30 minutos. Porém, para as amostras de maçã, a perda de água foi melhor que do que para a abóbora e cenoura. Em todas as amostras, os tempos iniciais apresentaram taxa de perda de água 5 a 10 vezes maior que a do ganho de sólidos (Sanjinez-Argadoña, 2005).

Barrera *et al.* (2009) observaram que no tratamento osmótico de maçã fortificadas com cálcio o tempo de imersão de 180 minutos seriam suficientes para alcançar as condições ótimas. A partir desse tempo, o ganho de sólido e a perda de água não são tão significativos.

Ispir e Togrul (2009), ao estudarem os efeitos dos diferentes parâmetros sobre a desidratação osmótica de damasco, observaram que o tempo de imersão dependerá da concentração da solução osmótica. Quanto maior a concentração da solução osmótica menor será o tempo de imersão.

Ruiz-Lopez *et al.* (2011), ao estudarem a desidratação osmótica da carambola em diferentes temperaturas, observaram que as amostras de carambola processadas na temperatura ótima, desenvolveram coloração indesejável em tempo de imersão superior a 10 horas.

Atares *et al.* (2011) ao estudarem o efeito de condições de processo na cinética da desidratação e na qualidade final de banana desidratada osmoticamente, utilizaram um tempo de tratamento de 240 min, obtendo nesse tempo de tratamento as condições ótimas de temperatura e concentração.

2.1.1.4. Agitação

Tanto quanto as outras variáveis da desidratação osmótica, a agitação desempenham um papel bastante importante no aumento da perda de água e na redução do ganho de sólidos. Porém, se não for controlada adequadamente pode provocar danos mecânicos ao produto (Ponting *et al.*, 1966). Shi *et al.* (1995) destacaram que entre os vários fatores que podem influenciar a desidratação encontra-se a agitação.

Tsamo *et al.* (2005), no estudo da desidratação osmótica da cebola (*Allium cepa L.*) e do tomate (*Lycopersicon esculentum L.*) utilizaram agitação permanente de 80 rpm na razão de 1:10 (amostra/solução) w/w. O tempo de tratamento para obter resposta satisfatória na desidratação do tomate na condição de equilíbrio foi de 20 h. O tratamento foi realizado em tomates inteiros e com epicarpo.

E-Aouar *et al.* (2006), ao estudar a influência dos agentes osmóticos na desidratação osmótica do mamão (*Carica papaya L.*), utilizou agitação constante de 80 rpm na razão de 1:10 (amostra/solução) w/w. Segundo os autores, a agitação “melhora o

contato” da fruta com a solução osmótica, promovendo a transferência de massa entre a solução e as amostras. Os autores também concluíram que, em comparação com os sistemas não agitados, a perda de água e o ganho de sólidos em sistemas agitados são maiores.

Tonon *et al.* (2007), ao estudarem a desidratação osmótica de tomate em soluções ternárias, utilizaram o tratamento com agitação constante de 150 rpm na razão de 4:1 (solução amostra) w/w e concluíram que a velocidade de agitação teve uma influência significativa na perda de água, indicando que, neste caso, a transferência de massa, não foi apenas governada por um mecanismo interno da difusão mas também pela convecção.

Eren e Kaymak-ertekin (2007) obtiveram as condições ótimas da desidratação osmótica da batata (*Solanum tuberosum L.*) com agitação de 200 rpm na razão de 5:1 w/w (solução/amostra). Barrera *et al.* (2009), ao estudarem o efeito da desidratação osmótica na estabilização de fatias de maçã (var. *Granny smith*) fortificados com cálcio, utilizando agitação de 280 rpm na razão de 1:20 (solução/amostra) w/w.

Embora os estudos acima indiquem que uma baixa agitação contínua (<300 rpm) promove a desidratação e em alguns casos até melhora, Marouzé *et al.* (2001), ao avaliar as funções dos equipamentos de desidratação, mostraram que uma agitação contínua ainda menor (180 rpm) favorece o ganhos de sólidos. Uma agitação intermitente e alta (>700 rpm) com sequências curtas será necessária se o foco for a perda de água (objetivo da desidratação osmótica) e não o ganho de sólidos.

2.2. Otimização das variáveis de processamento

Durante a desidratação osmótica a remoção de água é sempre acompanhada pelo ganho de sólidos e dependendo das variáveis do processo esse ganho pode ser maior ou menor, o que modifica não somente os aspectos sensoriais do produto como também pode criar uma resistência adicional às taxas de transferências (Eren e Kaymak-Ertekin, 2007; Ozdemir *et al.*, 2008). Assim, é importante determinar as condições ótimas das variáveis de processamento que resultam em uma maior perda de água e um menor ganho de sólidos. Desta forma, a investigação dos fatores que afetam a desidratação

osmótica fornecem informações valiosas sobre seus níveis antes da otimização da desidratação (Panades *et al.*, 2006; Chaves *et al.*, 2012).

Ferramentas estatísticas como a metodologia de superfície de resposta (MSR) são eficazes para otimizar uma variedade de processos que incluem muitas variáveis como é o caso da desidratação osmótica (Ozdemir *et al.*, 2008; Corzo *et al.*, 2004; Chaves *et al.*, 2012).

2.2.1. Metodologia da superfície de resposta.

A técnica de modelagem de superfície de resposta para o estudo da relação entre as variáveis dependentes e as condições experimentais foi introduzido por George Box e colegas de trabalho no início da década de cinquenta. Atualmente, a técnica é amplamente empregada em diversas áreas de trabalhos de pesquisa experimental, especial com alimentos e produtos químicos. (Neto, Bruns e Scarminio, 2005).

A técnica permite que uma superfície de resposta seja mapeada sobre uma região de interesse, otimizando as respostas e permitindo conhecer as condições operacionais que geram essa resposta (Tung-Hsu, *et al.*, 2006; Macodiyo, *et al.*, 2006). Além disso, ela também permite analisar a sensibilidade da variável dependente em relação às variáveis independentes.

Outra vantagem dos modelos da MSR é que permite fazer várias projeções que fornecem gráficos da superfície, permitindo uma interpretação visual das relações entre as variáveis dependentes e independentes. Desta forma é possível, é possível observar o que está acontecendo no sistema.

Também a maneira como as variáveis independentes se relacionam irão influenciar a forma real da superfície de resposta. Uma maneira de examinar essa relação é a utilização da análise canônica do modelo de superfície de resposta (Montgomery, 2001), pouco utilizada, inclusive, na análise das variáveis que regem o processo da D.O.

A MSR baseia-se em princípios simples, onde a função de resposta, f , (eq. 2.1), pode ser aproximada por uma expansão da série de Taylor. Os ajustes correspondentes às condições ótimas dará o melhor resultado. Todas as outras configurações devem dar resultado inferior. Isto significa que a superfície de resposta é curvada em torno do

ótimo. Logo os termos quadráticos deverão ser incorporados na expansão da série de Taylor para uma melhor descrição da região ótima (eq. 2.2)

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2.1)$$

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \sum \beta_{ij} x_i x_j \quad (2.2)$$

O delineamento experimental será determinado numa região de interesse para definir os experimentos. Os parâmetros são obtidos partir dos ajustes dos mínimos quadrados realizados apartir dos pontos experimentais estabelecidos no delineamento. Os parâmetros b_0 , b_i , b_{ij} e b_{ii} representam os valores estimados dos coeficientes da expansão de Taylor β_0 , β_i , β_{ij} e β_{ii} . Quando se quer representar o modelo proviente da série utiliza-se os coeficientes β . Porém para representar o modelo com parâmetros estimados deve-se utilizar os coeficientes b (Neto *et al.*, 2005; Montgomery, 2001).

2.2.1.1. Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

O DCCR é composto de 3 parte partes:

- (1) Um delineamento fatorial que é usado para estimar os coeficientes dos termos lineares e de interação;
- (2) Experimentos no ponto central do domínio experimental ($x_1 = x_2 = \dots = x_k = 0$), com dois objetivos: (a) determinar a variância do erro experimental, e (b) avaliar a presença da curvatura.
- (3) Experimentos nos pontos axiais, α , com a finalidade de estimar os coeficientes dos termos quadráticos. O valor de α depende do número de experimentos, N_F , da parte fatorial do delineamento. Para a obtenção dos pontos axiais, α deve ser igual à raiz quarta de N_F (eq. 2.3).

$$\alpha = (N_F)^{1/4} \quad (2.3)$$

2.2.1.2. Validação do modelo

Falta de ajuste.

A estimativa, s_1^2 , da variância experimental, σ^2 , com $(N - 1)$ graus de liberdade pode se obtida pela repetição dos experimentos no ponto central (eq. 2.4).

$$s_1^2 = \frac{(y_i - \bar{y}_i)^2}{(N - 1)} \quad (2.4)$$

Se os resíduos (eq. 2.5), dependerem apenas do erro experimental, o modelo ajustado pode ser considerado adequado.

$$e = y^{Pred} - y^{Obs} \quad (2.5)$$

A soma de quadrados dos resíduos, $\sum e^2$, pode ser dividida em duas partes: uma referente à falta de ajuste e outro devido a erro puro. A soma de quadrados referente à falta de ajuste é obtida pela diferença entre a soma dos quadrados dos resíduos e a soma dos quadrados dos desvios nos ensaios do ponto central.

A soma quadrados da falta de ajuste, também permitir inferir que se um modelo será bom ou ruim por meio da avaliação da estimativa variância do erro (eq. 2.6), s_2^2 , com $(N - p - N_0 - 1)$ graus de liberdade.

$$s_2^2 = \left[\sum e^2 - \sum (y_{i0} - y_0) \right] / (N - p - N_0 + 1) \quad (2.6)$$

Pode-se observar que a estimativa de s_1^2 e s_2^2 é obtida com diferentes graus de liberdade e, portanto, podem ser diferentes. Para se determinar se existe diferença significativa entres essas duas variâncias, utiliza-se a estatística F. A razão entre as duas variancias não devem ser superior ao F crítico a um nível de significancia α , e $(N - p - N_0 + 1)$ e $(N - 1)$ graus de liberdade para que o modelo possa se considerado bom. Normalmente, o nível de significância de α utilizando é de 5%.

Para se fazer qualquer conclusão a localização das condições ótimas por meio do modelo, é necessário fazer um teste estatístico de ajustes de modelo, pois uma falta de

ajuste não significativa não é uma condição suficiente para se concluir seguramente que o modelo obtido é significativo. Segundo Neto *et al*(2005): “A única maneira realmente confiável para validar as previsões de um modelo é comparar essas previsões com os resultados experimentais observados nas mesmas condições”.

Desta forma, se um modelo consegue prever condições experimentais e se essas condições puderem ser confirmadas através de novos ensaios experimentais e as previsões estiverem corretas, pode-se afirmar que o modelo é confiável.(Neto *et al*,2005).

Análise de resíduo

Para explorar a superfície de resposta, pode-se usar o modelo da superfície. Esse modelo, porém deve suportar todos os testes possíveis (teste F, teste t, análise de resíduo, etc). Uma análise dos resíduos, por exemplo, pode ser informativo quando se avalia a sua distribuição. Desta forma forma é aconselhável fazer os seguintes gráficos:

- 1) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos: neste caso estima-se que os resíduos dependem apenas do erro experimental distribuído ao acaso, se o modelo for adequado;
- 2) Um gráfico dos resíduos contra a resposta prevista: O gráfico deve apresentar um comportamento normal, ou seja, a distribuição dos resíduos deverá se dar em volta do eixo da resposta prevista (eixo x), indicando a aleatoriedade do erro. Se o resíduo apresenta um comportamento ascendente, descendente ou de uma curva, indicará que ele é dependente da magnitude da resposta.

2.2.1.3. As condições ótimas

Se as derivadas parciais do modelo da superfície de respostas em relação a a todas as variáveis experimentais for igual a zero (eq. 2.7), haverá, então um ponto de inflexão sobre a superfície de resposta que será um ponto de mínimo ou um ponto de máximo. Isso irá caracteriza a existência de um ótimo verdadeiro dentro do domínio explorado. Nesse ponto, portanto, se um plano tangente à superfície for construído ele terá uma declive igual a zero em todas as direções. Esse ponto também é chamado de ponto estacionário.

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} = 0 \quad \text{para todo } x_i \quad (2.7)$$

Contudo, nem sempre ponto estacionário corresponderá às condições ótimas. Ele pode, por exemplo, ser um ponto de sela em que a superfície pode passar pelo ponto de máximo em determinadas direções e um ponto de mínimo em outras direções. Quando esses pontos são encontrados, para melhorar (aumentar) a resposta, deve-se explorar as direções nas quais a superfície de resposta aumenta. Por fim, a análise canônica pode determinar a natureza de um ponto estacionário (Montgomery, 2001).

2.2.1.4. Análise Canônica

A análise canônica é uma transformação matemática no modelo original a fim de reduzi-lo somente a termos quadráticos (eq. 2.8). Essa transformação é feita substituindo as coordenadas originais, $\{x_1 \dots x_k\}$, por um novo sistema de coordenadas ortogonais $\{z_1 \dots z_k\}$, cuja origem será no ponto estacionário da superfície.

$$y = y_s + \lambda_1 z_1^2 + \lambda_2 z_2^2 + \dots + \lambda_k z_k^2 + \varepsilon \quad (2.8)$$

A constante y_s é o valor da resposta no ponto estacionário. Se todos os coeficientes (λ_i) da equação 2.8 forem negativos, a superfície terá um ponto máximo no ponto estacionário e y_s vai ser o valor máximo. Por analogia, se todos os coeficientes são positivos, y_s será o valor mínimo.

Se os coeficientes, porém tiverem valores negativos e positivos a superfície apresentará a forma de uma sela e o ponto estacionário é um ponto de sela. A superfície vai passar por um máximo na direção z_i associada com os coeficientes negativos (λ_i) enquanto haverá um mínimo nessa direção associado aos coeficientes positivos. Neste caso, a resposta pode ser melhorada ao se explorar a direção z_i que têm $\lambda_i > 0$, enquanto se ajusta as variáveis experimentais de modo que suas configurações correspondem a $z_j = 0$ para todos $\lambda_i < 0$.

Quando a resposta é quase constante ou insensível às variações das condições experimentais na direção z_i , os coeficientes serão pequenas e terão valores próximos de zero. Neste caso existe uma dependência funcional entre as variáveis experimentais e a superfície descreverá um cume. (Neto *et al*, 2005).

Para analisar a superfície de resposta, ainda pode ser utilizada a análise canônica de sensibilidade dos autovalores da variável resposta. Por meio dessa análise é possível determinar quais as variáveis que mais influenciam no modelo obtido. A aplicação da

análise de sensibilidade dos autovalores na metodologia da superfície de resposta em relação à D.O. é escassa na literatura.

Vicini e Souza (2005) mostraram que a análise dos autovalores num modelo ajustado pode determinar a significância das variáveis. Ding-He *et al*(2011), apresentaram a análise de sensibilidade dos autovalores aplicados aos compostos laminados com faces imperfeitas. Fermin e Corzo (2005) e Yujin-Hu *et al*(2013) utilizaram a análise de sensibilidade com autovalores repetidos em sistemas amortecidos.

Os autovalores de cada modelo e os autovetores estão associados a cada uma das variáveis independentes. Os maiores autovalores indicam que suas variáveis correspondentes influenciaram de forma significativa a superfície de resposta para obtenção do ponto ótimo. Esses autovalores, em módulo, associado a autovetores indicam que a superfície de resposta foi mais sensível às variáveis que apresentaram maiores autovetores (SAS Institute, 2004).

A principal vantagem da MSR é a redução do número de ensaios experimentais que fornecem informações suficientes para obter resultados estatisticamente válidos. Ozdemir *et al.* (2008) otimizaram as condições de desidratação osmótica do pimentão verde através da metodologia da superfície de resposta. Os resultados sugeriram que as condições ótimas foram de 5,5g sal/100g e 6g de sorbitol/100g. Eren e Kaymak-Ertekin (2007) ao aplicar a metodologia da superfície de resposta na desidratação osmótica da batata determinaram uma temperatura ótima de 22°C, uma concentração de sacarose de 54,5%, uma concentração de sal de 14% e um tempo de tratamento de 329 min. Corzo e Gomez (2004) otimizaram o desidratação osmótica do melão, utilizando a metodologia da superfície de resposta. As condições ótimas para a desidratação osmótica do melão corresponderam à temperatura de 38°C, concentração de 41,6 °Brix, e tempo de 132 min.

2.2.2. Análise de experimentos – Função Objetivo

Na MSR não há restrição quanto ao número de fatores e respostas estudadas. Ela pode ser aplicada a qualquer número de fatores, bem como modelos de diversas

respostas ao mesmo tempo. Essa é uma característica importante, pois alguns produtos ou processos precisam satisfazer mais de um critério.

Algumas abordagens têm sido adotadas para resolver o problema da otimização de processos com várias variáveis, entre elas: a) o uso da otimização com restrição; b) sobreposição do diagrama de várias respostas e otimização simultânea proposta por Derringer e Suich (1980), que combina todas as respostas em uma única medida (Eren e Kaymak-Ertekin, 2007; Derringer e Suich, 1980).

O método de Derringer e Suich (1980) é baseado na definição de uma função objetivo para cada resposta, com valores restritos ao intervalo [0,1]. O valor zero significa um valor inaceitável e um é o valor mais desejável. A natureza da função depende dos objetivos do experimento.

Uma vez que a função objetivo foi especificada para todas as respostas, deve-se combiná-las em uma função objetivo global, que é calculada, com base na equação 2.9, como a média geométrica das m funções objetivos individuais:

$$D = \sqrt[m]{d_1 d_2 \dots d_m} \quad (2.9)$$

Com essa definição, a otimização de várias respostas será reduzida a um problema de um único mínimo ou máximo, que será calculado com base no valor (D) da função objetivo global e nos níveis dos fatores que maximizam o valor D . Outra vantagem de utilizar a média geométrica é que ela faz com que o valor (D) desapareça se alguma resposta tem um valor (d_i) inaceitável, não importa o quão satisfatório os valores das outras respostas.

A forma da função objetivo para uma dada resposta depende da forma como o problema é formulado. Por exemplo, se a resposta possui um valor ótimo, T , dentro de um intervalo representado pelos limites inferiores e superiores de uma determinada variável independente, L e U , respectivamente, a função objetivo, para a resposta, é definida pela eq. 2.10 e 2.11.

$$d = \left(\frac{\hat{y} - L}{T - L} \right)^s \quad \text{para} \quad L \leq \hat{y} \leq T \quad (2.10)$$

$$d = \left(\frac{U - \hat{y}}{U - T} \right)^t \quad \text{para } T \leq \hat{y} \leq U \quad (2.11)$$

Com $d = 0$ para \hat{y} fora do intervalo $[L, U]$.

O valor de d é restrito no intervalo $[0, 1]$. Um valor igual a um apenas será obtido se a resposta for igual ao valor ótimo, tornando o numerador das frações igual ao denominador. À medida que o valor de \hat{y} move-se para longe do alvo T , o valor preferencial cairá, tornando-se zero se um dos limites aceitáveis for atingido.

A taxa de variação de um valor d com a estimativa de resposta é definida pelos valores dos expoentes s e t . Pode-se acelerar ou desacelerar a taxa de variação, modificando seus valores e dessa forma atribuir diferentes valores d para os diferentes níveis de resposta.

Valores elevados para os dois expoentes (por exemplo, 10), promove uma rápida queda nos valores desejáveis, tornando-os muito baixo, a menos que \hat{y} esteja muito perto do ótimo. Os baixos valores dos expoentes, por outro lado, permitirão que os valores da resposta tenha uma variação maior, sem diminuir muito o valor d . A escolha dos expoentes dependerá da prioridade ou da importância relativa que atribua a cada resposta.

Os valores de s e t podem ser diferentes. Se, por exemplo, é mais aceitável que o valor da resposta fique acima de um determinado valor ótimo, devemos escolher $t \ll s$. Em alguns casos o valor ótimo não é conhecido, mas deseja-se que a resposta fique dentro de um limite unilateral conhecido. Neste caso, deve-se modificar uma parte da definição do valor d , fazendo o valor ótimo coincide com um dos extremos e definindo $d = 1$ para além deste ponto. Neste caso, considera-se duas possibilidades:

1. Eliminar Eq. (2.10), fazendo $d=1$ para o intervalo $L \leq \hat{y} \leq T$. Assim, qualquer valor da resposta abaixo do limite inferior, L , satisfará as condições de processamento.
2. Se, porém, o objetivo é manter a resposta acima do limite L , deve-se eliminar a eq. (2.11) e fazer-se $d = 1$ para o intervalo $T \leq \hat{y} \leq U$.

Diferentes valores dos expoentes podem ser utilizados para alimentar o algoritmo de otimização. Desta forma, vários conjuntos de condições otimizadas serão obtidos. A partir desses conjuntos, se escolherá aquela que melhor se adapta às necessidades do processo.

Depois de se obter as condições que maximizem a função objetivo Global, deve-se examinar o comportamento de cada resposta para se certificar de que as restrições

foram satisfatórias e as regiões são realmente aceitáveis. Também é recomendado que se realize alguns experimentos para confirmar as condições selecionadas e em sua vizinhança. (Neto *et al.*, 2005; SAS Institute, 2004; Montgomery, 2001; Montgomery *et al.*, 2004).

2.3. Equipamentos de desidratação osmótica em escala industrial

A utilização da desidratação osmótica a nível industrial ainda encontra resistência (Marouze *et al.*, 2001). Isso se dá devido à uma série de fatores como: ausência de condições otimizadas, testadas e confirmadas em plantas piloto, tempo de processamento muito longo (acima de 10 horas), baixo rendimento em face do tempo de processamento, gerenciamento da solução desidratante, etc. Segundo Rosas-Mendonza *et al.* (2011) para tornar a D.O. uma operação industrial é necessário que se estude as alterações de produto, a fim de se obter mais informações. Além disso, Marouze *et al.* (2001) destacaram que a aplicação comercial da desidratação osmótica requer o desenvolvimento de equipamentos capazes de promover altos níveis de desidratação.

Segundo Gambetta (2011), mudar os resultados da escala de bancada para um processo industrial é necessário a geração de dados adicionais, a partir de uma planta piloto, que são empregados na especificação do equipamento que virá compor a unidade industrial. Nesse sentido existe uma diferença na condução dos dois tipos de experimentos (bancada X planta piloto): a duração dos experimentos na escala de bancada são restritos, em geral, as horas, já os dados de uma planta piloto para desenvolver um processo podem envolver dias ou semanas de operação contínua.

A principal restrição para a utilização das plantas piloto são os custos envolvidos no desenvolvimento, montagem e operação. Também, devido a premissas equivocadas ou a informações obtidas em escala de bancada, esses custos são inferiores aos de uma tentativa de construir uma planta industrial (Durand e Flores, 2008).

Portanto, o desenvolvimento de plantas pilotos baseados em experimentos confiáveis na escala de bancada são necessários para a construção de uma planta industrial. Por fim, com base no projeto da planta piloto e dos dados obtidos a partir de seu funcionamento, pode-se iniciar um projeto de planta industrial, considerando as

características técnicas e econômicas que permitirão construir uma planta industrial competitiva.

Além disso, a mudança da pesquisa de bancada para o projeto piloto, necessita passar por algumas adaptações que não foram previstas no projeto de bancada, como mudança no balanço, balanço de energia, rendimento, custo, diferença de dimensões entre o processo de bancada e o do piloto.

No entanto, se a pesquisa em bancada gerar resultados sólidos e confiáveis que permitem afirmar que a tecnologia é promissora, o desenvolvimento de um processo a ser transposto em uma planta piloto, será capaz de informar e verificar a viabilidade técnica e econômica da tecnologia proposta. Desta forma será possível atingir o marco final da pesquisa científica que conforme Gambetta (2011) : *“é exatamente quando essa nova tecnologia é adotada em uma planta industrial de forma que seja competitiva frente a outros processos e/ou produtos e se complete o ciclo da inovação”*. A partir daí é possível recuperar o investimento feito na pesquisa e desenvolvimento.

2.3.1. Principais funções e finalidades dos equipamentos de desidratação osmótica.

Marouzé *et al* (2001) fez uma descrição dos sistemas de desidratação osmótica. O autor observou que os equipamentos de desidratação têm suas funções definidas em termos das finalidades:

1ª - permitir o contato dos alimentos com a solução concentrada. Neste caso seis critérios devem ser observados: a) criar um movimento relativo entre o alimento e a solução, por meio de uma velocidade relativa; b) ausência de injúrias mecânicas no alimento; c) Controlar o tempo de tratamento para o processo contínuo, a fim de assegurar um tratamento homogêneo; d) aceitar diferentes formas de alimentos como cubos, fatias ou filetes, etc.; e) reduzir a razão da massa entre soluto e alimento e f) impedir reações de oxidação do alimento em contato com o ar.

2ª - permitir que ao alimento seja introduzido e removido facilmente e sem deixar ou levar resíduos;

3ª - permitir que o alimento, no processamento contínuo, seja introduzido e removido de forma contínua quando atingir a desidratação desejada;

4ª - permitir o controle dos parâmetros dos processos: a) temperatura do alimento e da solução; b) concentração da solução; c) pressão estática da solução e do alimento e d) agitação;

5ª – dispor de ajuste dos mecânicos apropriados relacionados aos alimentos, e padrões elétricos: – Em função do tamanho e forma e dureza de alguns alimentos o tipo de agitação precisa ser mudada o que pode ser feito por meio de ajustes mecânicos. Por exemplo, se a fruta não sofre injúrias durante a agitação, por ter resistência mecânica, a agitação mecânica é mais apropriada. Contudo se a fruta é mecanicamente sensível, a agitação hidráulica deve ser usada. Além disso, a variação da tensão elétrica nas bombas e motores, auxiliares do equipamento, precisa também estar prevista no projeto, o que pode ser feito por meio de ajustes elétricos.

6ª - ter um razoável custo de manutenção: o custo de manutenção do equipamento deve ser menor do que o custo de instalação, caso contrário haverá oneração do processo produtivo tornando-a inviável financeiramente.

2.3.2. Principais operações dos equipamentos de tratamento osmótico

Ainda, segundo Marouzé *et al.* (2001) os equipamentos de tratamento osmótico podem ser classificados conforme a figura 2.1, em termos do princípio do contato alimento-solução.

O tratamento osmótico está relacionado com o processo de separação líquido-sólido, mas, o aspecto especial de seus equipamentos é permitir o contato de uma fase sólida frágil com uma fase líquida mais densa e mais viscosa, com a necessidade de um tratamento homogêneo por todo o alimento.

Existem diferentes categorias de tratamento osmótico:

- a) *Aquelas na qual a solução é externa em relação ao alimento, envolvendo a imersão, com ou sem agitação, contínua ou intermitente ou o fluxo de uma fina camada sobre o alimento;*
- b) *Aqueles na qual a solução é introduzida dentro do alimento;*
- c) *Aqueles na qual o soluto é aplicado na superfície do alimento e*
- d) *Processos usando pressão para facilitar a transferência de massa.*

Se a transferência de massa estiver relacionada com o contato do alimento com a solução desidrante, então a habilidade da técnica de permitir esse contato no equipamento será um critério de avaliação. Na D.O. esse aspecto é particularmente importante quando o objetivo principal é, primariamente, a desidratação e não a impregnação.

A perda de água causa uma diluição da camada limite ao redor do produto, esta precisa ser renovada para manter condições externas constantes e o tratamento homogêneo. Desta forma, já que a transferência de massa não é instantânea, o movimento relativo contínuo entre a solução e o alimento é desnecessário.

Em escala industrial, a razão entre a massa da solução e a massa do alimento deve ser tão baixa quanto possível para restringir o tamanho da planta e o custo de regeneração da solução.

O segundo critério de avaliação refere-se à habilidade do equipamento processar o alimento sem lhe causar danos, mas esse critério depende também da textura do alimento tratado e de sua resistência mecânica, particularmente, onde existe uma grande diferença de densidade entre o alimento e a solução.

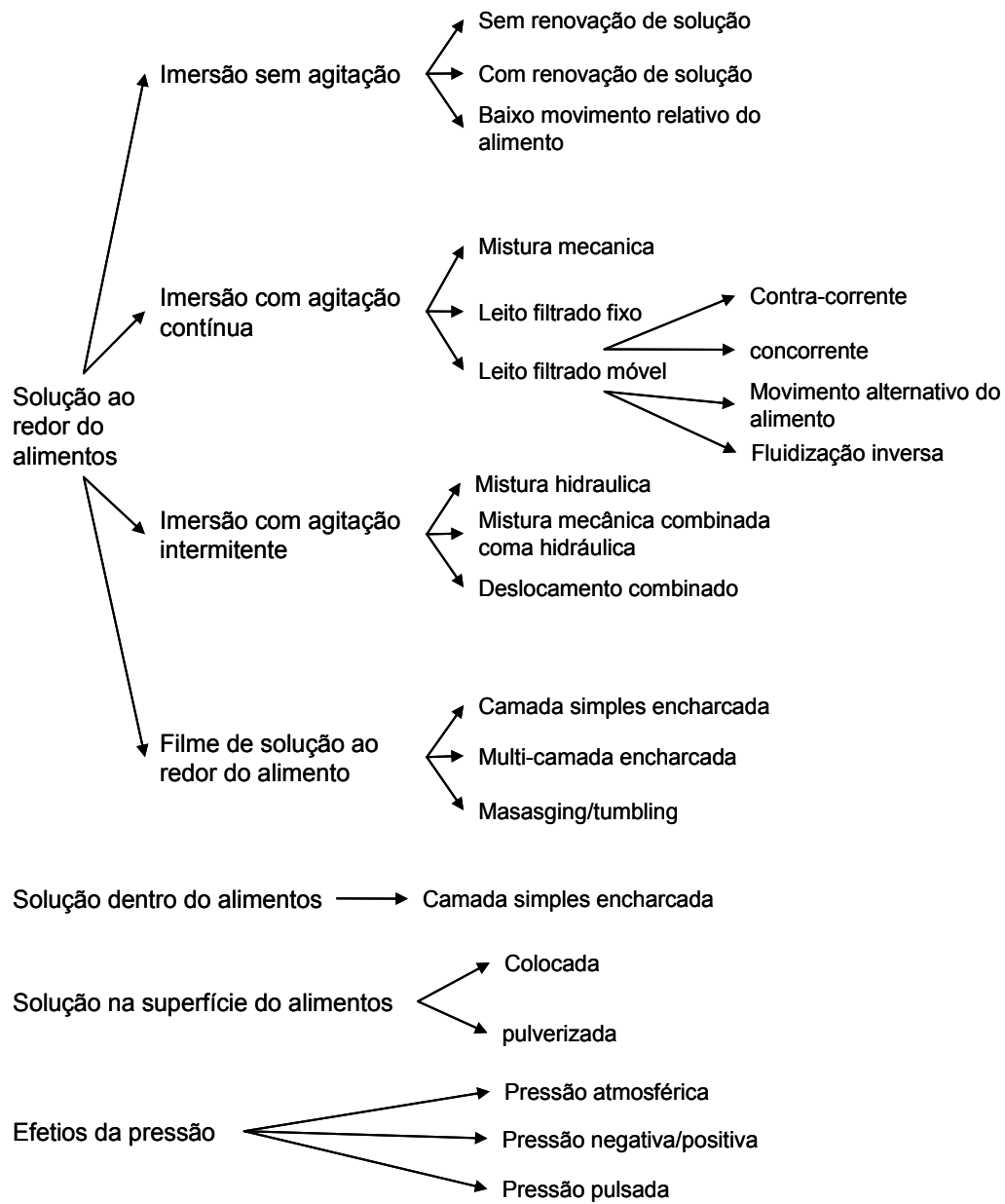


Figura 2.1 – Classificação dos equipamentos de desidratação osmótica segundo as suas funções. Fonte: Adaptada de Marouze et al. (2001).

CAPÍTULO 3

MODELAGEM DA DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA

MODELAGEM DA DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA	30
3.1. Teoria e estado da arte da modelagem do processo de desidratação osmótica. ...	31
3.1.1. Processo de desidratação osmótica em células vegetais.....	31
3.1.1.1. Representação da célula vegetal	33
3.1.2. Descrição termodinâmica do fluxo através da membrana	35
3.1.2.1. Equações extracelulares do balanço de massa.....	40
3.1.2.2. Equações intracelulares de mudança	41
3.1.2.3. Variação das relações geométricas com o tempo	42
3.1.3 Modelos de simulação	44
3.1.3.1 – Modelagem dos coeficientes de transferência de massa	46
3.1.3.2. Descrição do Coeficiente de transferencia de massa segundo a termodinâmica dos processos irreversíveis	47
3.1.3.3. Coeficiente de transferencia de massa segundo a Lei de Fick da difusão... 51	
3.1.4. Modelo do coeficiente de transferência de massa desenvolvido.....	53
3.1.4.1 Teoria.....	53
3.1.4.2 Transporte transmembranar	55

3.1.4.3. Transporte apoplástico.....	57
3.1.5. Modificação do modelo de simulação para desidratação osmótica.....	59

3.1. Teoria e estado da arte da modelagem do processo de desidratação osmótica.

Segundo Yao e Le Maguer (1996) é importante desenvolver um modelo que permita entender os parâmetros que controlam o processo da desidratação osmótica. Segundo, Castro-Giráldez *et al.* (2011) modelos simples e não reais baseadas na lei de Fick podem não ser suficientemente exatos para descrever sistemas complexos como processos de desidratação. A utilização, somente, de um coeficiente de difusão efetivo (D_{eff}) reduz todos os efeitos estruturais da célula e os mecanismos concomitantes para um único parâmetro (Aguilera *et al.*, 2003) e, conseqüentemente, simplificam tanto a descrição do sistema de alimentos e os mecanismos, quanto às equações cinéticas de mudanças (Fito *et al.*, 2007).

Atualmente, para a modelagem de processos osmóticos, as propriedades heterogêneas do tecido devem ser consideradas (Fernando *et al.*, 2002) bem como o desenvolvimento de conceitos e metodologias avançadas (Marcotte e Le Maguer, 1992; Yao e Le Maguer, 1996), como tratamento osmótico em sistemas ternários, o uso do pulso elétrico, o uso do som e outros. Os novos modelos e devem incorporar informações suficientes sobre todos os aspectos: termodinâmicos, químicos, estruturais e bioquímicos (Fito *et al.*, 2007; Castro-Giráldez *et al.*, 2011).

3.1.1. Processo de desidratação osmótica em células vegetais.

Segundo Nobel (1983), as células vegetais são estruturas microscópicas compostas por parede celular, membrana citoplasmática, núcleo, vacúolo e outras organelas citoplasmáticas, como mostrado na figura 3.1.

A parede celular é uma característica exclusiva de células vegetais e ela tem a função de proteger e formar células adultas. É formada principalmente por celulose.



Figura 3.1 – Componentes da célula vegetal. Fonte: Simbiotica (2001)

Segundo Nobel (1983), o citoplasma é considerado uma fase mais complexa, composta de colóides e muitas organelas citoplasmáticas e separado da parede celular por meio de uma membrana chamada de plasmalema ou membrana plasmática. Essa membrana é a principal barreira que regula o que entra e o que sai da célula vegetal. O amido e a proteína estão presentes no citoplasma e são considerados materiais de reserva. A concentração de sólidos solúveis é muito baixa.

A permeabilidade seletiva da membrana em relação à sacarose determina o comportamento osmótico. Por causa da parede celular, uma elevada pressão hidrostática pode existir no interior da célula, em função de sua rigidez que permite um acúmulo de pressão.

As frutas possuem células básicas chamadas de células parênquimatosas. Essas células formam a grande maioria do corpo das frutas, têm uma forma mais ou menos cilíndrica, parede celulósica fina e, no estado adulto, possuem grandes vacúolos (Nobel, 1983).

Segundo Toupin *et al.* (1989), embora a relação de água numa única célula vegetal é descrita adequadamente e bem entendida, quando a desidratação osmótica é aplicada a toda a estrutura do tecido vegetal os eventos são complexos.

Tal como indicado na figura 3.2, três vias são aceitas para que o soluto possa atravessar o tecido da planta:

- a) Transporte apoplástico, o que ocorre fora da membrana celular, pode ser visualizado como uma difusão de moléculas na parede celular e nos espaços intercelulares;
- b) Transporte simplástico, que é caracterizado por um movimento de moléculas a partir de uma célula para outra através de pequenos canais e,
- c) O transporte transmembranar que é uma troca entre o protoplasto e o espaço livre que compreende o espaço intercelular e da parede celular.

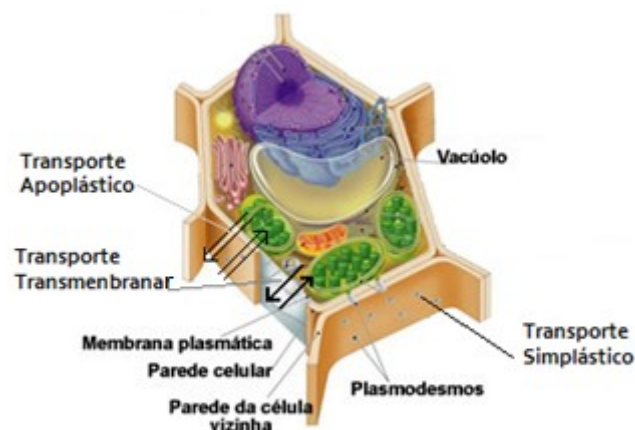


Figura 3.2 – Transporte de soluto através das células vegetais. Fonte: modificado a partir de simbiotica (2001).

3.1.1.1. Representação da célula vegetal

Na representação da célula vegetal, Toupin *et al.*(1989), desenvolveram o modelo dado pela figura 3.3, a qual mostra uma representação do parênquima do tecido da batata. Figura 3.3(a) mostra a célula unitária média e a figura 3.3(b) representa o arranjo cúbico dessa célula unitária média em uma estrutura de tecido.

A taxa de turgescência ou encolhimento de um tecido de planta imerso numa solução osmótica dependerá tanto difusão extracelular do soluto quanto da permeabilidade da membrana celular. Portanto, o comportamento de todo o tecido é o mesmo que o comportamento de uma única célula.

A modelagem da transferência de massa de água e sacarose em tecido de frutas, como jaca e cupuaçu durante a osmose requer a definição de uma representação realista da estrutura biológica em termos de forma e dimensões físicas.

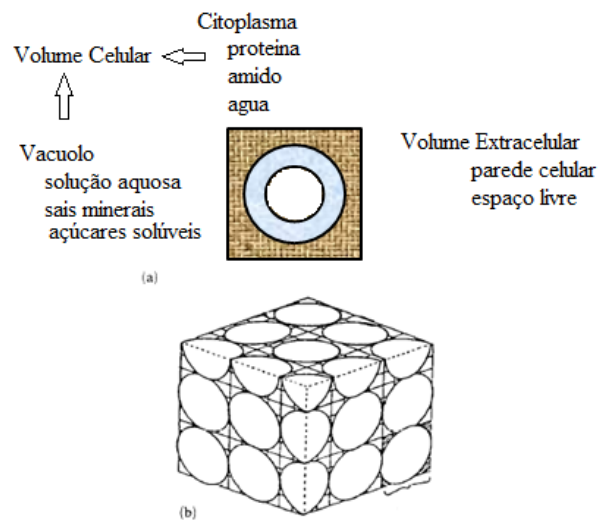


Figura 3.3 – Representação simplificada de células vegetais: (a) unidade celular; (b) arranjo cúbico de unidades celulares. Fonte: Toupin et al.(1989).

Toupin *et al.*(1989) desenvolveram o conceito da célula unitária equivalente cilíndrica (CUEC) e propôs um arranjo destes CUEC num tecido parênquima hipotético. A figura 3.4 mostra a CUEC. A figura 3.4(a) mostra que cada célula é similar a um arranjo de três cilindros coaxiais. O cilindro interior (nº1) atua como vacúolo, o cilindro médio (nº2) representa o volume celular que inclui a membrana celular, enquanto que o cilindro exterior (nº 3) compreende o volume extracelular composto pela parede celular e o espaço vazio chamado do espaço intracelular.

A figura 3.4(b) mostra que a estrutura do tecido hipotético é aproximada por um arranjo de colunas. Cada coluna é formada por um conjunto linear de CUEC.

Para esse tecido hipotético, os autores consideraram também suas propriedades homogêneas e isotrópicas. A difusão no volume extracelular ou o transporte apoplástico foi linearizada, restringindo a análise de difusão no volume a uma única direção (unidimensional). Embora a descrição do transporte de massa no tecido vegetal de armazenamento é grandemente simplificada pela introdução do conceito CUEC, Toupin *et al.*(1989) discutiram as transposições geométricas necessárias para descrever completamente os fenômenos correspondentes.

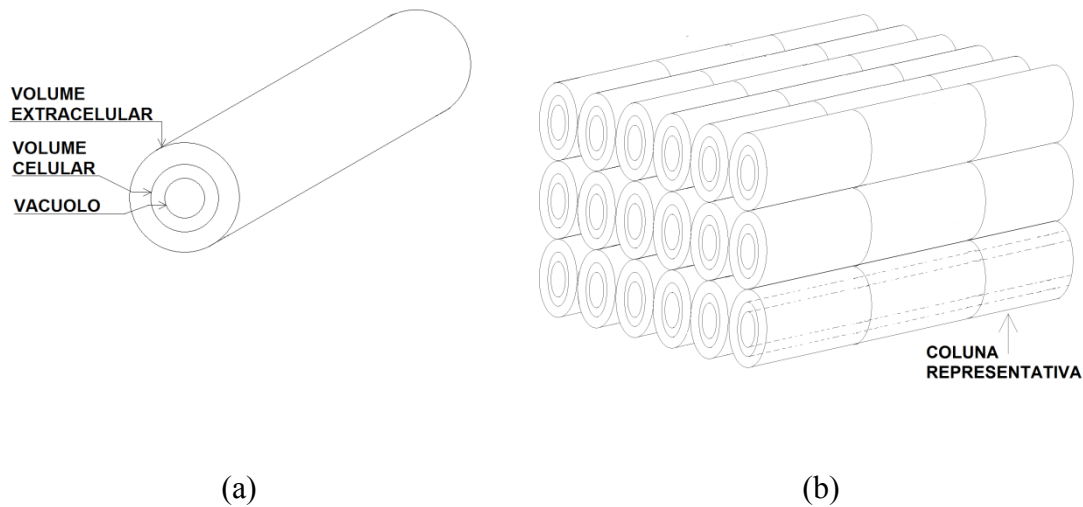


Figura 3.4 – Modelo da célula unitária equivalente (CUEC): (a) célula unitária cilíndrica equivalente e (b) arranjo cúbico do CUEC. Fonte: Adaptado de Toupin et al.(1989).

3.1.2. Descrição termodinâmica do fluxo através da membrana.

O transporte transmembranar indica a transferência de massa de água através da plasmalema. Segundo Toupin *et al.*(1989), uma vez que a membrana é totalmente impermeável para a sacarose, apenas a transferência de água é possível, como mostrado na equação 3.1

$$J = L_{wm}\Delta\mu_{wm} \quad (3.1)$$

onde J representa o fluxo molar ($mol/m^2.s$); L_w o coeficiente fenomenológico de transferência($mol^2/J.s.m^2$); $\Delta\mu$, é a diferença de potencial químico. Os subscritos w refere-se à água e m refere-se à membrana plasmática ou plasmalema.

A diferença de potencial químico foi definida pela equação 3.2

$$\Delta\mu_{wm} = \mu_{wm}^{in} - \mu_{wm}^{out} \quad (3.2)$$

onde, μ_{wm}^{in} é o potencial químico de água no interior do volume celular e μ_{wm}^{out} é o potencial químico da água do volume extracelular.

Segundo Toupin *et al.*(1989), o coeficiente fenomenológico pode ser definido pela equação 3.3

$$L_{wm} = \frac{P_{wm}M_w}{RT\bar{V}_w} \quad (3.3)$$

onde P é o coeficiente de permeabilidade (m/s) M_w é o peso molecular ($kg/kmol$), R é a constante universal dos gases ideais($J/mol.K$), T é a temperatura (K ou $^{\circ}C$) e \bar{V} é o volume parcial molar ($m^3/kmol$).

Segundo Marcotte e Le Maguer(1992) o coeficiente de permeabilidade poder se definido pela equação 3.4

$$\frac{1}{P_{wm}^{eff}} = \frac{1}{k_c} + \frac{1}{P_{wm}} \quad (3.4)$$

onde k_c é o coeficiente de transferência de massa(m/s) e o sobrescrito *eff* refere-se a efetivo.

No entanto, qualquer pré-tratamento, tais como a colocação de amostras de material biológico em água destilada, promoverá não só uma turgescencia inicial no tecido, mas a presença de água nos espaços intercelulares e nos volumes de parede celular.

Contudo em uma solução de água destilada e sacarose, o soluto penetra apenas no volume extracelular e com o processeguimento do tratamento osmótico haverá um aumento do potencial osmótico no espaço extracelular. As interações entre a parede celular e a solução são consideradas insignificantes de modo que o potencial da parede celular no espaço extracelular é considerado desprezível.

Assim, o potencial químico da água no espaço extracelular, segundo Toupin *et al.*(1989) pode ser definido pela equação 3.5

$$\mu_{wm}^{out} - \mu_{wm}^{out(0)} = RT \ln a_{wi} = \int_{P_s}^{P_i} \bar{V}_i dP \quad (3.5)$$

onde, $RT \ln a_{wi}$ reflete a contribuição crescente da sacarose penetrando no espaço extracelular durante o tratamento osmótico, a_{wi} e P refere-se à pressão hidrostática (N/m^2). Os subscritos *out* e *out(0)* refere-se ao espaço intracelular no início e no final, respectivamente.

O volume celular é composto pelo vacúolo e pelo citoplasma, que compreende amido e proteínas. Restringindo o tratamento de não-eletrólitos tendo como referência a água pura à temperatura e à pressão atmosférica, a expressão geral para o potencial químico de água para um sistema de vegetais é dado pela equaçã 3.6.

$$\mu_w - \mu_w^0 = RT \ln \hat{a}_w + \hat{V}_w \phi_w + \hat{V}_w (P - P^0) \quad (3.6)$$

Segundo Toupin *et al.*(1989), o primeiro termo, $RT \ln \hat{a}_w$, representa o potencial osmótico e reflete a contribuição de solutos dissolvidos para o potencial químico da água. O segundo termo $\hat{V}_w \phi_w$, a matriz de potencial, surge devido às fortes interações entre a água e os sólidos de grande área de superfície presente no sistema, como amido e proteína. O último termo $\hat{V}_w (P - P^0)$ é o potencial de pressão que expressa a dependência do potencial químico da água em relação à pressão hidrostática.

No vacúolo, o potencial osmótico é predominante (Crapiste e Rotstein, 1982). Uma vez que a solução aquosa no vacúolo é composta de pequenas quantidades de minerais e açúcares solúveis, estes solutos contribuem para o potencial osmótico. Para sistemas multicomponentes, uma relação entre a atividade parcial da água de cada componente e da atividade da água da mistura foi derivado por Ross (1975), dado pelas equações 3.7, 3.8, 3.9 e 3.10, considerando que toda a água presente no sistema

forma de uma solução com cada um dos componentes de forma independente uns dos outros.

$$\mu_{wm}^{in} - \mu_{wm}^{in(0)} = RT \ln a_{wv} = RT \ln \prod a_{wj} \quad (3.7)$$

onde o subscrito v se refere ao vacúolo e j ao componente.

$$a_{wj} = 10^{-A_j(1-x_{wj})^{q_j}} x_{wj} \quad (3.8)$$

onde x é a fração molar e A e q são constantes cujo valores para os açúcares e sais minerais estão disponíveis na literatura (Crapiste e Rotstein, 1982), conforme mostrado por Marcotte e Le Maguer (1992).

$$x_{wj} = \frac{X_v}{X_v + w_j a_j} \quad (3.9)$$

onde X é o teor de umidade w fração mássica.

$$a_j = \frac{M_w}{M_j} \quad (3.10)$$

onde M é a massa molecular ($kg/kmol$).

Na fase do citoplasma, uma vez que o amido e a proteína são os seus principais componentes, a matriz de potencial não pode ser desprezada. Algumas correlações empíricas para isotérmicas de adsorção de proteína e do amido foram dadas por Crapiste e Rotstein (1982) e são mostradas nas equações 3.11, 3.12 e 3.13. Elas foram utilizadas por Marcotte e Laguer (1992) e Toupin *et al.* (1989) para estimar a matriz de potencial.

$$\mu_{wm}^{in} - \mu_{wm}^{in(0)} = RT \ln[1 - \exp(53,4759 X_{st}^{2,3015})] \quad (3.11)$$

onde o subscrito *st* se refere ao amido.

$$\mu_{wm}^{in} - \mu_{wm}^{in(0)} = RT[-0.0208 X_{pr}^{-1,6129}] \quad (3.12)$$

onde o subscrito *pr* se refere à proteína.

$$X = X_{st}w_{st} + X_{pr}w_{pr} + X_v \quad (3.13)$$

A contribuição da parede celular foi considerada negligenciável (Crapiste e Rotstein, 1982). Na prática, um método de iteração é usado para convergir para o potencial químico e para composição das fases, a partir do teor de umidade total, utilizando equações 3.7 a 3.13. O efeito da temperatura é considerado insignificante.

O último termo a ser considerado é o termo do potencial de pressão na célula. Embora Rotstein e Cornish (1978) descobriram que, para a previsão da relação de equilíbrio em amostras de maçãs, o potencial de pressão da célula (fase vacuolar) poderia ser negligenciado na região de alta umidade, de acordo com Dainty (1976) a contribuição do termo potencial de pressão nas relações de água de células de plantas não podem ser negligenciadas sob condições normais.

Rotstein e Cornish (1978) definiram a região de elevado teor de umidade como sendo a de turgescência completo, porém, quando a pressão no interior da célula é igual à pressão externa, o estado é chamado turgescência zero.

Assim, considerando esses dois limites, quando a equação do potencial de pressão para o volume celular é integrada, obtém-se a equação 3.14.

$$V_w(P_e - P_e^0) = \bar{V}_w \left[\left(\frac{V_c}{V_c^*} \right)^{\beta_1} \left(P_e^* - P_e^0 + \frac{\beta_2}{\beta_1} \right) - \frac{\beta_2}{\beta_1} \right] \quad (3.14)$$

em que $(P_e^* - P_e^0)$ é definido como o excesso de pressão acima da pressão atmosférica a turgescência completa. O termo $\left(\frac{V_c}{V_c^*} \right)$ representa a razão entre o volume real celular para o volume celular na turgescência completa. β_1 e β_2 , são constantes obtidas por ajustes.

Assim, a soma de todas esses potenciais, como pode ser observado na equação 3.15, definem a variação do potencial químico dentro e fora da célula, a qual foi utilizada por Toupin *et al.*(1989) e Marcotte e Le Maguer(1992) para obter o fluxo de água, conforme a equação 3.16.

$$\Delta\mu_{wm} = \mu_{wm}^{in} - \mu_{wm}^{out} = V_w(P_e - P_e^0) + RT\ln a_{wv} + RT\ln a_{wi} \quad (3.15)$$

$$J = L_{wm}[V_w(P_e - P_e^0) + RT\ln a_{wv} - RT\ln a_{wi}] \quad (3.16)$$

3.1.2.1. Equações extracelulares do balanço de massa

No desenvolvimento das equações que descrevem as condições associadas com o transporte de massa no espaço extracelular, Marcotte e Le Maguer (1992) adicionaram as seguintes considerações à lista de considerações feitas por Toupin *et al.*(1989), a fim de modelar a transferência de massa no cilindro extracelular:

- (1) O transporte de massa é considerado isotérmico num meio semi-infinito;
- (2) O espaço disponível para a mobilidade da sacarose é restrito ao volume extracelular;
- (3) A membrana plasmalema somente é permeável à água.

Um elemento de volume diferencial de área de secção transversal A_i é definido no volume extracelular. A Figura 3.5 mostra a contribuição dos diferentes fluxos no elemento de volume diferencial. Aplicando a lei da conservação de massa para cada espécie, obtêm-se balanço de massa diferencial, conforme a equação 3.17. A massa gerada foi considerada desprezível.

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ab} \frac{\partial \rho_s}{\partial z} \right) - \rho_s \frac{\partial v}{\partial z} - v \frac{\partial \rho_s}{\partial z} - \frac{\rho_s}{A_i} \frac{\partial A_i}{\partial t} \quad (3.17)$$

onde ρ é a massa volumétrica (kg/m^3) v é a velocidade (m/s), D_{ab} é a difusividade aparente(m^2/s), t é o tempo(s) e z é eixo longitudinal (m). Os subscritos s e i referem-se à sacarose e o espaço extracelular, respectivamente.

O perfil de velocidade $\frac{\partial v}{\partial z}$ é dado pela equação 3.18.

$$\frac{\partial v}{\partial z} = J \frac{2\pi R}{A_i \rho} - \frac{1}{A_i} \frac{\partial A_i}{\partial t} \tag{3.18}$$

Onde R é o raio (m)

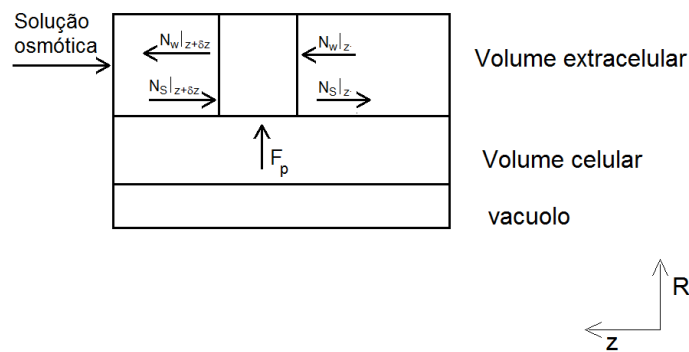


Figura 3.5 – Balanço diferencial na célula vegetal. Fonte: Toupin et al.(1989).

A difusividade pode ser determinada a partir dos dados de bancada, utilizando a solução analítica da segunda lei de Fick (Crank, 1975).

3.1.2.2. Equações intracelulares de mudança

De acordo com Toupin *et al.*(1989) é razoável assumir uma mistura perfeita no volume celular. Por outro lado a área de superfície da plasmalema não pode ser considerada fixa em função da redução do volume da célula.

As alterações na concentração de massa das espécies presentes no volume celular é função da perda água através da membrana. Para cada volume celular, pode-se escrever especificamente um balanço de massa de água. A concentração de água no

volume celular é expressa em termos de teor de umidade total sobre uma base de peso seco. Uma vez que a variação do teor de umidade se dá em função do processo de desidratação ou do fluxo de água a partir do volume celular pode-se descrever a variação do teor de umidade com tempo através da equação 3.19.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{2\pi R_i}{m_{dm}} \int^c J dz \quad (3.19)$$

onde m refere-se a massa (kg) da amostra e os subscritos dm refere-se à matéria seca.

A massa de matéria seca do volume celular é estimada a partir do material de turgescência completa, conforme a equação 3.20.

$$m_{dm} = V_c \rho_w w_{dm} \quad (3.20)$$

onde o subscrito c , refere-se à célula.

A variação do volume celular é uma função do volume de perda de água através da membrana numa base célula-a-célula. Negligenciando a mudança de volume na mistura, a variação do volume celular pode ser descrito pela equação 3.21.

$$\frac{dV_c}{dt} = \frac{2\pi R_i}{M_w} \int^c J dz \quad (3.21)$$

3.1.2.3. Variação das relações geométricas com o tempo

Toupin *et al.*(1989) apresentaram o encolhimento da estrutura biológica no modelo descrevendo o tratamento osmótico do material vegetal. No estudo sobre as alterações internas estruturais do tecido de batata durante a desidratação osmótica, eles confirmaram as três fases de desidratação osmótica. No entanto, verificou-se experimentalmente que na terceira fase de desidratação, as mudanças no volume total

são o resultado dos efeitos combinados da redução do volume extracelular e celular, de modo que ela pôde se demonstrada pela equação 3.22.

$$\frac{dV_i}{dt} = k \frac{dV_c}{dt} \quad (3.22)$$

onde o fator (k) descreve como as mudanças de volume celulares afetam o volume extracelular da célula e o volume total das células.

Deve-se salientar que as mudanças de volume também estão incluídas nas equações de conservação da massa através da variação da área de superfície do espaço extracelular (A_i), a qual está relacionada com as variações de volume extracelular de equação (3.22). Finalmente, a equação para as mudanças de volume total pode ser dada pode ser dado pela equação 3.23.

$$\frac{dV}{dt} = (1 + k) \frac{dV_c}{dt} \quad (3.23)$$

Na turgescência completa $k = 0$. Mas se o potencial de pressão é igual a zero, então $k = 1$. Toupin *et al.*(1989) mostraram que quando há perda de integridade da célula também $k = 1$. As relações geométricas derivadas em relação ao tempo a partir do CUEC foram apresentadas por Toupin *et al.*(1989) e são apresentadas nas equações 3.24-3.28.

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\sqrt{\tau}}{3} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/2} V^{-2/3} \frac{dV}{dt} \quad (3.24)$$

onde l é o comprimento do CUEC (m) e τ é a tortuosidade (adimensional).

$$\frac{dR_i}{dt} = -\frac{A_m}{2\pi} l^2 \frac{dl}{dt} \quad (3.25)$$

onde o subscrito m refere à membrana plasmática ou plasmalema

$$\frac{dR_c}{dt} = \frac{1}{2\pi R_c} \left(l^{-1} \frac{dV_c}{dt} - V_c l^{-2} \frac{dl}{dt} \right) + \frac{R_i}{R_c} \frac{dR_i}{dt} \quad (3.26)$$

$$\frac{dR_b}{dt} = \frac{R_i}{R_b} \frac{dR_i}{dt} - \frac{1}{2\pi R_b} \left(l^{-1} \frac{dV_i}{dt} - V_i l^{-2} \frac{dl}{dt} \right) \quad (3.27)$$

onde o subscrito b se refere ao vacúolo.

$$\frac{dA_i}{dt} = 2\pi \left(R_i \frac{dR_i}{dt} - R_B \frac{dR_B}{dt} \right) \quad (3.28)$$

3.1.3 Modelos de simulação

Toupin *et al.*(1989) desenvolveram um modelo de transporte de massa em material vegetal com base no modelo apresentado por Molz *et al.* (1979). No desenvolvimento do modelo foram consideradas a difusão e a permeabilidade do soluto na parede, bem como o encolhimento de toda a estrutura. Eles mostraram que o transporte de matéria através das membranas biológicas obedece às leis da termodinâmica dos processos irreversíveis. Essa mesma consideração, mas tarde foi depois feita por Castro-Giraldez *et al.*(2011), Segui *et al.*(2012) e outros. O modelo foi comparado com as medições experimentais em termos de variações de volume de células e foi considerado satisfatório.

Segundo eles ao se tentar descrever o modelo alguns problemas começaram a aparecer devido o comportamento do tecido. Isso os conduziu a fazer algumas suposições afim de lidar com as mudanças estruturais globais do tecido ou

encolhimento. Eles introduziram o volume da célula crítico, a fim de levar em conta a perda da integridade das células.

Também outro problema foi encontrado: a falta de dados de equilíbrio para descrever o comportamento do tecido durante a osmose, semelhante aos dados de sorção em secagem. Isso conduziu a uma descrição imprópria das alterações das diferentes fases da célula e, em particular, do volume celular. O volume aparente não osmótico foi introduzido para compensar.

Marcotte *et al.* (1991) modificaram o modelo desenvolvido por Toupin *et al.*(1989) para dar uma descrição termodinâmica das forças envolvidas no processo osmótico, onde foi utilizada a batata (*Solanum Tuberosum L.*). Nesse novo modelo foram feitas algumas simplificações como a desconsideração do modelo do transporte simplástico, o qual foi considerado no modelo de Toupin *et al.*(1989), correção da área da superfície do plasmalema das células e a sacarose, foi escolhida como o soluto do meio osmótico.

Segundo os autores, devido à impermeabilidade da sacarose na membrana celular, as trocas de todo o plasmalema foram limitados ao fluxo de água. O espaço disponível para o movimento de sacarose foi restrito ao espaço intracelular livre (figura 3.1). Assim, o comportamento cinético do tecido da batata durante D.O. em solução de sacarose foi então quantificado.

Yao e Le Maguer (1996) desenvolveram modelo diferencial que governava o fluxo do soluto no espaço livre da célula, resolvendo-o pelo método dos elementos finitos. Os autores desenvolveram o modelo conceitual para representar a estrutura celular de um tecido constituído por células individuais incorporadas numa matriz contínua da parede celular.

O modelo conceitual compreendia basicamente duas camadas que representam os volumes intracelular e extracelular, e uma membrana semipermeável que separa as duas camadas. O conceito de concentração do volume médio e da pressão dentro do volume intracelular foi utilizado para representar as propriedades descontínuas da concentração e da pressão em função da posição contínua. O modelo matemático obtido incorpora difusão, o fluxo trans-membrana e o encolhimento da matriz.

3.1.3.1 – Modelagem dos coeficientes de transferência de massa

O tecido vegetal pode ser considerado como um sistema multicomponente e multifásico composto por elementos microestruturais que respondem de maneira diferente as mais diversas condições de processo (Seguí *et al.*, 2012; Castro-Giráldez *et al.*, 2011). Entre os elementos microestruturais, três são considerados principais no processo de modelagem: o vacúolo, a membrana plasmática ou plasmalema, e a parede celular.

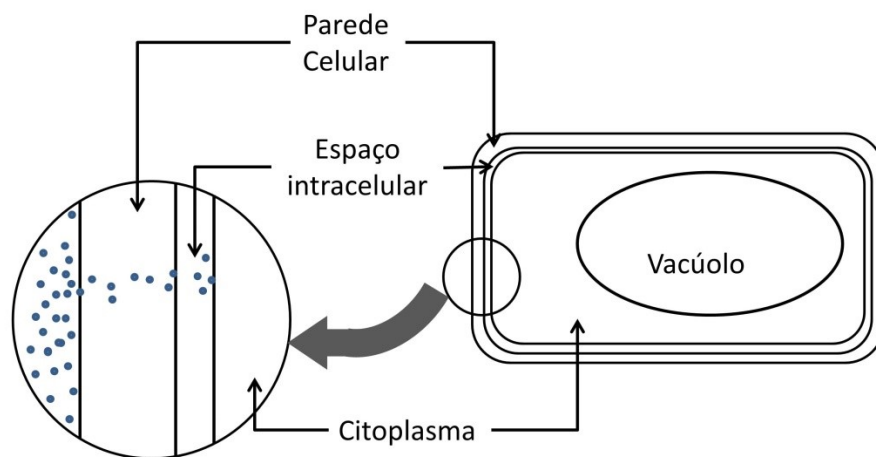


Figura 3.6 – Fluxo de água através da membrana plasmática e da parede celular

A existência de um espaço intracelular entre a membrana plasmática e a parede celular foi considerado por Toupin *et al.* (1989). O volume das células parenquimatosas, como as células do cupuaçu, é composto principalmente pelo vacúolo central, que armazena nutrientes e água. Já a membrana plasmática oferece não permite a passagem de alguns componentes de alto peso molecular, como sacarose. Por isso uma atenção especial precisa ser dada à descrição do seu comportamento.

O transporte de água através da membrana plasmática ocorre em função de uma diferença de potencial entre a célula e o meio. Esse transporte é chamado de transporte transmembranar. A camada rígida das células vegetais é chamada de parede celular e oferece suporte estrutural e proteção mecânica para a célula. O transporte de soluto e água através dessa estrutura se dá por difusão e é chamado de transporte apoplástico.

Um terceiro transporte, chamado de transporte simplástico, permite a troca de material entre as células por meio dos plasmodesmos (Toupin *et al.*(1989);Castro-Giráldez *et al.*,2011). Por essa razão, conhecer a resposta de cada microestrutura é um dos principais fatores para se entender o processo da D.O. e descrevê-la matematicamente

Vários trabalhos tem descrito o processo da modelagem e cinética da transferência de massa na D.O. baseado: na termodinâmica, cujo fluxo é função, em especial do potencial químico e do coeficiente fenomenológico (Castro-Giráldez *et al.*, 2011; Seguí *et al.*, 2012; Yang e Le Maguer, 1992; Fito *et al.*, 2007; Fito *et al.* 2008; Ferrando 2001, ferrando, 2002, ferrando 2003) e na segunda lei de Fick, onde o fluxo ocorre em função de um gradiente de concentração e de um coeficiente de transferência binário de massa (Andrade *et al.*, 2007; Jallae, 2011; Porciuncula *et al.* 2013;Singh *et al.*, 2007).

Ao se usar a segunda lei de Fick, conforme relatado por Castro-Geraldez *et al.*(2011), o fenômeno se reduz a um único coeficiente aparente que minimiza o complexo sistema de transferência de massa. Por outro lado a descrição termodinâmica, transforma o coeficiente fenomenológico, em alguns caso, como o valor de um coeficiente médio, uma vez que considera o fluxo de água apartir do citoplasma até a meio em que a célula se encontra.

3.1.3.2. Descrição do Coeficiente de transferencia de massa segundo a termodinâmica dos processos irreversíveis

A força motriz que promove a transferência de massa pode ser analisada por meio de equações baseados no mecanismo de difusão ou da termodinâmica dos processos irreversíveis, dependendo se a força motriz é definida como a diferença de concentração entre fases ou pela diferença do potencial químico, respectivamente (Gekas, 1992).

A análise termodinâmica da energia de equilíbrio, e os fluxos de sistemas podem ser feitos, em termos de energia livre de Gibbs (Castro-Giráldez *et al.*, 2011; Fito *et al.*, 2007; Goula *et al.*, 2012; Seguí *et al.*, 2012), conforme estabelecido pela equação 3.29 (Smith *et al.*, 1996).

$$dG = VdP - SdT + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i \quad (3.29)$$

onde G é a energia livre de Gibbs (J), V é o volume do sistema (m^3), P é a pressão do sistema (N/m^2), S é a entropia do sistema (J/K), T é a temperatura ($^{\circ}C$ ou K), n é o nº de mols e o subscrito i refere-se ao componente i .

A derivada parcial do lado direito da equação da equação (3.29) refere-se ao potencial químico do componente i (μ_i) e representa a variação na energia livre de Gibbs do sistema quando há uma mudança infinitesimal no número de moles do componente à temperatura e pressão e número de moles dos outros componente diferentes(i). Dividindo a equação 3.29 por dn_i , obtem-se a equação (3.30) que sugere que a variação no número de moles do componente i pode ser “acoplada” com as mudanças de temperatura e pressão.

$$\frac{dG}{dn_i} = V \frac{dP}{dn_i} - S \frac{dT}{dn_i} + \mu_i \quad (3.30)$$

Se a equação 3.30 for aplicada a um sistema onde há uma membrana semipermeável que separa duas fases interna e externa e que permite somente o fluxo de água através dela, a transferência de massa estará relacionada à deformação da estrutura celular (Seguí *et al.*, 2012; Fito *et al.*, 2007; Castro-Girádez *et al.*, 2011; Oliver *et al.*, 2012). Consequentemente, uma definição estendida do potencial químico deve se usada (Seguí *et al.*, 2012) para analisar o fenômeno de transferência de água em tecido celular, considerando a temperatura constante, a qual pode ser definida através da equação 3.31.

$$\mu_w^{ext} = RT \ln a_w + \bar{V}_w \Delta P \quad (3.31)$$

onde w representa a água e \bar{V}_w o volume parcial molar (m^3) e R constante universal dos gases ideais ($J/mol.K$).

A cinética do transporte de água através da membrana celular pode ser analisada através da equação 3.32 baseada na termodinâmica dos processos irreversíveis e considerando que a membrana não é permeável à sacarose (Toupin, *et al.*, 1989; Marcotte, *et al.*, 1991; Flourey *et al.*, 2008; Castro-Girádez *et al.*, 2011; Goula *et al.*, 2012; Oliver *et al.*, 2012). Assim, a cinética da transferência de água pode ser analisada para determinar o coeficiente fenomenológico de transferência (L_W).

$$J = L_W \Delta \mu_W^{ext} \quad (3.32)$$

Seguí *et al.* (2012) mostraram experimentalmente que dois estágios diferenciados ocorrem nas células em plasmólise completa: um estágio no qual existe o fenômeno de deformação e outro no qual eles não são perceptíveis. Em termos da definição estendida do potencial químico, isso significa que o termo $\bar{V}_W \Delta P \neq 0$ ou que pode ser negligenciado, $\bar{V}_W \Delta P \approx 0$.

Após a separação completa da membrana, com a simplificação na definição estendida do potencial químico (equação 3.31), combinada com a equação 3.32, obtêm-se a equação 3.33.

$$J = -L_W RT \ln \left(\frac{a_W^{ext}}{a_W^{int}} \right) \quad (3.33)$$

Segundo Flourey *et al.* (2008), a atividade de água dentro e fora da célula poder ser estimado usando a equação de Norrish (1966), baseado na concentração de soluto (eq. 3.34).

$$a_w = X_w \cdot e^{(k \cdot (X_s)^2)} \quad (3.34)$$

onde k é uma constante, a qual varia de acordo com o soluto. Para sacarose (s) $k = -6,47$ (Labuza, 1984). X_s e X_w são as frações molares de sacarose e água e podem ser determinados pelas equações 3.35 e 3.36.

$$X_w = \frac{c_w}{c_s + c_w} \quad (3.35)$$

$$X_s = \frac{c_s}{c_s + c_w} \quad (3.36)$$

onde c é a concentração molar para cada componente em mol/m^3 .

Barat *et al.* (2001) investigaram a modelagem de transferência simultânea de massa e mudanças estruturais nos tecidos de frutas. Eles observaram que as mudanças que ocorreram na porosidade e no volume, em função da desidratação osmótica, promoveram a ação de forças não difusionais, tais como o gradiente de pressão associada com a deformação do tecido. Eles equacionaram a relação entre o volume total do tecido e o volume e a mudança de volume na fase líquida e gasosa da célula e suas contribuições nas estruturas porosas.

Castro-Girádez *et al.* (2011) usaram a abordagem da termodinâmica irreversível para analisar o tempo de desidratação osmótica de maçã. Eles demonstraram que no início do tratamento, as células túrgidas perdem energia mecânica, devido ao elevado transporte de água promovido pelo gradiente de velocidade (atividade de contração).

Os autores afirmaram ainda que quando o tecido celular perde o turgor, o transporte de massa atinge uma nova etapa com predominância de forças motrizes difusionais, onde o encolhimento atinge o nível máximo de 60%, em aproximadamente 0,85 de atividade de água, produzindo uma alteração estrutural importante, a plasmólise geral. Em uma última instância, as forças mecânicas são predominantes no transporte de massa.

Goula e Lazarides (2012) modelaram o processo de transferência de calor e massa, utilizando a segunda de Fick, na desidratação osmótica combinado com o congelamento do tomate. Eles desenvolveram o modelo matemático baseado nas equações propostas por Flourey *et al.* (2008), validando os resultados por meio de dados experimentais ajustados ao modelo.

3.1.3.3. Coeficiente de transferencia de massa segundo a Lei de Fick da difusão.

Para alguns autores (Chenlo *et al.*, 2007; Rastogi *et al.*, 2004; Silva *et al.*, 2012; Souraki *et al.*, 2012; Andrade *et al.*, 2007; Jallae, 2011; Porciuncula *et al.*, 2013; Singh *et al.*, 2007), a cinética da transferência de massa durante a desidratação osmótica pode ser modelado usando a segunda lei de Fick da difusão, equação 3.37.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (3.37)$$

Segundo Porciuncula *et al.*(2013) a utilização da segunda Lei de Fick é uma aproximação macroscópica do processo de transferência de massa durante a D.O., que ajuda a entender a cinética de maneira simplificada. Segundo os autores, embora a termodinâmica dos processos irreversíveis forneça detalhes microscópicos (como o transporte através da parede celular, a formação do potencial químico, a variação da pressão osmótica durante a D.O., etc), ela é complexa e necessita de uma série de parâmetros, como tortuosidade, módulo de elasticidade, permeabilidade da membrana, etc, para se obter a cinética da transferência de massa em células vegetais.

Os autores ainda afirmaram que as soluções analíticas para as equações diferenciais obtidos a partir de tais modelos microscópicos precisam de valores de equilíbrio, que são utilizados para normalizar os dados e torná-los adimensionais.

Além disso, Andrade *et al.* (2007) ao avaliar o coeficiente de transferência de massa de água e sacarose no intervalo de tempo de 0 a 60h, concluíram que o tempo de imersão não exerce influência significativa nesses coeficientes. Chenlo *et al.*, (2007) utilizou um modelo logístico de 3 parâmetros, mostado na equação 3.38, para estimar os valores de equilíbrio necessários, usando os dados experimentais (Chenlo *et al.*, 2007). Eles afirmaram também que esse modelo ajustou-se satisfatoriamente aos dados experimentais e tornou possível estimar os parâmetros cinéticos para qualquer concentração de soluto osmótico, operando nas temperaturas e nos tempos de tratamento.

$$y = \frac{a}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^b} \quad (3.38)$$

onde y , refere ao ganho de sólidos (GS) ou à perda de água (PA); x , refere-se ao tempo e a , b e x_0 são parâmetros ajustáveis.

A partir dos valores de equilíbrio estimados, pode-se obter o coeficiente de transferência de massa a partir da solução analítica da segunda lei de Fick, mostrado na equação 3.39 (Crank, 1975).

Esse modelo considera que: a resistência externa à transferência de massa é desprezível, quando comparado à resistência interna e, que o processo é unidimensional, uma vez a altura é muito maior que o comprimento.

$$\frac{C - C_0}{C_f - C_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n + 1)^2 \pi^2} \exp \left[\frac{-D(2n + 1)\pi^2 t}{4l^2} \right] \quad (3.39)$$

onde C é a concentração mássica ($g/100g$); C_0 é a concentração mássica inicial; C_f é concentração mássica final; t e tempo (s); l é a espessura (m) e D é o coeficiente de difusão de massa (m^2/s).

Floury *et al.* (2008), desenvolveram um modelo matemático para transferência de massa e transferência de calor representativo do processo de desidratação osmótica de cubos de manga (*Mangifera indica L.*). As equações de balanço de massa, para o transporte de água e de sacarose foram estabelecidas separadamente para volumes intracelular e extracelular, tendo em conta a transferência através da membrana celular.

As transferências de massa de água e de sacarose resultaram em mudanças nos volumes intracelular e extracelular, bem como no encolhimento global. Os experimentos mostraram que o congelamento da fruta reduziu significativamente o diâmetro da célula para a transferência de massa extracelular, e aumentou a taxa de perda de água, mas o efeito sobre o ganho relativo de açúcar foi menor. Os autores consideraram que os resultados obtidos foram satisfatórios quando comparados com os

resultados experimentais tanto para perda de água quanto para o ganho de sólidos nas amostras de manga.

Li (2006) desenvolveu um modelo matemático baseado na transferência de massa nos tecidos vegetais. O modelo considerou a difusão e convecção de cada componente no interior do tecido. A equação de equilíbrio de massa para o transporte de cada um dos componentes foi estabelecida separadamente para volumes intracelulares e extracelulares, mas tendo em conta a troca de massa através da membrana celular entre os volumes intracelulares e extracelulares. A transferência de massa resultou não apenas na mudança de volumes intra e extracelular, mas também no encolhimento do tecido inteiro. O modelo permitiu simular quantitativamente a evolução temporal dos volumes intracelular e extracelular, observado em microscópio.

Koç *et al.* (2008) investigaram o efeito do método de secagem sobre a densidade da massa seca, densidade da amostra, porosidade e encolhimento de marmelo (*Cydonia oblonga miller L.*) em vários teores de umidade. A densidade da amostra diminuiu com a redução de umidade, enquanto que densidade da massa seca e porosidade aumentaram com a diminuição do teor de umidade. Modelos matemáticos simples foram usados para correlacionar as propriedades como volume, densidade e porosidade com o teor de umidade do material, mostrando a porosidade como função da razão entre o volume de ar presente nas células e o volume da parede celular, da água e do ar.

3.1.4. Modelo do coeficiente de transferência de massa desenvolvido

3.1.4.1 Teoria

A figura 3.7 mostra as microestruturas celulares e sua relação com o fluxo de água.

Durante o processo de desidratação osmótica, a sacarose atravessa a parede celular (Toupin *et al.*, 1989). Em virtude do seu peso molecular, conforme Chenlo *et al.* (2007), a sacarose consegue atravessar a parede celular, mas não consegue atravessar a membrana plasmática e alcançar o citoplasma.

Como a membrana plasmática é seletiva, uma maneira de possibilitar a entrada da sacarose é desestabilizar a membrana por criar um diferença de potencial elétrico. Conforme Sereno *et al.*(2001) isso pode ser conseguido pela presença de sal (ions de Na⁺) na solução. Eren e Kaymak-Ertekin (2007), mostrou que adicionar NaCl na solução osmótico otimizar o processo de desidratação. Neste caso, a característica de higroscopicidade do sal influência não somente no fluxo de água, mas também facilita entrada de açúcar no citoplasma.

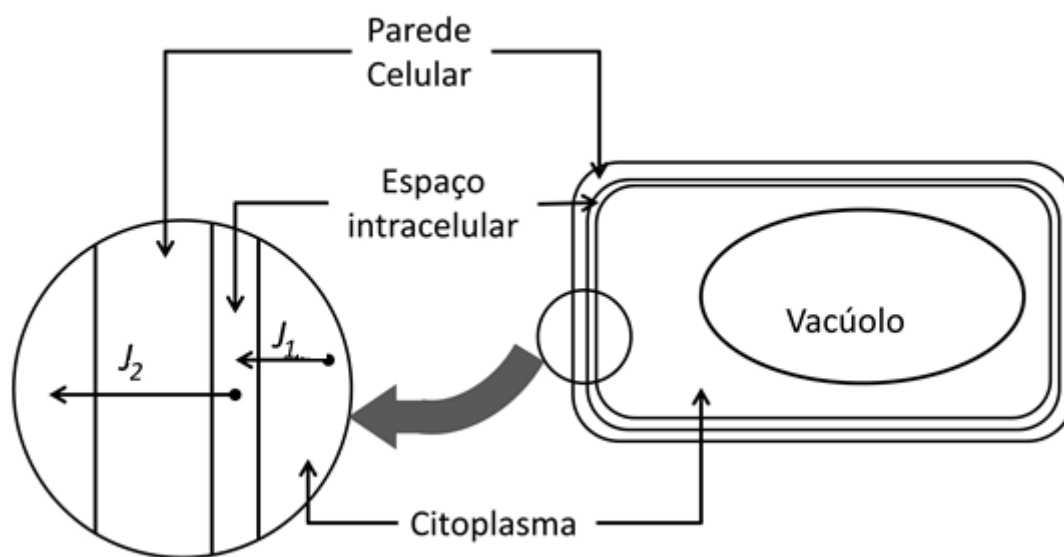


Figura 3.7 – fluxo de água através da membrana plasmática (J_1) e da parede celular (J_2)

Durante o processo de desidratação osmótica, a sacarose atravessa a parede celular (Toupin *et al.*, 1989). Em virtude do seu peso molecular, conforme Chenlo *et al.* (2007), a sacarose consegue atravessar a parede celular, mas não consegue atravessar a membrana plasmática e alcançar o citoplasma.

Como a membrana plasmática é seletiva, uma maneira de possibilitar a entrada da sacarose é desestabilizar a membrana por criar um diferença de potencial elétrico. Conforme Sereno *et al.*(2001) isso pode ser conseguido pela presença de sal (ions de Na⁺) na solução. Eren e Kaymak-Ertekin (2007), mostrou que adicionar NaCl na solução osmótico otimizar o processo de desidratação. Neste caso, a característica de higroscopicidade do sal influência não somente no fluxo de água, mas também facilita entrada de açúcar no citoplasma.

Portanto, na ausência de um potencial elétrico, o açúcar não penetra no citoplasma, ficando acumulado no espaço intracelular. Esse acúmulo, por conseguinte, acelera o fluxo de água a partir do citoplasma (J_I). O J_I tem como principais fatores limitantes a membrana plasmática, representado pelo coeficiente fenomenológico e a diferença de potencial químico.

A parede celular é considerada uma microestrutura rígida, portanto, pode-se considerar que o fluxo de água não se dará devido à uma estrutura seletiva, mas sim pela difusão das moléculas de solvente através de uma estrutura rígida. Neste caso, a segunda lei de Fick pode ser aplicada (Toupin *et al.* 1989).

Portanto o fluxo de água através da célula deve ser computado de duas maneiras: o transporte transmembranar e o transporte apoplástico (Toupin *et al.* 1989).

Fazendo analogia do processo de transferência de massa com um circuito elétrico (figura 3.8), podemos definir a diferença de potencial elétrico ($V^+ - V^-$), como sendo a diferença de concentração de solvente entre a célula e o meio. Neste caso, a corrente é equivalente ao fluxo, uma vez que ele se origina da diferença de potencial e a resistência elétrica, que é o fator que limita a corrente e elétrica, é equivalente a uma resistência que limita o fluxo de água da célula.

Conforme a figura 3.8, há dois fatores limitantes no fluxo de água, a resistência mássica na parede celular, R_p e a resistência mássica na membrana, R_f , que estão em série e, portanto, podem ser reduzidos a uma única resistência equivalente. Essa resistência equivalente será responsável pela limitação da saída de água do citoplasma até o meio onde se encontra a célula.

3.1.4.2 Transporte transmembranar

Gekas (2012) mostrou que as forças que promovem a transferência de massa pode analisado por meio da termodinâmica dos processos irreversíveis. A termodinâmica de equilíbrio de um sistema pode, desta forma, ser analisado em termos da energia livre de Gibbs. Assim, segundo Segui *et al.* (2012) as forças que promovem a transferência de massa durante a desidratação osmótica de células isoladas pode ser definida como um potencial químico estendido da água (equação 3.31).

Durante o processo de D.O., seguiu *et al.*(2012) mostraram experimentalmente a existência de pelo menos duas fases em células de plasmólise completa: uma fase durante a qual existem fenômenos de deformação significativa e uma outra em que estas não são perceptíveis e pode-se obter o coeficiente fenomenológico (equação 3.33).

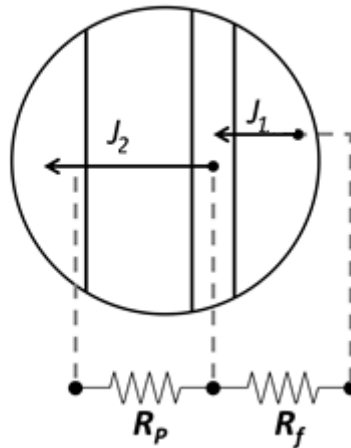


Figura 3.8. Representação das resistências mássicas na transferência do fluxo de água.

De acordo com Norrish (1966), a atividade de água pode ser determinada pela equação 3.34.

Substituindo a equação 3.34 na equação 3.33 e após aplicação das propriedades matemáticas do logaritmo o fluxo de água no transporte transmembranar pode ser definido pela equação 3.40.

$$J_1 = L_w RT (\ln x_w^{in} - \ln x_w^{out}) + L_w RT k (x_s^{out} - x_s^{in}) \quad (3.40)$$

Devido ao seu peso molecular e à seletividade de membrana plasmática, a sacarose não penetra no citoplasma. Neste caso, a concentração de sacarose no citoplasma será igual a zero e equação 3.40 se reduz à equação 3.41.

$$J_1 = L_w RT (\ln x_w^{in} - \ln x_w^{out}) + L_w RT k (x_s^{out}) \quad (3.41)$$

Assim, análogo ao circuito elétrico, pode-se concluir que:

Grandezas elétricas	Sistema elétrico		Sistema mássico
Diferença de Potencial (d.d.p)	$V^+ - V^-$	Equivalente a	$\ln x_w^{in} - \ln x_w^{out}$
Corrente	I	Equivalente a	J_w
Resistência	R	Equivalente a	$R_f = 1/L_w RT$

De fato, se comparar essa relação com equação de Clapeyron, podemos concluir que, de fato, na equação 3.42 ambos os termos referem-se à pressão.

Portanto, a pressão osmótica do interior da célula é resultante da quantidade de sacarose no espaço intracelular. Marcotte *et al.* (1991) relataram que a parede celular é rígida e confere resistência mecânica à célula. Corrêa *et al.* (2010.) comprovaram que a concentração de sacarose no meio osmótico terá mais influência no processo de desidratação osmótica à vácuo do que a pressão. De fato, se considerar a rigidez da parede celular isso era de se esperar.

Desta forma, a pressão osmótica no espaço intracelular, dado pela equação 3.42 é um dos fatores que influenciam o fluxo de água do interior da célula para o meio e, conseqüentemente, na desidratação osmótica.

3.1.4.3. Transporte apoplástico

Silva *et al.* (2012) e Porciúncula *et al.* (2013) modelaram a transferência de massa de da celular através da lei de Fick, segundo Segui *et al.* (2012), essa modelagem reduz o processo de transferência a um único coeficiente e não traduz a verdade sobre o processo. Contudo, Toupin *et al.* (1989) mostrou que a transferência de massa através da parede célula, não possui seletividade, portanto nessa microestrutura a

lei de Fick para difusão do soluto e solvente pode explicar o processo transferência de massa (eq. 3.43).

$$J_2 = -CD_{AB} \frac{dx_w}{dx} = -CD_{AB} \frac{(x_w^{out} - x_w^{in})}{1000 \times L} \quad (3.43)$$

Onde C é a concentração ($kmol/m^3$) e L é a espessura da parede celular (m).

Neste caso a resistência ao processo de transferência de massa na parede (R_w) é dada pela equação 3.44.

$$R_w = \frac{1000 \times L}{D_{AB}} \quad (3.44)$$

Desta forma, a transferência de massa de água será determinada por duas resistências: A resistência da parede ou resistência difusiva (R_w) e a resistência da membrana plasmática ou resistência fenomenológico (R_f).

Um coeficiente global de transferência de massa para a água pode ser obtido por meio do inverso do somatório das resistências conforme a equação 3.45.

$$UA = \frac{L_w RT D_{AB}}{D_{AB} + L_w RT 1000 L} \quad (3.45)$$

As resistências na parede e na membrana plasmática são definidas por analogia com a equação da queda de tensão por partes proporcionais, conforme as equações 3.46 e 3.47.

$$R_w = \frac{D_{AB} + L_w RT 1000 L}{L_w RT D_{AB}} \times \left(\frac{x_w^{out} - x_w^{in}}{\ln x_w^{in} - x_w^{out}} \right) \quad (3.46)$$

$$R_f = \frac{D_{AB} + L_w RT 1000 L}{L_w RT D_{AB}} \times \left(\frac{\ln x_w^{in} - \ln x_w^{out}}{\ln x_w^{in} - x_w^{out}} \right) \quad (3.47)$$

As equações 3.46 e 3.47 podem ser usadas para calcular o coeficiente de transferência de massa de sacarose e as equações 3.47 e 3.41 podem ser usadas para calcular o coeficiente fenomenológico de transferência de massa de água.

O uso, portanto, do coeficiente de transferência de massa de água, segundo a lei de Fick, só poderia ter sentido se incorporar o conceito de seletividade da membrana plasmática. Nesse caso, igualando a equação 3.44 com equação 3.43, obtêm-se o modelo mostrado na equação 3.48, denominado aqui de coeficiente CMC (Castro, Mattedi e Chaves) de transferência ou simplesmente modelo CMC, que pode ser considerado como um novo conceito para o coeficiente de transferência de massa de água.

$$D_{CMC} = \frac{L_w R T L}{C} \Delta x m_L \quad (3.48)$$

onde a fração molar média logarítmica $\Delta x m_L$

$$\Delta x m_L = \frac{\ln x_w^{in} - \ln x_w^{out}}{x_w^{in} - x_w^{out}} \quad (3.49)$$

3.1.5. Modificação do modelo de simulação para desidratação osmótica

Na descrição do balanço de massa, equações 3.17 e 3.18 Margotte *et al.*(1991) utilizaram o coeficiente fenomenológico descrito pela equação 3.3 e 3.4 para transferência da massa de água. Uma série de determinações microscópicas como

diâmetro moléculas da partícula, difusividade da partícula, ajuste de parâmetros para algumas equações auxiliares foram necessárias. Assim, para substituir essa equação foi proposto as equações 3.46 e 3.40 para determinação experimental do L_w . O coeficiente de transferência de massa de água D_{ab} também foi determinado de forma experimental segundo a equação 3.45.

Além dessa mudança, foi observado que o potencial químico no espaço extracelular é dado pela equação 3.5. No entanto, Yokozeki (2006) obteve vários modelos para o potencial químico da água em solução de sacarose em diversas concentrações a partir da equação do estado (EOS) para soluções, onde o virial foi obtido por ajuste. (3.50)

$$\mu_{wm}^{out} - \mu_{wm}^{out(0)} = RT \ln a_{wi} = (y - 1)(Z + 1) * \frac{RT}{\bar{V}_{H_2O}} \quad (3.50)$$

onde y é um parâmetro adimensional de pressão e Z é o coeficiente do virial. A equação é resolvida pelo método de Newton-Raphson.

Assim, o potencial químico foi determinado pela equação 3.52 e não mais pela equação 3.16.

$$\Delta\mu_{wm} = \mu_{wm}^{in} - \mu_{wm}^{out} = V_w(P_e - P_e^0) + RT \ln a_{wv} + (y - 1)(Z + 1) * \frac{RT}{\bar{V}_{H_2O}} \quad (3.52)$$

Desta forma, o fluxo de água através da membrana foi expresso pela equação 3.53.

$$J = L_{wm} \left[V_w(P_e - P_e^0) + RT \ln a_{wv} + (y - 1)(Z + 1) * \frac{RT}{\bar{V}_{H_2O}} \right] \quad (3.53)$$

Portanto, a fim de simular o transporte de massa de sacarose e água no tecido das amostras de jaca, uma coluna de CUEC foi selecionada como representando todo

o sistema. As equações 3.1-3.28 foram utilizadas para descrever os fenômenos de transporte de massa isotérmicos.

Para o transporte transmembranar foram utilizadas as equações 3.1 a 3.16, sendo que as equações 3.3 e 3.4 foram substituídas pelas equações 3.47 e 3.41 e as equações 3.5 e 3.6 foram substituídas pela equação 3.50 e a equação 3.16 foi substituída pela equação 3.53. A difusão no volume total, ocorrendo no espaço extracelular, foi simulada utilizando as equações 3.17-3.28, sendo que as alterações que ocorrem no volume celular, em termos de volume e concentração de ambas as espécies foram calculadas utilizando as equações 3.22-3.28.

CAPÍTULO 4

MATERIAL E MÉTODOS

MATERIAL E MÉTODOS.....	62
4.1. Material.....	64
4.2. Métodos	65
4.2.1. Preparação da solução osmótica	65
4.2.2. Preparação das amostras.....	66
4.2.3. Ensaios de Bancada	66
4.2.3.1 Tratamento osmótico para as frutas – Bloco 1	66
4.2.3.3. Ensaios de bancada no ponto ótimo – Bloco 2.....	68
4.2.4. Ensaios da planta piloto no ponto ótimo – Bloco 3.....	68
4.2.5 Determinações físico-químicas	69
4.2.5.1 Sólidos solúveis (SS).....	69
4.2.5.2 Umidade	69
4.3 Delineamento experimental.....	70
4.4. Equipamento de desidratação osmótica.....	70

Neste trabalho foram obtidos dados experimentais de desidratação osmótica em escala de bancada para dois tipos de fruta: cupuaçu e jaca.

A jaca (*Artocarpus integrifolia L.*) é uma fruta climatérica (estágio de maturação continua acontecendo mesmo depois da colheita) de cor amarelada, sabor doce e forte odor característico, reconhecido à longa distância. É uma fruta rica em fibras, em cálcio, fósforo, ferro e vitaminas do complexo B, especialmente as vitaminas B2 (riboflavina) e B5 (niacina), proteínas, hidratos de carbono e compostos fenólicos. Embora seja uma fruta característica de regiões quentes e úmidas de clima tropical úmido, também ocorre em regiões do semi-árido e subtropical, como a região do sul da Bahia. Devido ao seu grande potencial de exploração industrial, à escassez de estudos e à sua sazonalidade torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias de processamento alternativos. Para os experimentos foi escolhida a variedade dura.



(a)



(b)

Figura 4.1 – (a) Frutículos da jaca após colheita e (b) Jaca antes da colheita.

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) é uma fruta tropical que tem sido explorada comercialmente, principalmente por causa de suas características nutricionais associadas com agradável sabor e textura. Devido ao grande interesse comercial e industrial, o aumento da produção e consumo do cupuaçu, aliado ao fato de ser uma fruta altamente perecível é necessário o desenvolvimento de técnicas para sua conservação que garanta a sua disponibilidade mesmo em período de entre-safra. É uma fruta não climatérica, pois a sua maturação é atingida antes da colheita.



Figura 4.2 – Cupuaçu após colheita. Fonte: NovaEscola(2013)

Ainda não há na literatura dados de pesquisas de desidratação osmótica dessas frutas e nem seus aspectos cinéticos de transferência de massa de água e sacarose.

Os experimentos foram divididos em três blocos:

Bloco 1: Usado para determinar a faixa ótima de processamento para sistema piloto: a perda de água, o ganho de sólidos, a redução de peso.

Bloco 2: Usado para validar os condições ótimas em escala de bancada e na simulação.

Bloco 3: Usado para validar os condições ótimas em escala piloto.

4.1. Material

As soluções osmóticas foram preparadas com açúcar tipo cristal comercial marca Coceal e água destilada.

Foram estudadas a desidratação osmótica de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) e frutículos de jaca (*Artocarpus integrifolia L.*) da variedade dura.

As amostras de polpa do cupuaçu foram fornecidas pela empresa Doce da Mata e pelo Prof. Célio Kersul-UESC de sua produção particular, ambas localizadas no sul da Bahia, na cidade de Itabuna.

As amostras de jaca foram adquiridas no comércio das cidades da região sul (Itabuna, Ilhéus e Itororó) e sudoeste da Bahia (Itapetinga, Itambê).

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação da solução osmótica

A solução osmótica foi preparada a partir diluição da sacarose (soluto) em água destilada (solvente) nas proporções (massa de soluto/massa de solvente) indicadas nas tabela 4.1 e tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Delineamento experimental e a combinação das variáveis em cada ensaio as amostra de cupuaçu – Bloco 1.

Nº	Níveis Codificados			Níveis		
	x1	x2	x3	Temperatura (°C)	Concentração (° Brix)	Tempo (min)
1	-1	-1	-1	35	38	170
2	1	-1	-1	62	38	170
3	-1	1	-1	35	62	170
4	1	1	-1	62	62	170
5	-1	-1	1	35	38	490
6	1	-1	1	62	38	490
7	-1	1	1	35	62	490
8	1	1	1	62	62	490
9	-1,68	0	0	25	50	330
10	1,68	0	0	70	50	330
11	0	-1,68	0	48	30	330
12	0	1,68	0	48	70	330
13	0	0	-1,68	48	50	60
14	0	0	1,68	48	50	600
15	0	0	0	48	50	330
16	0	0	0	48	50	330
17	0	0	0	48	50	330
18	0	0	0	48	50	330
19	0	0	0	48	50	330
20	0	0	0	48	50	330

Tabela 4.2 - Delineamento experimental e a combinação das variáveis em cada ensaio para as amostras de Jaca – Bloco1.

Nº	Níveis Codificados			Níveis		
	x1	x2	x3	Temperatura (°C)	Concentração (° Brix)	Tempo (min)
1	-1	-1	-1	30	30	30
2	1	-1	-1	70	30	30
3	-1	1	-1	30	70	30
4	1	1	-1	70	70	30
5	-1	-1	1	30	30	600
6	1	-1	1	70	30	600

7	-1	1	1	30	70	600
8	1	1	1	70	70	600
9	-1,68	0	0	35	50	315
10	1,68	0	0	65	50	315
11	0	-1,68	0	50	35	315
12	0	1,68	0	50	65	315
13	0	0	-1,68	50	50	75
14	0	0	1,68	50	50	555
15	0	0	0	50	50	315
16	0	0	0	50	50	315
17	0	0	0	50	50	315
18	0	0	0	50	50	315
19	0	0	0	50	50	315
20	0	0	0	50	50	315

4.2.2. Preparação das amostras

Devido às formas e dimensões de cada fruta, as dimensões das amostras foram ajustadas para permitir um melhor tratamento e uma melhor análise dos dados.

As amostras de cupuaçu foram cortadas com bisturi cirúrgico na forma retangular com dimensões aproximadas de 20x35x3 (comprimento x largura x altura) mm.

A jaca foi lavada em solução contendo 200 ppm de cloro, cortada com faca e retirada os frutículos, os quais foram cortados com bisturi cirúrgico em dimensões de 60x8x3mm (comprimento x largura x altura).

4.2.3. Ensaio de Bancada

Os ensaios experimentais da desidratação osmótica em bancada teve como finalidade garantir geração de resultados sólidos e confiáveis que permitiram afirmar que a tecnologia da desidratação osmótica é promissora.

4.2.3.1 Tratamento osmótico para as frutas – Bloco 1

O tratamento osmótico foi aplicado igualmente para as duas amostras de frutas.

Aproximadamente 10g das amostras de frutas foram pesadas em balança analítica Bel-engineering, CIENLAB, precisão de 0,0001g e colocadas em beckeres de 150 ml em temperaturas de 25-70°C para o cupuaçu e de 30-70°C para jaca, com concentração de 30-70% de sacarose e tempo de tratamento de 60-600 minutos, na razão de 1:10 (massa da amostra de frutas: massa da solução preparada).

Os ensaios foram realizados, conforme delineamento experimental, em banho termostático com resfriamento e aquecimento, TE-184-TECNAL com precisão de controle de temperatura de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Em cada tratamento, o becker contendo as amostras era retirado do banho termostático a cada trinta minutos e colocado em agitação intermitente, durante 30 segundos, em um agitador magnético TE-0851-TECNAL (~ 200 rpm).

Após cada tempo de tratamento, as amostras foram removidas das soluções, lavadas em água destilada (1-3 segundos), enxugadas (1-2 segundos) para remover o excesso de solução osmótica na superfície das amostras e foram pesadas.

A massa, o teor de umidade, o teor de açúcar das amostras foram utilizados para calcular a perda de água (PA) e ganho de sólidos (SG) de acordo com as equações 4.1 e 4.2 e o fluxo foi determinado pela equação 4.4..

$$PA(\%) = \frac{M_0 w_0 - M_t w_t}{M_0} \times 100 \quad (4.1)$$

$$SG(^{\circ}\text{Brix}) = \frac{M_t S_t - M_0 S_0}{M_0} \quad (4.2)$$

onde M é a massa da amostra (kg), w é o teor de umidade (g/100g), S é o teor de sólidos solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$) e os subscritos 0 e t , refere-se ao tempo inicial(s) e tempo final(s), respectivamente.

$$J_w = \frac{-\Delta M_w \cdot M_0}{\Delta t \cdot S \cdot M r_w} \quad (4.4)$$

onde t é o tempo (s), S a área da amostra(m^2), Mr é a massa molecular(kg/kmol) e o subscrito w refere-se à água.

4.2.3.3. Ensaios de bancada no ponto ótimo – Bloco 2

Aproximadamente 10 g das amostras de frutas foram pesadas em analítica Bel-engineering, CIENLAB, precisão de 0,0001, e colocadas em beckeres de 150 ml em temperaturas, concentração de sacarose e tempo de tratamento, conforme valores otimizados pela metodologia da superfície de resposta e pela função objetivo, na razão de 1:10 (massa da amostra: massa da solução), em banho termostático com resfriamento e aquecimento, TE-184-TECNAL com precisão de controle de temperatura de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Os beckeres contendo as amostras eram retirados do banho termostático a cada trinta minutos e colocado em agitação intermitente, durante 30 segundos, em um agitador magnético TE-0851-TECNAL (~200 rpm).

Após o tempo ótimo de tratamento, as amostras foram removidas das soluções, lavadas em água destilada (1 a 3 segundos), enxugadas (1 a 2 segundos) para remover o excesso de solução osmótica na superfície das amostras e foram pesadas.

A massa, o teor de umidade, o teor de açúcar das amostras foram utilizados para calcular a perda de água (PA) e ganho de sólidos (SG), de acordo com as equações 4.1, 4.2 e 4.3. O experimento foi realizado em 10 replicas.

4.2.4. Ensaios da planta piloto no ponto ótimo – Bloco 3

Os ensaios na planta piloto tiveram como finalidade mostrar que o processo da desidratação osmótica possui viabilidade técnica e econômica.

O reator foi conectado a um tanque pulmão, o qual fornecia água aquecida na temperatura de 31°C , em ciclo fechado, onde a água era bombeada do tanque pulmão para a camisa do reator e da camisa do reator para o tanque pulmão por meio de gravidade. No tanque pulmão foi colocado um aquecedor de água conectado a um controlador de temperatura, TIC 17, com $\pm 0,1^{\circ}$ de precisão (?).

Para agitação o no tanque foi utilizada uma bomba de $\frac{3}{4}$ de Hp, em ciclo fechado com o reator, onde a solução de sacarose era retirada na parte inferior do reator e devolvido na parte superior, promovendo a agitação hidráulica.

Para esses ensaios foram utilizadas somente amostras dos frutículos de jaca.

Foram utilizados 5kg de jaca e preparadas conforme o item 4.2.2, e 50kg de solução de sacarose na concentração ótima encontrada análise da superfície de resposta e pela função objetivo, na proporção de 1:10 (amostra/solução).

As amostras dos frutículos de jaca foram levadas ao reator na temperatura e tempo ótimos previamente determinados pela metodologia da superfície de resposta e pela função de preferência aplicados aos ensaios de bancada, item 4.2.3. As amostras foram submetidas à agitação hidráulica de forma intermitente a cada 30 minutos, por um período de 30 segundos, sem retirá-las do reator.

Após o tratamento as amostras foram removidas das soluções, lavadas em água destilada (1 a 3 segundos), enxugadas (1 a 2 segundos) para remover o excesso de solução osmótica na superfície das amostras e foram pesadas.

A massa, o teor de umidade, o teor de açúcar das amostras foram utilizados para calcular a perda de água (PA) e ganho de sólidos (SG), de acordo com as equações 4.1, 4.2 e 4.3.

Foi determinado o custo energético e o rendimento do processo.

4.2.5 Determinações físico-químicas

As determinações físico-químicas dos frutículos de jaca e do cupuaçu seguiram os mesmo procedimentos conforme os itens a seguir.

4.2.5.1 Sólidos solúveis (SS)

O teor de sólidos solúveis foi determinado, com a amostra a 20°C, utilizando refratômetro digital (PAL-2, ATAGO) com uma precisão de 0.2% °Brix. Uma alíquota da amostra foi colocada no prisma do refratômetro, procedendo-se à leitura direta do teor de SS, expressos em °Brix. Antes de cada medição o aparelho foi devidamente calibrado com água destilada.

4.2.5.2 Umidade

Foi realizada diretamente por dessecação em estufa à vácuo SL 104/12 – SOLAB. Foram pesadas de (3 a 4)g da amostra em um cadinho, previamente tarado,

em balança analítica Bel-engineering, CIENLAB, precisão de 0,0001g, e aquecida durante 12 horas em estufa a vácuo a 70°C, sob pressão reduzida ≤ 100 mmHg (13,3 kPa). Após o resfriamento em dessecador até a temperatura ambiente, as amostras foram novamente pesadas, repetindo a operação de aquecimento, resfriamento e pesagem até peso constante, conforme Lutz (2004).

4.3 Delineamento experimental

Um delineamento composto central rotacional (DCCR) Foi utilizado para verificar uma tendência de otimização no tempo, na concentração e na temperatura. Para o bloco 1, foram realizados dois delineamentos em faixa diferentes de concentração, temperatura e tempo.

O DCCR para o bloco 1 tinha 8 pontos fatoriais definidos em dois níveis (-1 e +1), 6 pontos axiais e 1 ponto central com 6 repetições, perfazendo um total de quinze tratamentos e vinte unidades experimentais (tabelas 4.1 e 4.2). As unidades experimentais foram realizadas em triplicadas. A partir dos dados experimentais foram ajustados modelos polinomiais de segunda ordem para perda de água(PA) e ganho de sólidos(GS), equação 4.5, e os coeficientes de regressão foram obtidos por meio de regressão linear múltipla.

$$K = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad (4.5)$$

onde K é a variável resposta (GS ou PA), β são os parâmetros ajustados do modelo, X são as variáveis independentes e os subscritos 0 , i e j refere-se a cada das variáveis independentes.

4.4. Equipamento de desidratação osmótica

O equipamento para desidratação osmótica foi desenvolvido e instalado no Centro de difusão de Tecnologia (CEDETEC), na Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), no Campus de Itapetinga.

O equipamento foi projetado conforme figura 4.3, 4.4 e 4.5 e construído em aço inox AISI 304, com chapas de 4 mm. Ele possui aquecimento com alimentação de

vapor proveniente de caldeira à pressão de 15 kgf, de forma a manter a temperatura do meio de tratamento constante, com uma vazão previamente determinada.

No entanto, o aquecimento na camisa do desidratador osmótico foi realizado por meio de água proveniente de um tanque pulmão com o controle de temperatura, conectado à camisa do reator através de uma bomba.

O equipamento foi projetado e construído com as seguintes características:

- Regime de trabalho em batelada, podendo posteriormente ser adaptado para o regime contínuo;
- Utilização flexível, podendo ser, na forma vertical ou horizontal;
- Agitação contínua ou intermitente, hidrodinâmica ou mecânica;

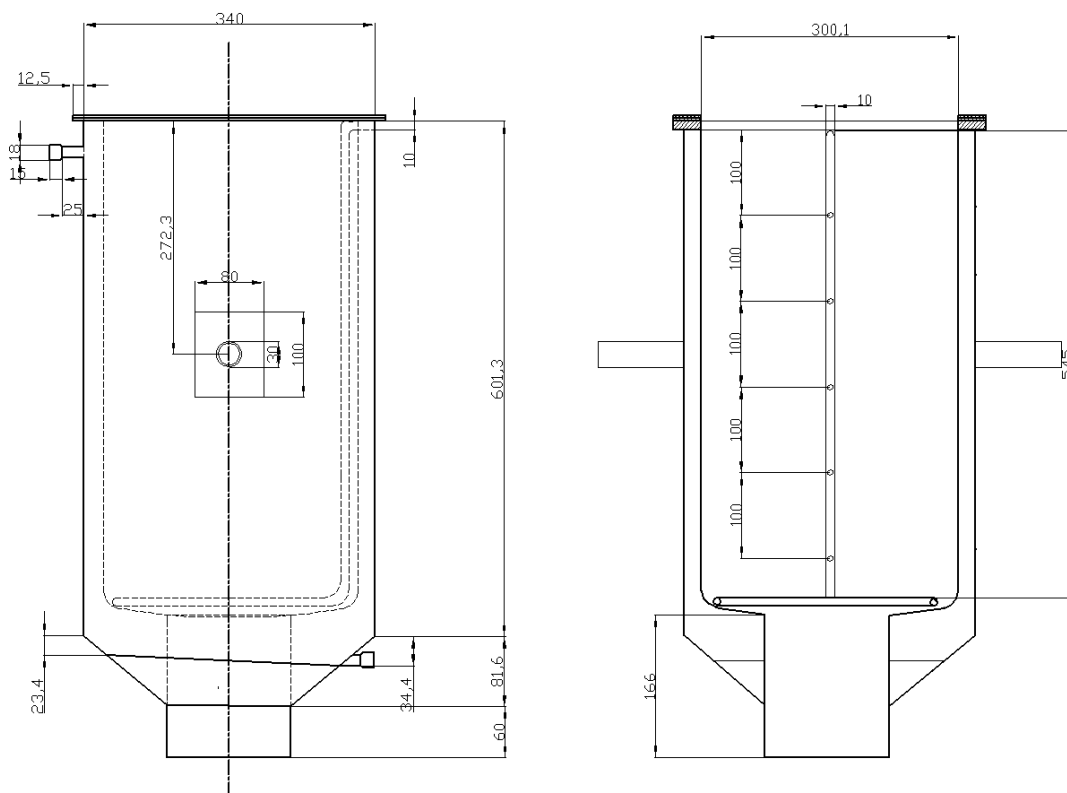


Figura 4.3 – Detalhes construtivos do tanque, sem camisa, do desidratador osmótico

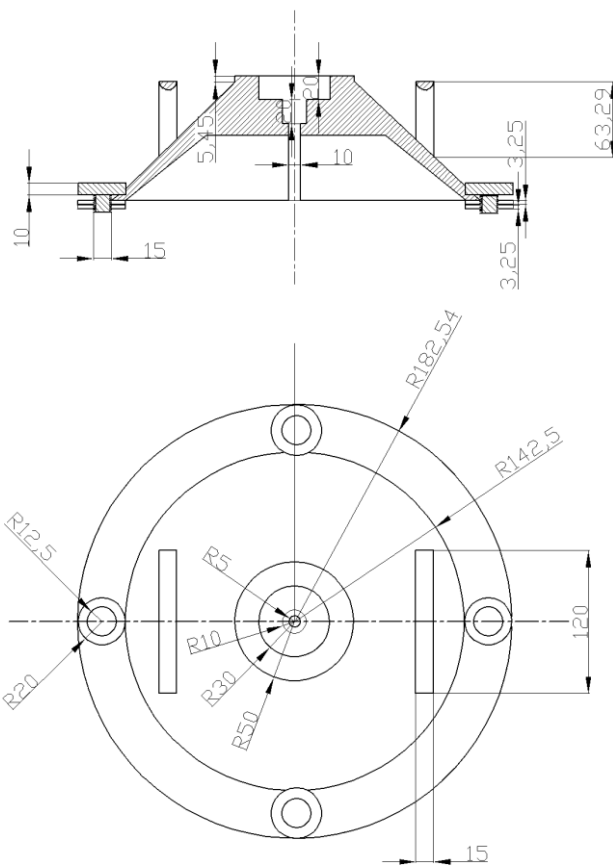


Figura 4.4 – Detalhes construtivos da tampa do desidratador osmótico

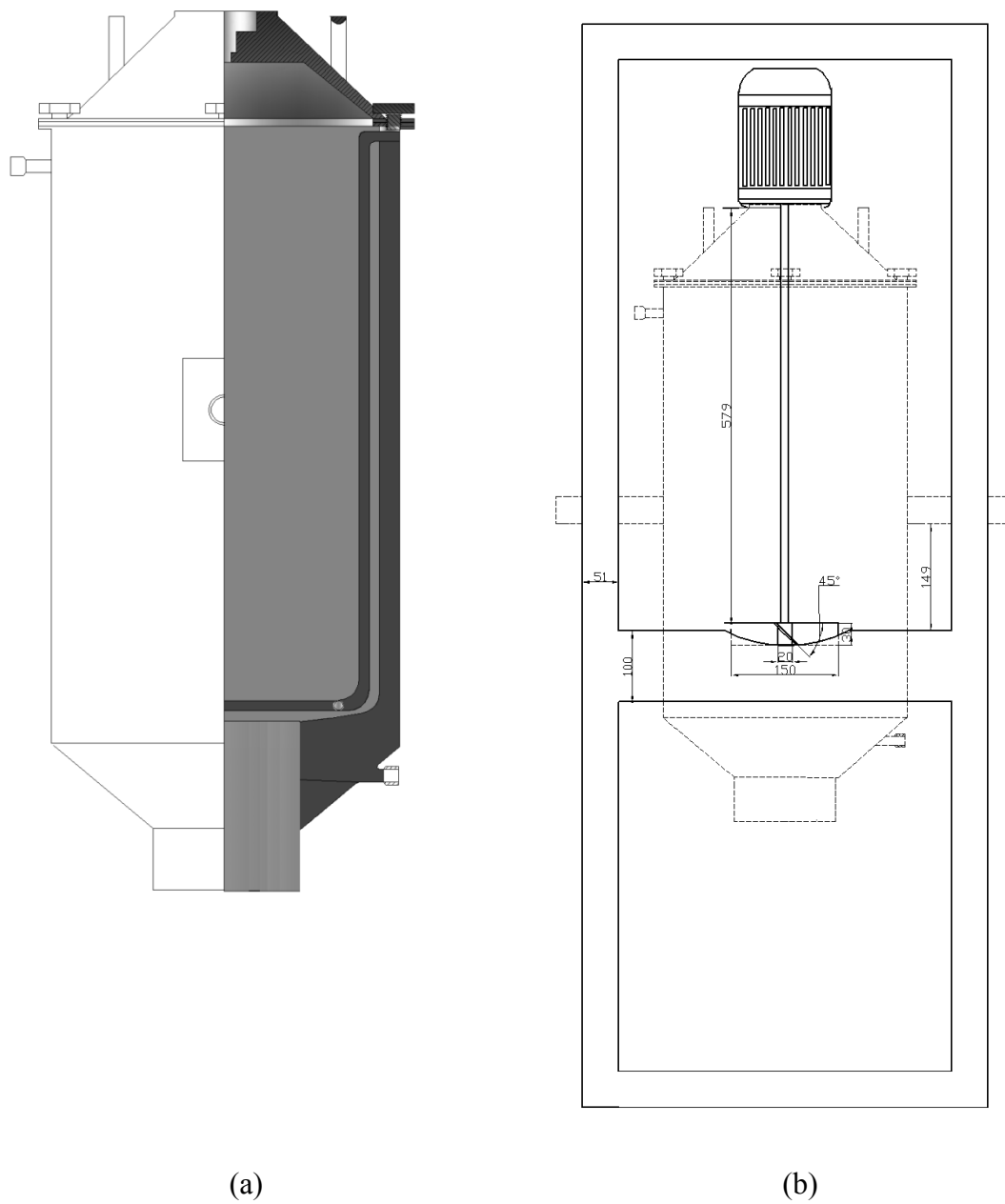


Figura 4.5 – Desidratador osmótico em estágio final: (a) Corte ¼ para visualização interna e externa; (b) Instalação do desidratador na torre com motor de agitação mecânica.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
5.1. Caracterização das amostras da frutas	75
5.2. Modelagem e superfície de resposta.....	76
5.2.1 – Cupuaçu	76
5.2.2 – Jaca	89
5.3. Otimização.....	106
5.3.1 – Análise canônica dos autovalores e autovetores	106
5.3.2 – Utilização do método da função objetivo (FO)	107
5.3.2.1 Pacote computacional desenvolvido.....	108
5.3.2.2. Otimização da PA e GS nas amostras	109
5.4. Cinética de transferência de massa no ponto ótimo	110
5.5 – Determinação do coeficiente de transferência de massa de água baseado na termodinâmica de processos irreversíveis.	118
5.6. Resultados de bancada nas condições consideradas ótimas para D.O. de amostras de jaca.	121
5.7. Dados experimentais do piloto	121
5.8. Simulação	125

5.8.1 – Parametros para simulação computacional.....	125
5.8.2. Simulação computacional.....	127

5.1. Caracterização das amostras da frutas

O teor de umidade médio e de sólidos solúveis encontrados nas amostras de cupuaçu antes do tratamento osmótico foi de $88,2\pm 0,3\%$ e $9,8\pm 0,5\%$, respectivamente. Para a jaca, o teor médio de umidade e de sólidos solúveis encontrados nas amostras foram de $90,2\pm 1,2$ e $29,03\pm 1,02$, respectivamente.

As Tabelas 5.1 e 5.2 mostram os resultados experimentais obtidos para as amostras de cupuaçu e jaca.

Tabela 5.1- Resultados experimentais para perda de água (PA) e ganho de Sólidos (GS) com seus respectivos desvios e suas taxas de variação para desidratação osmótica do cupuaçu.

Nº	PA(g/100g de frutas frescas)	GS(°Brix)	Taxa	
			PA/h	GS/h
1	35,62±0,89	3,55±0,67	21,08	2,1
2	36,17±1,01	1,55±0,78	21,4	0,92
3	61,8±0,65	20,85±1,07	36,57	12,34
4	56,26±0,54	17,05±1,01	33,29	10,09
5	38,66±0,76	4,55±0,89	7,87	0,93
6	37,6±0,93	2,65±0,96	7,66	0,54
7	54,26±0,84	13,65±1,34	11,05	2,78
8	61,1±0,56	17,95±1,28	12,44	3,66
9	49,61±0,55	14,95±1,21	15,03	4,53
10	47,39±0,79	12,35±1,08	14,36	3,74
11	32,57±0,91	3,65±1,01	9,87	1,11
12	70,9±0,73	32,75±1,54	21,48	9,92
13	40,96±0,54	9,95±1,32	68,27	16,58
14	47,7±0,98	17,05±1,05	7,95	2,84
15	68,75±0,76	19,15±0,97	20,83	5,8
16	69,53±0,67	18,35±0,84	21,07	5,56
17	67,28±0,59	20,65±1,02	20,39	6,26
18	69,14±0,58	19,65±0,99	20,95	5,95
19	68,45±0,96	20,05±0,83	20,74	6,08
20	67,99±1,05	20,85±1,39	20,6	6,32

Tabela 5.2- Resultados experimentais para perda de água (PA) e ganho de sólidos (GS) para amostras de jaca com seus respectivos desvios e suas taxas de variação.

Nº	PA(g/100g of fresh sample)	GS(°Brix)	Taxa	
			PA/h	GS/h
1	35,91±0,21	2,88±0,21	7,18	5,76
2	33,67±0,20	0,95±0,16	6,73	1,90
3	43,13±0,25	3,14±0,74	8,62	6,28
4	47,78±0,28	5,12±0,23	9,55	0,24
5	33,31±0,19	1,08±0,73	3,33	2,54
6	36,09±0,21	2,38±0,90	3,61	2,11
7	57,09±0,33	21,05±0,99	5,71	3,70
8	71,87±0,42	37,01±0,81	7,19	2,86
9	48,77±0,29	14,99±0,42	9,29	3,81
10	52,54±0,31	20,02±0,13	10,01	1,29
11	36,36±0,21	3,78±0,25	6,93	3,80
12	57,38±0,34	19,93±1,40	10,93	2,17
13	44,75±0,26	6,85±0,18	35,52	3,31
14	52,06±0,30	20,05±0,03	5,63	3,33
15	50,74±0,30	17,36±0,45	9,66	3,29
16	50,60±0,30	17,48±0,03	9,64	3,33
17	50,30±0,29	17,26±0,20	9,58	3,33
18	49,85±0,29	17,47±0,32	9,50	3,33

5.2. Modelagem e superfície de resposta

Os resultados para todos os tratamentos da desidratação osmótica para o estudo em bancada de amostras de cupuaçu e da jaca são mostrados nas Tabelas 5.1 e 5.2. A análise de variância foi realizada para determinar os efeitos das variáveis do processo em cada resposta. As tabelas 5.3 e 5.4 mostram que todas as variáveis do processo foram estatisticamente significativas ao nível de 95% de confiança para a perda de água e ganho de sólidos.

5.2.1 – Cupuaçu

Na Tabela 5.3, são mostrados os resultados da análise de variância (ANOVA) para cada uma das respostas com seus respectivos coeficientes, soma de quadrado, p-value para cada coeficiente, resíduo e a falta de ajuste. Também são mostrados os

valores dos coeficientes de correlação, da raiz do quadrado médio do resíduo (RMSE), do desvios das médias (MBE) e o valor calculado de *t* do teste de student.

Tabela 5.3 - Resultados da Análise de Variância da regressão, para o modelo polinomial ajustado aos dados de perda de água (PA) e ganho de sólidos (GS) das amostras de Cupuaçu submetidos a desidratação osmótica com sacarose em diferentes concentrações e temperaturas.

Fonte	Graus de Liberdade	(PA)			(GS)		
		Coefficiente	Valor-p	Soma de quadrados	Coefficiente	Valor-p	Soma de quadrados
Modelo	6	-191,01	<0,0001	2752,14	-80,45	0,0014	1076,02
x1	1	3,3	<0,0001	0,4980	1,65	0,0017	8,69
x2	1	4,97	<0,0001	1646,35	1,74	0,0048	873,25
x3	1	0,2111	<0,0001	12,54	0,086	0,0013	8,57
x11	1	-0,0375	<0,0001	192,77	-0,018	0,0013	65,89
x22	1	-0,0396	<0,0001	133,43	-0,011	0,1945	4,86
x33	1	-0,0003	<0,0001	769,55	-0,00012	0,00158	114,75
Falta de ajuste	8		0,1339	71,36		0,0865	133,59
Erro Puro	2			2,61			2,73
Residuo	10			73,97			136,32
Total	16			2826,11			1212,34
R²				0,96			0,97
Ajuste-R²				0,93			0,88
Predito-R²				0,94			0,86
RMSE				3,43			2,73
MBE				-0,12			-0,67
T-student				0,15			1,11
CV				4,30			5,54

p-value < 0.05 é significativo para $\alpha = 0.05$.

Falta de ajuste não é significativa a p-value = 0.05.

Todas as variáveis independentes (temperatura, concentração de soluto e tempo) do processo foram consideradas estatisticamente significativas para PA e GS em valor-p <0,05. Os efeitos lineares e quadráticos em cada resposta foram considerados estatisticamente significativos (valor-p <0,05). Os efeitos considerados não significativos (valor-p >0,05) foram retirados do modelo sem prejudicar sua eficiência. A análise de variância mostrou que a falta de ajuste não foi significativa para o modelo da PA ao nível de confiança de 95% e para para o GS ao nível de 90%.

Por outro lado, os coeficientes de determinação (R^2 e R^2 -ajustado) e coeficiente de variação (CV), foram calculados para avaliar a adequação do modelo. Um elevado coeficiente de determinação ($R^2 > 0,96$) mostra que os modelos foram adequadamente

ajustados (Tabela 5.3). No entanto, um grande valor de R^2 nem sempre implica em um bom modelo de regressão. Adicionando uma variável no modelo o valor de R^2 sempre aumentará, em função do aumento da soma de quadrados do modelo. Assim, é preferível utilizar um R^2 -ajustado para avaliar a adequação dos modelos. Nesse estudo os valores do R^2 -ajustado foram superiores a 0,88.

Os valores calculados para o RMSE mostram que os modelos apresentam boa precisão na estimação dos valores para PA e GS, como valores menores que 5,00. Os valores do MBE foram negativos para PA e GS, mostrando que os modelos estão subestimando o valores dessas variáveis. A subestimação ocorreu principalmente nos pontos onde se utilizou: baixas concentrações de sacarose (<39 °Brix) e altas temperaturas (>60°C) para PA nos experimentos 2 e 6 e altas concentrações de sacarose (>60 °Brix) e baixas temperaturas (<39°C) para GS nos experimentos 3, 7 e 12. Entretanto, essa subestimação nos modelos não é significativa por ser inferior a 2%.

Os valores dos coeficientes de variação (CV), obtidos foram de 4,30% e 5,54% para o PA e GS, respectivamente, Esses valores indicam que houve uma boa precisão do modelo obtido.

Na Tabela 5.3 verificou-se que os efeitos lineares e quadráticos foram significativos ao nível de 95%, mas as interações entre as variáveis de processo não foram significativas. Por isso não são apresentadas na tabela. Resultados estatísticos semelhantes a esses também foram encontrados na literatura. Eren e Kaymak-Ertekin(2007) mostraram que as interações entre as variáveis de processo para o tratamento osmótico de batata não foram significativas ao nível de 95% de probabilidade para PA e GS. Maran *et al* (2013) na desidratação osmótica de mamão (*Carica papaya L.*) mostraram que nos modelos para PA e GS, somente com os efeitos lineares e quadráticos apresentaram graus de significância satisfatórios.

Portanto, o modelo completo para alguns produtos não é necessário na previsão de PA e GS, como foi o caso do tratamento osmótico do cupuaçu e da jaca.

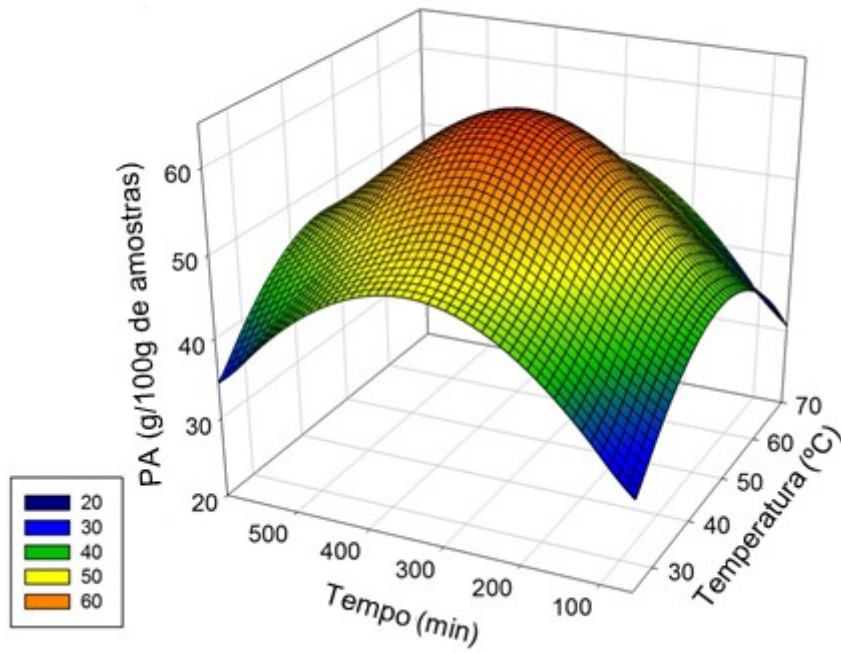
Para visualizar os efeitos combinados das variáveis independentes em cada resposta, foram gerados os gráficos da superfície de resposta e os gráficos de contorno em função das variáveis duas a duas, enquanto a outra variável foi mantida constante no valor central.

As Figuras 5.1, e 5.2 mostram o comportamento das variáveis na perda de água. No início do processo, em virtude da alta pressão osmótica entre a solução concentrada e as amostras, a taxa de remoção de água foi de 68%. Essa taxa é relativamente alta como relatado por (Jallae *et al.*, 2011) que obteve uma taxa de remoção de água de 70% para a maçã.

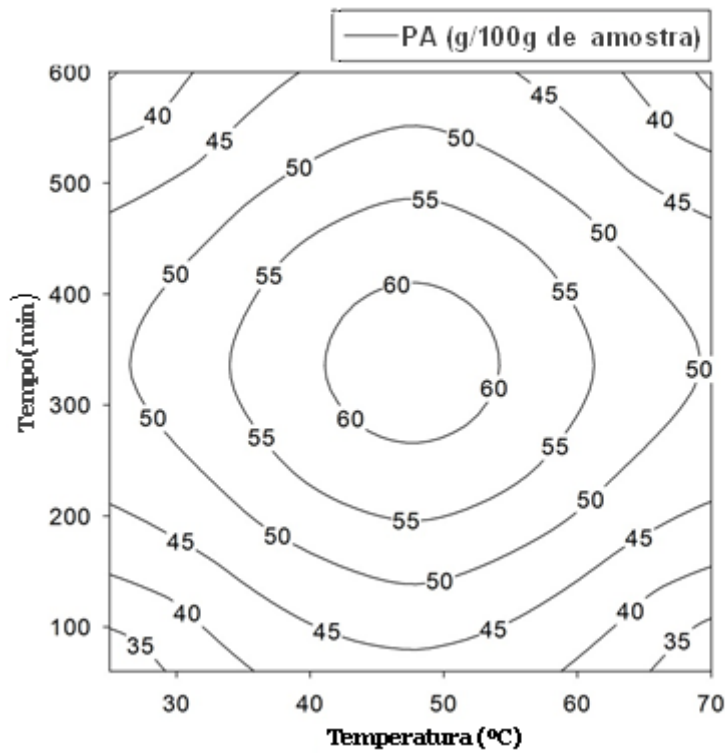
Na Figura 5.1(a) e 5.1(b) é possível observar a região ótima para perda de água em função do tempo e da temperatura, representada pela região mais elevada. No início do processo, na primeira hora, as taxas de perda de água são significativamente elevadas. No entanto, com o aumento do tempo de processo, o aumento do ganho de sólidos nas camadas superficiais do produto reduz o gradiente de concentração entre o produto e a solução osmótica, adicionando uma resistência à transferência de massa e, dessa forma, reduzindo as taxas de perda de água. A rápida remoção da água nas fases iniciais do produto (Jallae *et al.*, 2008; Mavroudis *et al.*, 2012) e a redução de suas taxas com o decorrer do tempo foi relatada por alguns autores: Alves *et al.*(2005). Na desidratação osmótica de acerola obteve taxa de remoção no tempo de 30 min no valor de 25% e para os demais tempos a taxa de PA foi inferior a 25%; Rastogi e Raghavarao (2004) na desidratação osmótica do abacaxi obteve taxas máximas de PA no valor de 45% no tempo de inferior a 60 minutos; Fernandes *et al.*(2008) na D.O. de melão obteve taxas de perda de água em 30 min no valor de 65% e Maran *et al.* (2013) na desidratação osmótica de mamão obteve as maiores taxas de PA em 30 minutos no valor de 65%. As diferentes taxas observadas em cada dado da literatura acima, se dá devido ao tipo de amostra e tipo de maturação. No entanto as taxas em cada caso foram maiores nas primeiras horas.

Assim, independente do produto as maiores perdas de água sempre acontecem na primeira hora e dependendo do produto essas taxas podem ser elevadas, como foi o caso do cupuaçu.

Os aumentos da temperatura aceleraram a perda de água. Especialmente, para temperaturas mais elevadas, superiores a 50°C, houve aumento da perda de água, com redução do tempo necessário para atingir as concentrações de equilíbrio. Assim, é possível atingir a região ótima para a perda de água na temperatura de 45-55 °C, no tempo de processamento e de 250-350 minutos, Figura 5.1 (b).

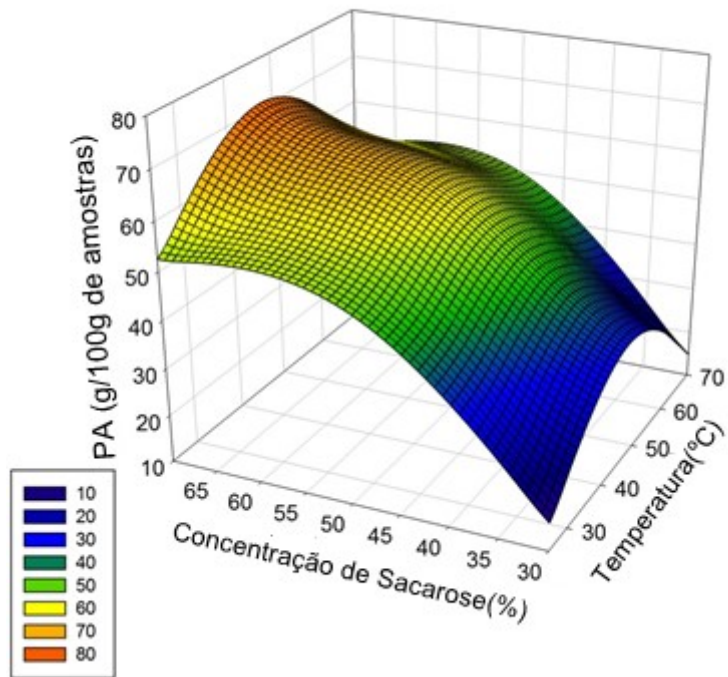


(a)

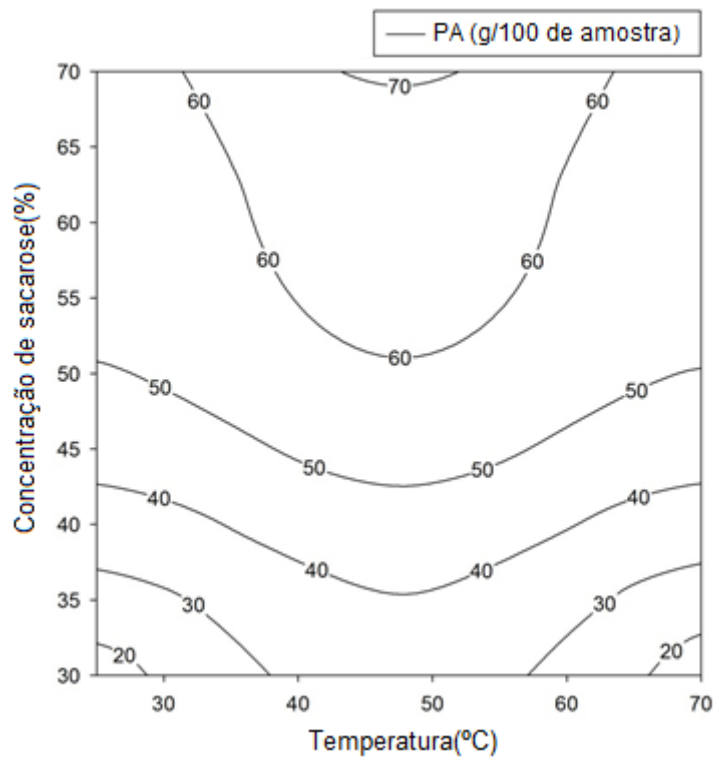


(b)

Figura 5.1 – Variação da PA em função do tempo e da temperatura para as amostras de cupuaçu: (a) superfície de resposta e (b) gráfico de contorno.



(a)



(b)

Figura 5.2 – Variação da PA em função da concentração e da temperatura para as amostras de cupuaçu: (a) superfície de resposta e (b) gráfico de contorno.

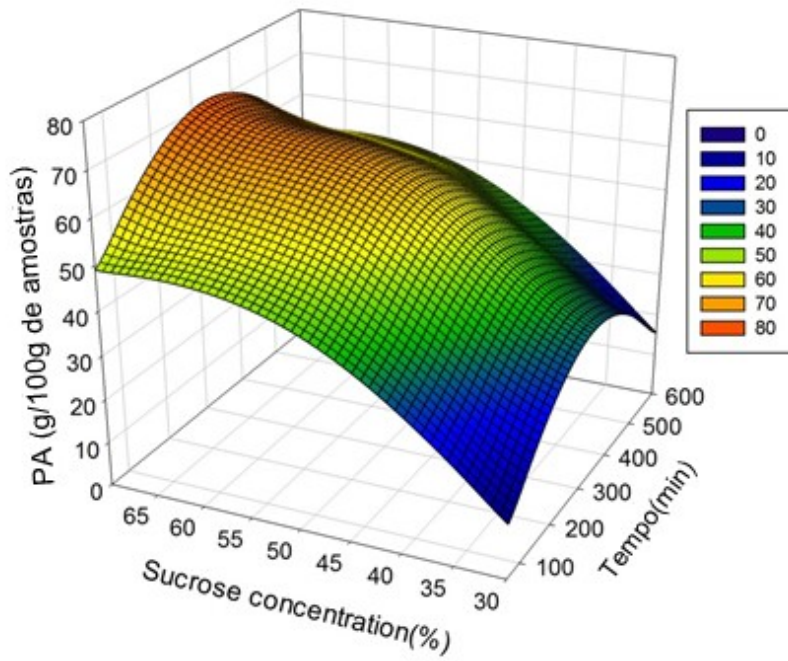
Para curtos intervalos de tempo, o aumento da temperatura promove o aumento da perda de água, reduzindo o peso da amostra, no entanto esse efeito de interação estatisticamente não é observado no modelo obtido, mas pode ser notado na análise dos autovalores e autovetores na tabela 5.5. Souraki *et al.* (2012) observaram que as taxas de PA aumentam com o aumento da temperatura, principalmente na primeira hora de tratamento. Resultados semelhantes também foram observados por Singh *et al.* (2007) e Sutar e Gupta (2007).

Esse fenômeno é atribuído não somente às diferenças difusionais entre a água e o soluto em função das massas molares, mas também a redução da viscosidade da solução, turgescência, plasticidade e destruição da membrana celular (Torreggiani *et al.*, 2004; Castro-iráldez *et al.*, 2011; Seguí *et al.* 2012; Souraki *et al.*, 2012).

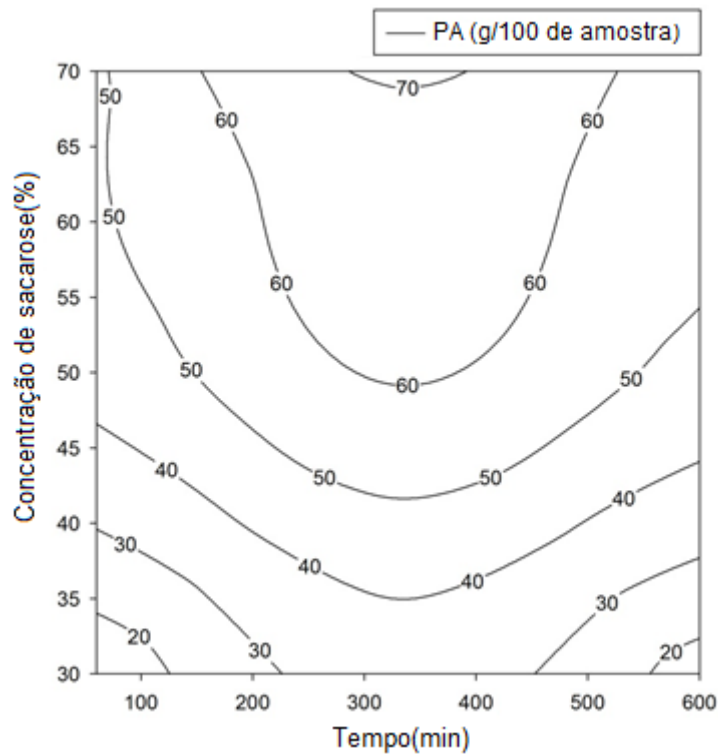
O efeito da temperatura em altas concentrações de sacarose pode ser visto na Figura 5.2(a). Barat *et al.* (2001) e, posteriormente Chenlo *et al.* (2007), mostraram que o aumento da temperatura melhora a perda de água na superfície do produto devido diminuição da viscosidade do meio osmótico. Para todos os tempos de processamento, a perda de água aumentou gradualmente em função do aumento da concentração de sacarose, Figura 5.3(a) e 5.3(b). Para temperaturas elevadas, a perda de água aumenta devido o aumento no ganho de sólidos. Comportamento semelhante para PA foi observado por Souraki *et al.* (2012), no entanto, a concentração de equilíbrio nas amostras não foi alcançada.

Altas concentrações (>60%) de sacarose podem melhorar a perda de água, conforme relatado por Andrade *et al.* (2007) e Chenlo *et al.* (2007). No entanto, existem limitações tecnológicas quanto ao uso dessa concentração, pois além de aumentar a viscosidade da solução, também aumenta a resistência ao processo de transferência de massa de água em virtude da saturação na camada limite sobre a amostra e a deposição de sólidos dentro das amostras (Corzo e Gómez, 2004; Jallae *et al.*, 2011).

No caso do cupuaçu foi observado que algumas das menores PA ocorrem em concentrações de sacarose superiores a 55%, em virtude desse aumento de resistência à transferência de massa, conforme Tabela 5.1. Assim, essa concentração de sacarose de 55% deve ser evitada, uma vez que se deseja encontrar uma elevada taxa de PA.



(a)



(b)

Figura 5.3 – Variação da PA em função da concentração e do tempo para as amostras de cupuaçu: (a) superfície de resposta e (b) gráfico de contorno.

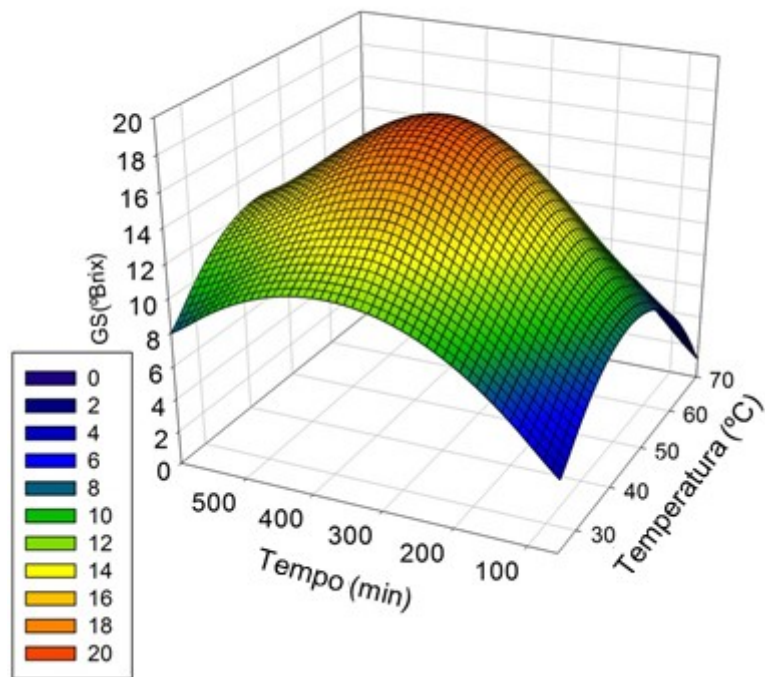
O ganho de sólidos (GS), à temperatura de 25-70 °C, no tempo de 60-600 min estão representados na Figura 5.4 (a). Semelhante à PA, o GS aumentou com tempo e a temperatura do processo até um ponto máximo de GS. Comparando as colunas de PA e GS da Tabela 5.1, notou-se que PA foi de 4 a 14 vezes maior que o GS. Na desidratação osmótica do abacaxi essa relação foi de apenas 0,31 a 1,25 (Rastogi e Raghavarao, 2004). Para a desidratação osmótica da batata a PA variou de 8 a 12 vezes maior que o GS (Eren e Kaymak-Ertekin, 2007).

Portanto, embora os valores das relações em PA e GS estivessem dentro dos limites encontrados na literatura, vale salientar que essas faixas variam de produto para produto. No caso do cupuaçu, as relações obtidos são consideradas ótimas uma vez que a PA, em alguns casos, é 10 vezes maior que o GS.

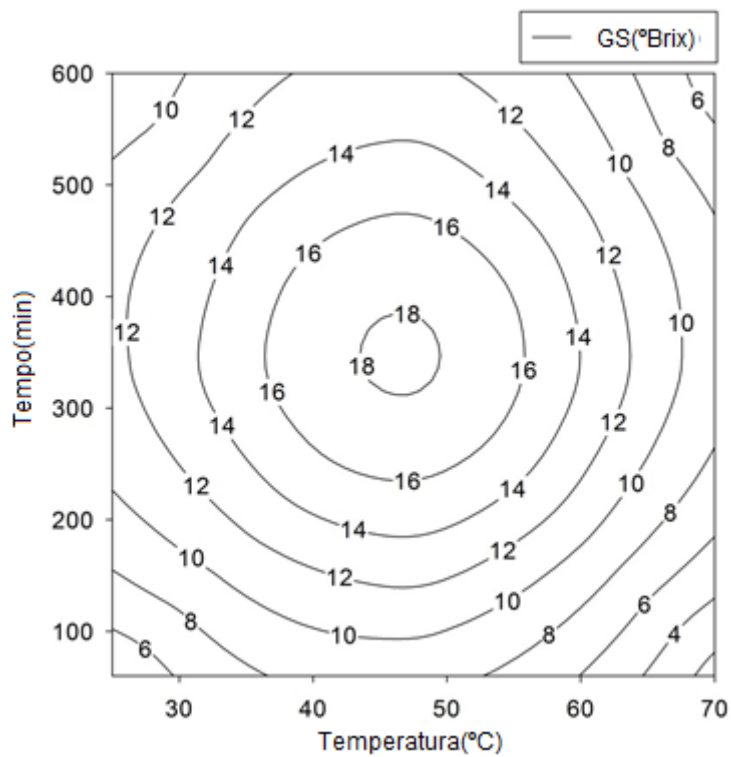
O aumento do GS com aumento da temperatura e do tempo podem estar relacionados com o aumento da permeabilidade da membrana causada por temperaturas mais elevadas, as quais promovem o inchamento e a plastificação da membrana celular, favorecendo a transferência de massa (Castro-Giráldez *et al.*, 2011; Tonon *et al.*, 2007; Lazarides *et al.* 1995).

As Figuras 5.5 (a) e 5.5(b) mostram que o GS aumentou com o aumento da concentração de sacarose na solução. Embora não seja observado, estatisticamente, interação significativa entre esses dois parâmetros, a análise de autovalores e autovetores, tabela 5.5, mostra a ordem de influencia de cada variável independente no processo.

Com o aumento da temperatura do processo o GS alcançar um ponto máximo na temperatura de aproximadamente 50°C. O aumento da temperatura causa uma redução na viscosidade da solução de sacarose e aumenta a sua solubilidade, reduzindo a resistência à transferência de massa e facilitando, desta forma, o transporte de sólidos para o interior da célula.



(a)



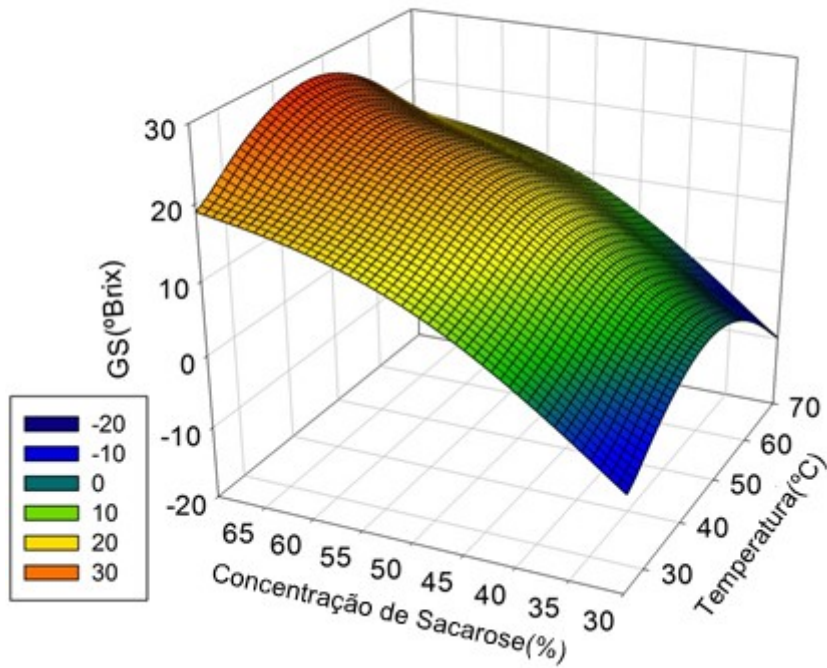
(b)

Figura 5.4 – Variação do GS em função do tempo e da temperatura para as amostras de cupuaçu: (a) superfície de resposta e (b) gráfico de contorno.

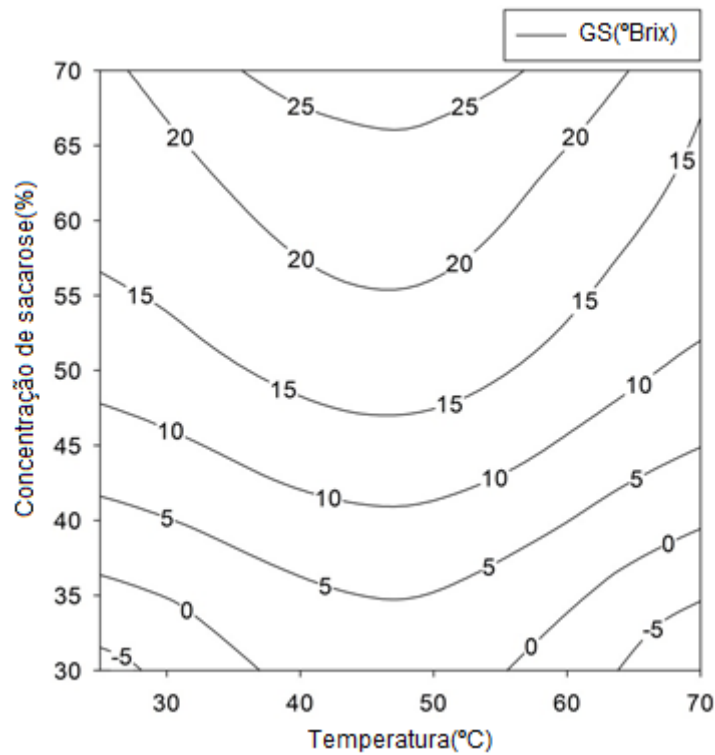
Na temperatura de 34°C com concentração de 38% de sacarose e no tempo de 169 min o GS é de 3,33°Brix. Comparando os resultados apresentados na Tabela 5.2 com a Figura 5.5(a) e Figura 5.5(b), pode-se notar que ao aumentar da temperatura para 62°C e a concentração 62% de sacarose, mantendo o tempo constante, o GS é de 16,51°Brix, ou seja, houve de aumento de 395% em relação ao primeiro valor. Esses aumentos elevados (>100%) no GS também são mostrados na literatura (Fernandes *et al.*, 2008; Maran *et al.*, 2013). Portanto, aumentar a concentração de sacarose e a temperatura no processo de desidratação significou aumentar o GS e, desta forma, reduziu a taxa de perda de água em função a resistência adicional oferecida por esse aumento.

As Figuras 5.6(a) e 5.6(b) mostram a influência da concentração de sacarose e do tempo de processo no GS. A solução osmótica utilizada em concentrações mais elevadas causou um aumento no ganho de sólidos nas amostras de cupuaçu osmoticamente desidratado. Quanto maior for o tempo de imersão, maior ganho e menor a taxa de GS, por exemplo, comparando a Tabela 5.1 com as Figuras 5.6(a) e 5.6(b), pode-se nota que ao aumentar o tempo de imersão de 169 min para 430 min, mantendo a temperatura em 34°C e a concentração em 38% de sacarose, o GS teve um aumento de 28% e sua taxa uma queda de 55%. Comportamento semelhante também foi observado por Madamba e Lopez(2002), Mastrantonio *et al.* (2005).

Com base nos resultados aqui obtidos pode-se recomendar algumas condições de processo, uma vez que para os processos industriais a análise da condição pontual é que determinará se uma condição será usada ou não, visando a otimização do processamento. Por exemplo: se o objetivo for a obtenção de níveis elevados de perda de água, a desidratação osmótica do cupuaçu deve ser conduzida nas temperaturas e tempos de processamento otimizados, que são de 48°C e 50% de sacarose. Porém, neste ponto máximo, o ganho de sólidos também é máximo. Toupin e Marcotte(1989) mostraram que, dependendo das condições de operação, à medida que se aumentou a concentração de sólidos no interior da célula, maior foi a perda de água. Por outro lado, quando se deseja minimizar o ganho de sólidos, o binômio tempo temperatura a ser usado, para a O.D. de cupuaçu, é 62°C e 169 min, para uma concentração de 38%. Nesse caso, porém o tempo de processamento será muito longo para atingir a quantidade máxima desejada de perda de água.

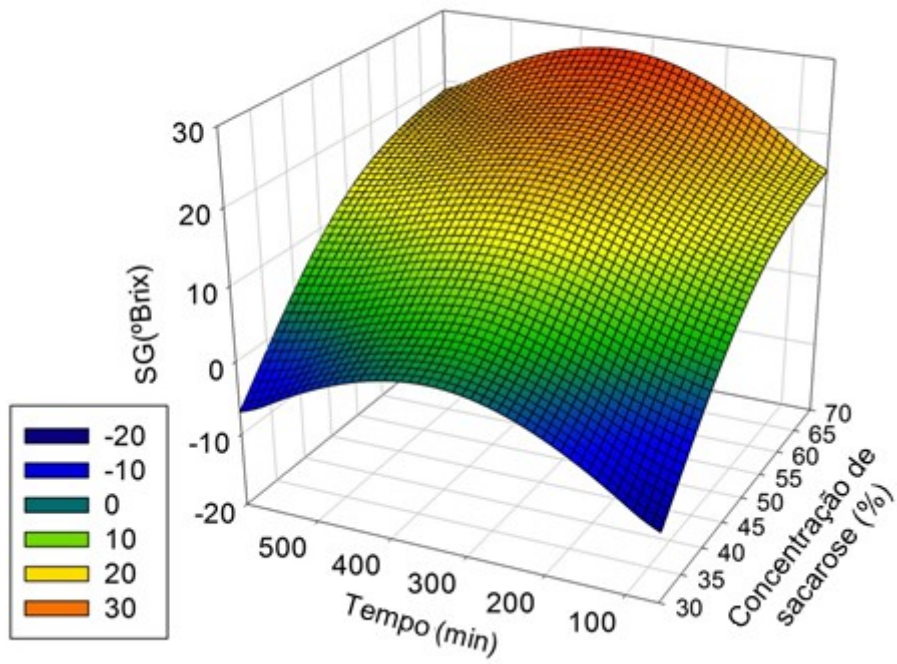


(a)

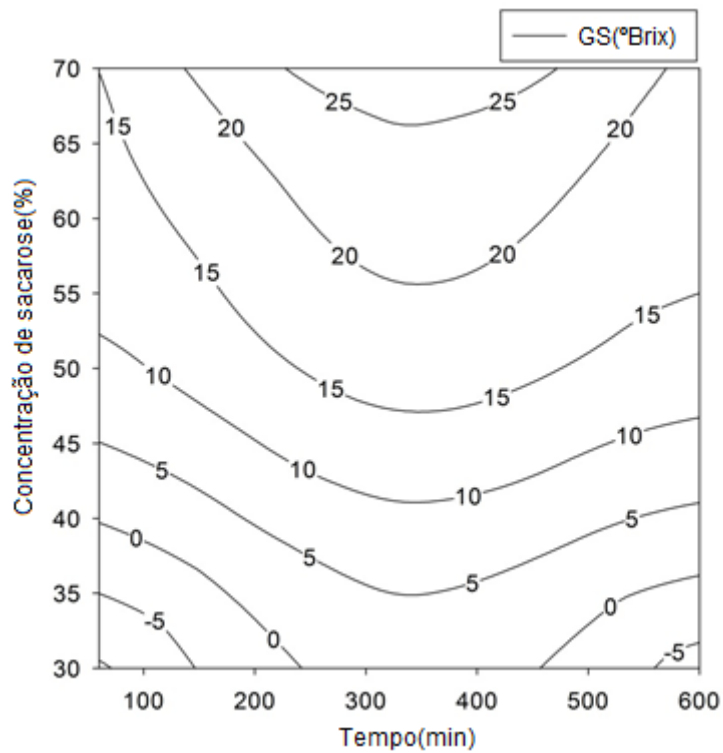


(b)

Figura 5.5 – Variação do GS em função da concentração e da temperatura para as amostras de cupuaçu: (a) superfície de resposta e (b) gráfico de contorno.



(a)



(b)

Figura 5.6 – Variação do GS em função da concentração e do tempo para as amostras de cupuaçu: (a) superfície de resposta e (b) gráfico de contorno.

5.2.2 – Jaca

Os resultados experimentais para os diferentes tratamentos da desidratação osmótica da jaca são apresentados na Tabela 5.2. Na Tabela 5.4, são mostrados os resultados da análise de variância (ANOVA) para cada uma das respostas com seus respectivos coeficientes, soma de quadrado, valor-p para cada coeficiente, resíduo e a falta de ajuste. Também são mostrados os valores dos coeficientes de correlação, do RMSE, do MBE e o valor calculado de t do teste de student.

Todas as variáveis independentes (temperatura, concentração de soluto e tempo) processo foram consideradas estatisticamente significativas para PA e GS em valor-p $<0,05$. Os efeitos lineares, quadráticos e algumas interações dos parâmetros em cada resposta foram considerados estatisticamente significativos (valor-p $<0,05$). Os efeitos considerados não significativos (valor-p $>0,05$) foram retirados do modelo sem prejudicar sua eficiência. Ainda assim, os coeficientes de determinação (R^2 e R^2 -ajustado) e coeficiente de variação (CV), foram calculados para avaliar a adequação do modelo. Um elevado coeficiente de determinação ($R^2 > 0,98$) mostra que os modelos foram adequadamente ajustados (Tabela 5.4). No entanto, um grande valor de R^2 nem sempre implica em um bom modelo de regressão. Adicionando uma variável no modelo o valor de R^2 sempre aumentará, em função do aumento da soma de quadrados do modelo. Assim, é preferível utilizar um R^2 -ajustado para avaliar a adequação dos modelos. Nesse estudo os valores do R^2 -ajustado foram superiores a 0,98.

Os valores calculados para o RMSE mostram que os modelos apresentam boa precisão na estimação dos valores para PA e GS, como valores menores que 2,00. Os valores do MBE foram positivos para PA e GS, mostrando que os modelos poderiam está superestimando os valores dessas variáveis. A superestimação ocorreu principalmente nos pontos onde a temperatura $\geq 50\%$. Entretanto, essa superestimação nos modelos não são significativas por serem inferiores a 2,00.

Os valores dos coeficientes de variação (CV), obtidos foram de 2,17% e 3,32 para o PA e GS, respectivamente, Esses valores indicam que houve uma boa precisão dos experimentos ao nível de 5% de significância.

Na Tabela 5.4 os efeitos lineares e quadráticos foram significativos ao nível de 5%, com exceção do efeito quadrático da temperatura, sendo que os efeitos não

significativos não são apresentados. Resultados estatísticos semelhantes a esses também foram encontrados na literatura. Eren e Kaymak-Ertekin(2007), mostraram que os efeitos lineares e quadráticos de processo para o tratamento osmótico de batata foram significativos ao nível de 5% para PA e GS. Maran *et al* (2013) na desidratação osmótica de mamão (*Carica papaya L.*) mostraram que nos modelos para PA e GS, somente com os efeitos lineares e quadráticos apresentaram graus de significância satisfatórios. Portanto, um modelo completo para algumas produtos não é necessariamente o ideal para a previsão de PA e GS, como foi o caso do tratamento osmótico da jaca.

Para visualizar os efeitos combinados das variáveis independentes em cada resposta, foram gerados os gráficos da superfície de resposta e os gráficos de contorno em função das variáveis duas a duas, enquanto a outra variável foi mantida constante no valor central.

A Figura 5.7, 5.8 e 5.9 mostra a variação do ganho de sólidos das amostras de jaca em função da temperatura, concentração e tempo.

Tabela 5.4 - Resultados da Análise de Variância da regressão, para o modelo polinomial ajustado aos dados de perda de água (PA) e ganho de sólidos (GS) das amostras de jaca submetidos a desidratação osmótica com sacarose em diferentes concentrações e temperaturas.

Fonte	Graus de Liberdade	(PA)			(GS)		
		Coefficiente	Valor-p	Soma de quadrado	Coefficiente	Valor-p	Soma de quadrado
modelo	8	15,31070	0,0085	1659,14	-18,29380	<0.0001	1460,53
x1	1	-0,27317	0,0023	56,88	-0,32676	0,0005	114,55
x2	1	1,14052	0,0101	1031,91	1,22145	<0.0001	776,02
x3	1	-0,02499	,0,0407	205,81	-0,02367	0.0008	116,02
x12	1	0,00590	0,0006	44,6	0,00890	<0.0001	223,63
x13	1	0,00033	0,0023	28,69	0,00016	0.0016	23,07
x23	1	0,00084	<0,0001	182,69	0,00088	<0.0001	56,69
x22	1	-0,011690	0,0075	103,88	-0,01513	<0.0001	149,62
x33	1	-2,575E-05	0,0807	4,68	-0,00002	0.0265	0,93
Falta de ajuste	6		0,0804	12,69		0,0604	0,968
Erro Puro	3			0,465			0,22
Resido	9			13,15			1,18
Total	17						
R²				0,9997			0,9998
Ajust-R²				0,985			0,9984
Predict-R²				0,993			0,9987
RMSE				1,33			0,377

MBE	1,70	1,52
T-student	5,16	1,04
CV	2,17	3,32

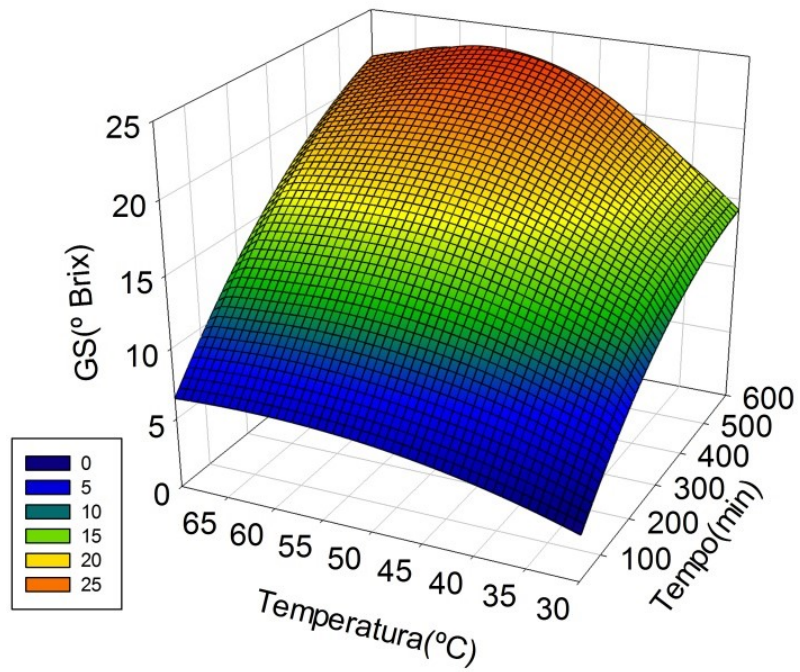
A p-value < 0.05 é significativa a $\alpha = 0.05$.

A falta de ajuste não é significativa a p-value = 0.05.

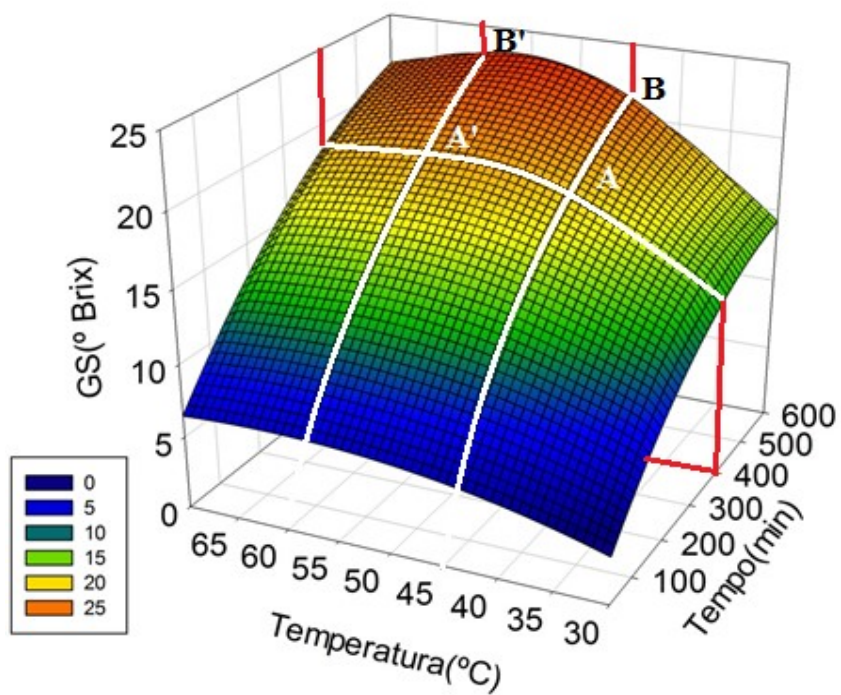
A Figura 5.7(a) e mostra o ganho de sólidos variando com a temperatura e com o tempo. Pode-se observar que a variação do GS com a temperatura para tempos inferiores a 200 minutos é inferior 15°Brix, fig 5.7(b). Nessa faixa de tempo e temperatura, não é possível observar o máximo do ganho de sólidos. Também é possível observar que abaixo de 150 min, para qualquer concentração, o ganho de sólidos aumenta linearmente com tempo. Conforme relatado por Lenart (1996) e Mercali *et al*(2011) as maiores taxas ocorrem dentro das duas primeiras horas. A partir desse tempo as taxas começam a cair. De fato, à medida que o tempo aumento é perceptível a formação de uma curva. Nesse caso, o coeficiente angular (α) tende a diminuir com tempo, ou seja, a taxa de ganho de sólidos diminui com tempo. Os ponto 1, 2 e 3 na Figura 5.8(b), mostram essa diminuição. Esse mesmo comportamento será observado também para as demais linhas de temperatura.

Quando se analisa o ganho de sólidos para tempos superiores a 400 min é possível observar a formação de um cume como mostrado na Figura 5.7(a) e 5.7(b). Esse cume é mostrado na Figura 5.8(a) como sendo a formação do ponto de ótimo. Comparando as curvas A'-A e B'-B na Figura 5.7(b) e os segmentos de Reta AB na Figura 5.8(a), pode-se afirma que a região do ganho ótimo de sólidos está numa de temperatura entre 45-60°C e no tempo superior a 400 min, ou 6 horas e 40 min. Além disso, as Figuras mostras que quando maior o tempo de processo, maior será o ganho de sólidos. No entanto, como a formação de uma curva começa a surgir a partir de 150 min, a taxa (a partir desse tempo) começa diminuir e nesse caso, o embora o ganho de sólidos aumente em tempos elevados (a partir de 600 minutos), suas taxas não são significativas ao nível de 95% de confiança.

Em curtos tempos de tratamento (30-60 minutos), as variações de ganho de sólidos são pequenas, em torno de 5° Brix, conforme se pode observar na Figura 5.8(a) e 5.8(b).

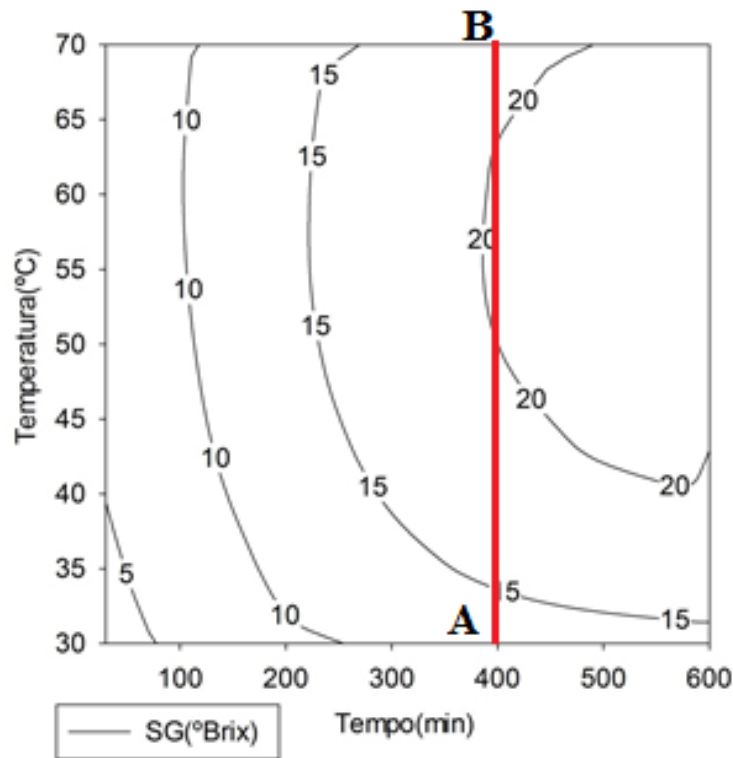


(a)

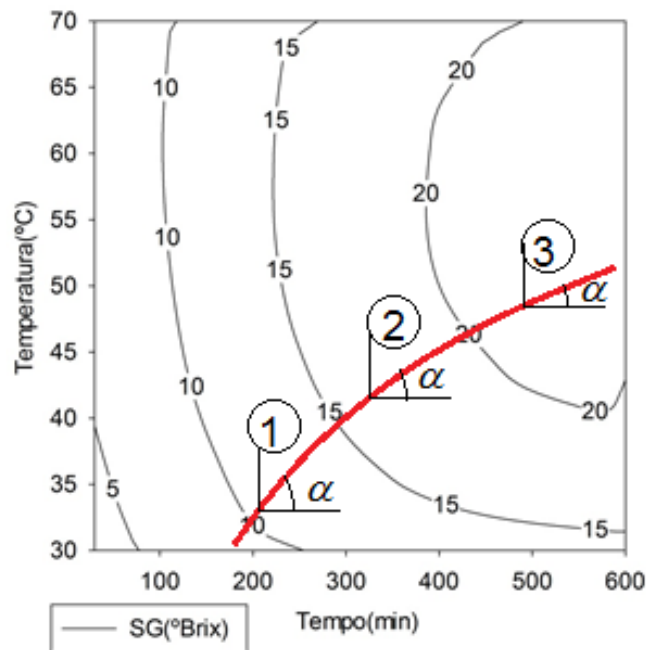


(b)

Figura 5.7 – Influencia da Temperatura e do Tempo no GS para as amostras de jaca: (a) superfície de resposta e (b) Cume localizado na região A'-A e B'-B.



(a)



(b)

Figura 5.8 – Influencia da Temperatura e do Tempo no GS para as amostras de jaca: (a) gráfico de contorno isolando o cume pelo seguimento de reta A-B e (b) Diminuição do coeficiente angular α nos pontos 1, 2 e 3 nas curvas de contorno.

Comportamento semelhante também foi relatado por outros autores (Castro-Giráldez *et al*, 2011; Andrade *et al*, 2007; Eren e Kaymak-Ertekin, 2007; Fernandes *et al*, 2008; Jallae, 2011; Ruiz-Lopez *et al*, 2011; Porciuncula *et al*, 2013). Mercali *et al.*(2011), que na desidratação osmótica da maçã observaram que o ganho de sólidos nos primeiros 30 minutos, diferente da perda de água, é pequeno e só atinge a sua taxa máxima de ganho após a primeira hora. Isso só devido ao efeito cinérgico entre a PA e GS. A pressão osmótica oriunda da diferença de potencial químico, gera uma maior perda de água nas primeiras horas, portanto para se adaptar as condições de equilíbrio químico o GS deverá só apresentar aumento após uma elevada PA. Por isso o GS nas primeiras horas é tão pequeno.

A Figura 5.9, 5.10(a) e 5.10(b), mostram o comportamento do ganho de sólidos com a concentração e com a temperatura.

Na Figura 5.9 é possível observar curvas até concentrações abaixo de 65% de sacarose com a variação de temperatura. No entanto, Na concentração de 70% o ganho de sólido aumenta linearmente com a temperatura. Ruiz-Lopez *et al* (2011), relataram que o aumento da temperatura e da concentração do meio osmótico podem melhorar o ganho de sólidos em amostras de fruta. Essa melhora é mais perceptível em temperaturas elevadas. Isso ocorre por que temperaturas elevadas diminui não somente a viscosidade, como também aumenta a difusividade das partículas na parede celular até alcançar o espaço intracelular (Seguí *et al*, 2012; Toupin e Marcotte, 1989).

Assim, conforme observado na Figura 5.10(a) e 5.10(b) a região do ótimo, para o GS, está localizada em concentração e temperatura superior a 55% de concentração e 55°C para o tempo mantido constante em 330 min. No entanto, temperaturas acima de 55°C podem iniciar o processo de cozimento das amostras de frutas. Conseqüentemente, a plasmalema se romperia, facilitando a entrada de soluto nas amostras. Desta forma, as mudanças sensoriais serão perceptíveis, como a alteração nas texturas das amostras, segundo Mavroudis *et al*(2012).

Na temperatura de 40-55°C e na concentração em torno 43-58%, mostrado na Figura 5.10(b) a inclinação da reta ($2-\alpha$) é maior do que no ponto anterior ($1-\alpha$). Isso mostra que a taxa nessa região é maior e, portanto, o ganho de sólidos será acelerado até a região ótimo.

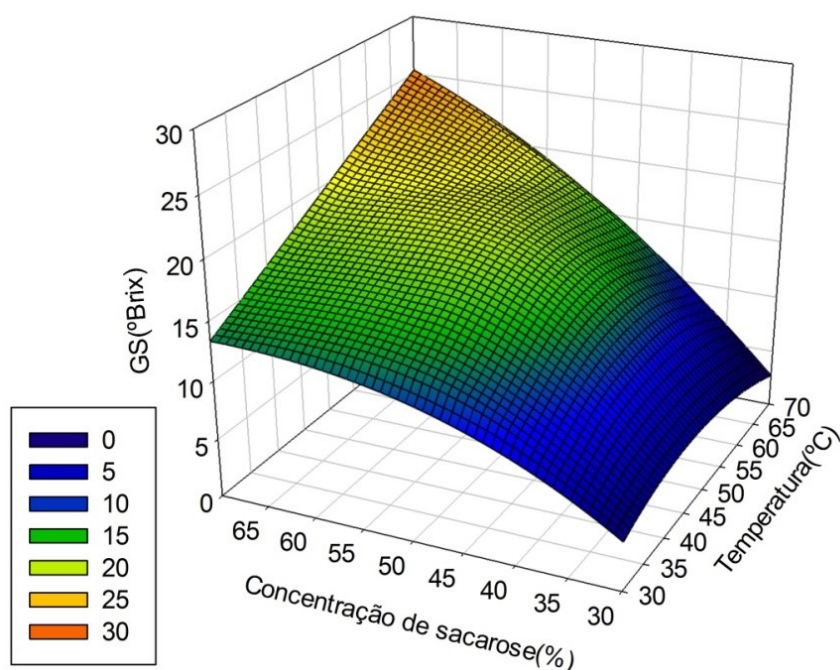
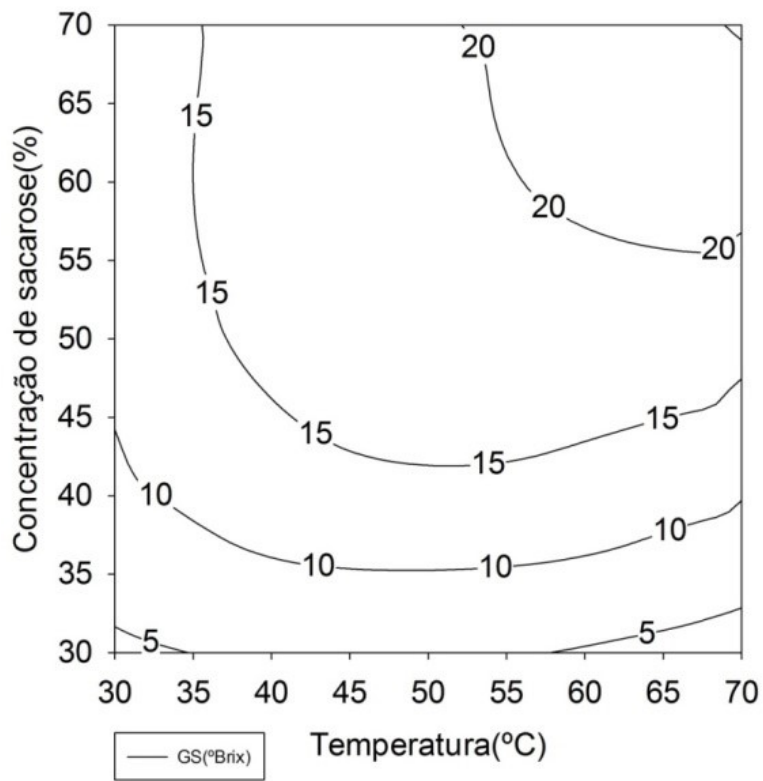


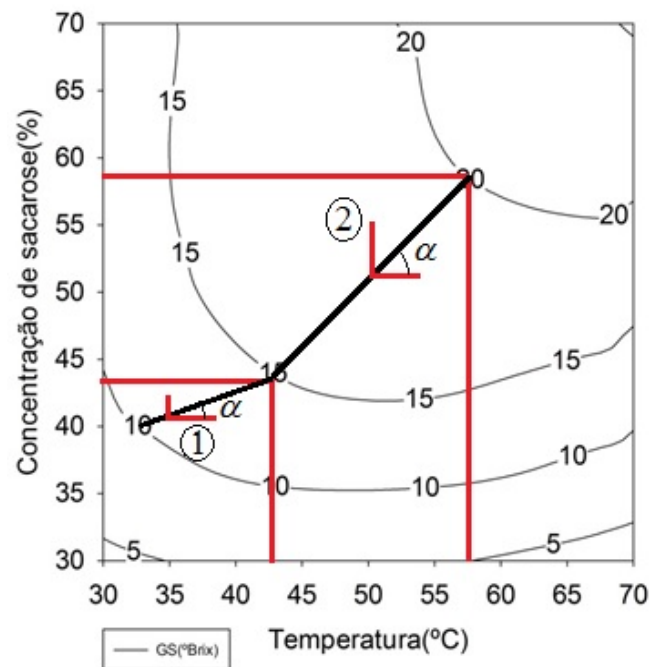
Figura 5.9 – Influência da cocentração e da temperatura na superfície de resposta do ganho de sólidos para as amostras de Jaca.

As Figuras 5.11, 5.12(a) e 5.12(b) mostram o comportamento do ganho de sólidos com a concentração de sacarose e o tempo. A análise da Figura 5.11 mostra que o tempo e a concentração, há um aumento do ganho de sólidos e na Figura 5.12(a) é possível perceber que o ponto de ótimo parece que ainda não foi alcançado.

Porém uma análise mais profunda do fenômeno, mostra que existem regiões onde a taxa do ganho de sólido é maior. Por exemplo, ao se analisar a Figura 5.12(b) pode se observar que entre 200 e 400 min a taxa de ganho de sólidos é maior do que entre 60 e 200 min. No entanto, entre 400 e 500 min a uma concentração de 53-63%, o ganho de sólido é muito mais significativo do que os anteriores, ou seja a partir de 400 min (6 hora e 40 min) o GS sofre um aumento significativo e esse comportamento é observado para todas as concentrações.



(a)



(b)

Figura 5.10 – Gráfico de contorno: (a) Influência da temperatura e da concentração no GS das amostras de jaca e (b) inclinação da reta nas regiões 1 e 2

Portanto, se o objetivo é um menor ganho de sólidos, essa será uma região que deve ser evitada no processo de desidratação osmótica, cujo o objetivo é uma maior perda de água e menor ganho de sólidos. Segundo Atares *et al*(2011) ao avaliar a desidratação osmótica da banana observaram que o tempo de tratamento que permitiu um menor ganho de sólidos foi de até 360 min. Lombard *et al*(2008), na desidratação osmótica do abacaxi, observaram que o tempo ótimo foi de 240 min. Singh *et al*(2010), ao estudar as condições de tratamento para D.O. de cenoura encontrou um tempo de 240 min. Portanto a análise da superfície de contorno mostra que uma faixa de até 240 min nas condições ótimas de D.O., é a ideal para desidratação osmótica com baixo ganho de sólidos.

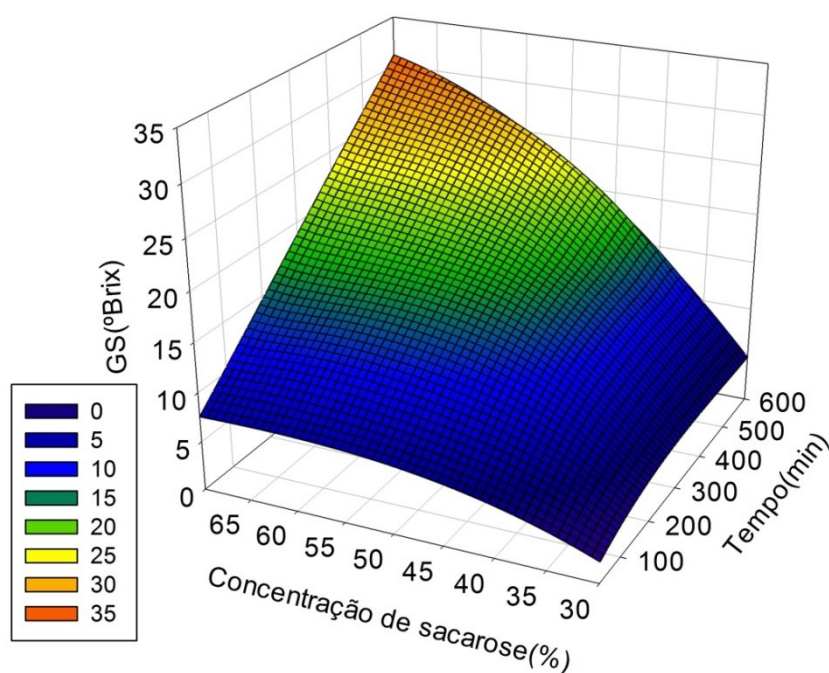
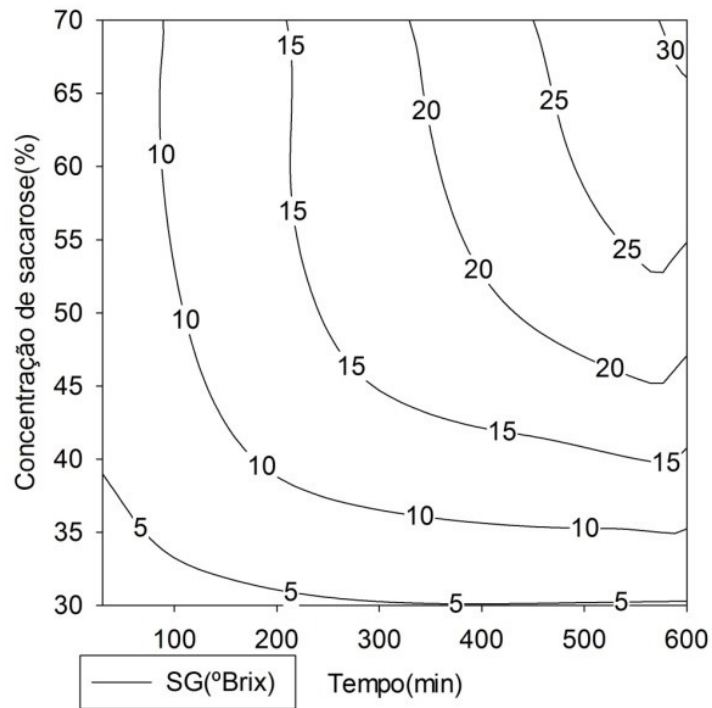
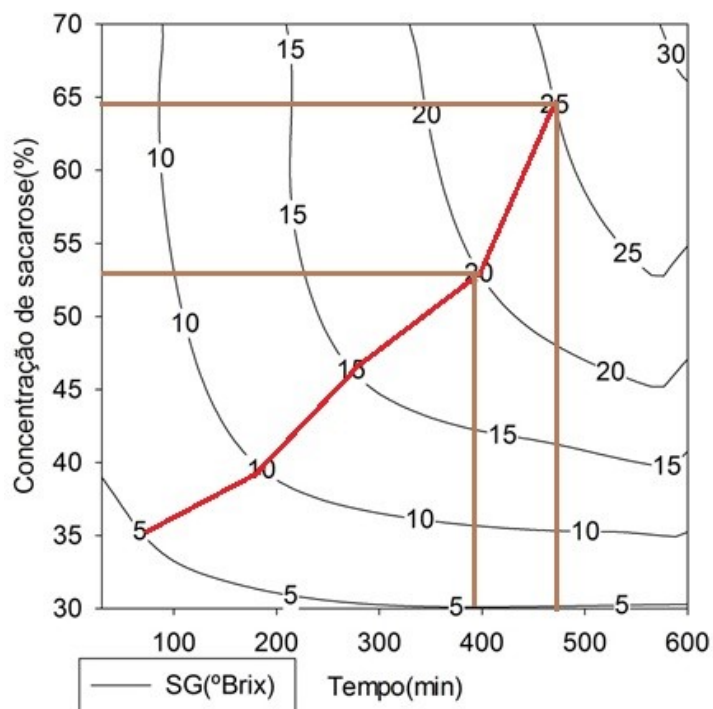


Figura 5.11 – Influência da concentração e do tempo na superfície de resposta do ganho de sólidos para as amostras de Jaca.



(a)



(b)

Figura 5.12 – Gráfico de contorno: (a) Influência da concentração e do tempo no GS das amostras de jaca e (b) Identificação da região de maior taxa de GS.

As Figuras 5.13 a 5.16 mostram o comportamento da PA em relação à temperatura, concentração e tempo.

Nas Figuras 5.13(a) e 5.13(b), a superfície de resposta da PA varia em relação ao tempo e temperatura. Para baixas temperaturas, a taxa da perda de água é quase constante, fazendo a curva apresentar um comportamento quase linear. No entanto, acima da temperatura média (50°C) a linearidade, observada a baixas temperaturas, ocorrerá até o tempo de aproximadamente 150 min. Esse comportamento é esperado, pois segundo Lenart *et al.* (1982) nos tempos iniciais a PA é elevada. Para temperatura acima de 50°C a PA tende a inclinação da curva tende a zero, o que indica que as taxas começam a diminuir e nesse caso a PA tende a uma região ótima, Fig 5.13(b).

Quando se observa as curvas com variação da temperatura, em tempos constantes, é possível observar que para tempos inferiores a 150 minutos e variação de temperatura entre 30-70°C a taxa a PA é constante (ou a inclinação da curva), mostrando que, nesse caso a PA é linear. Para tempos maiores, acima 330 min, a PA tende a uma região de ótimo, mostrando que há uma redução da taxa tendendo também a zero.

O gráfico de contorno Figura 5.13(b) também mostra que é possível obter a mesma perda de água com variações entre tempo e temperatura. Por exemplo, para um tempo de 200 min a uma temperatura de 40°C é possível obter uma PA de 46%. Para obter esse mesma PA em 100 min (metade do tempo dessa análise), a temperatura deverá ser aumentada para, aproximadamente, 50°C, ou seja, nessas condições reduzir o tempo de tratamento em 50% significa aumentar a temperatura em 25%.

A Figura 5.13(b) também mostra que a região ótima de PA só é alcançada em tempos superiores a 300 min. Para o tempo de 300 min a região ótima de PA só é atingida em temperatura superior a 65°C. Nessa temperatura as amostras podem ter iniciado o processo de cozimento. Assim, para manter a perda de água nos limites da região ótima é necessário reduzir a temperatura e aumentar o tempo de processamento, por exemplo 50°C e 500 min. Para essa análise a temperatura foi reduzida em 30% mas o tempo foi aumentado em 67%, em relação à condição anterior (65°C e 300 min). Desta forma, a utilização de determinados valores de tempo e temperatura, para Figura 5.6(b), numa planta industrial, dependerá da análise dos custos envolvidos.

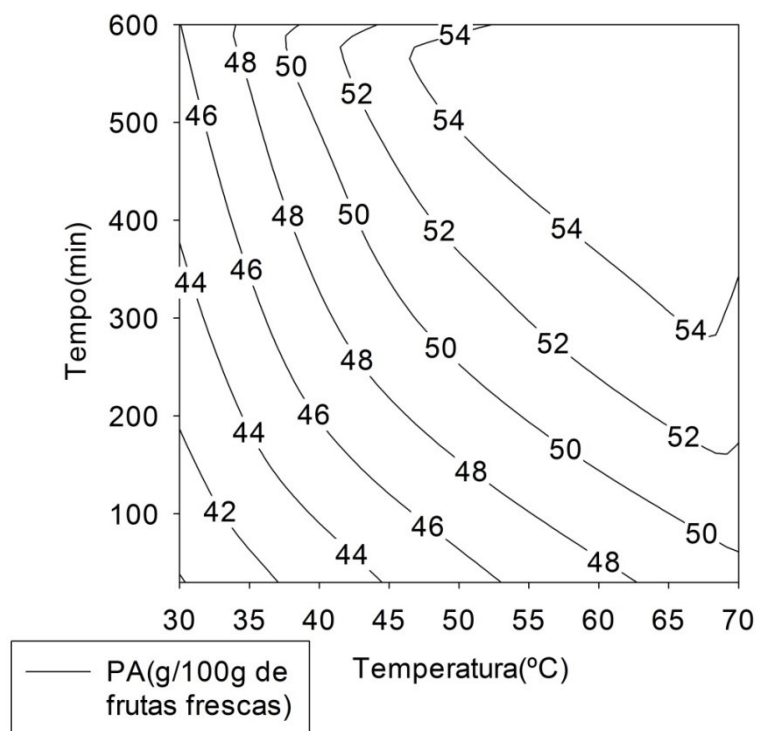
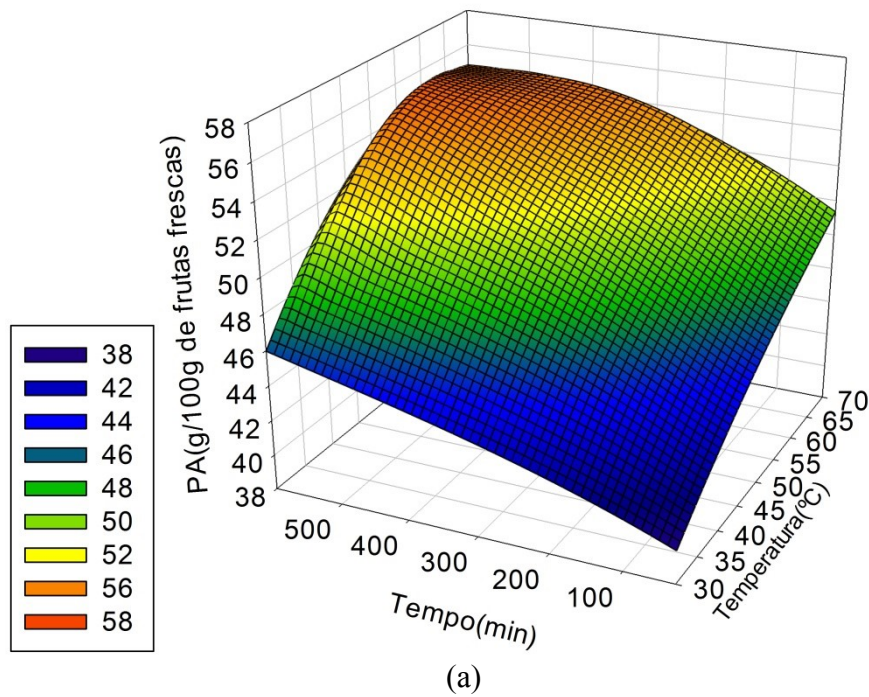


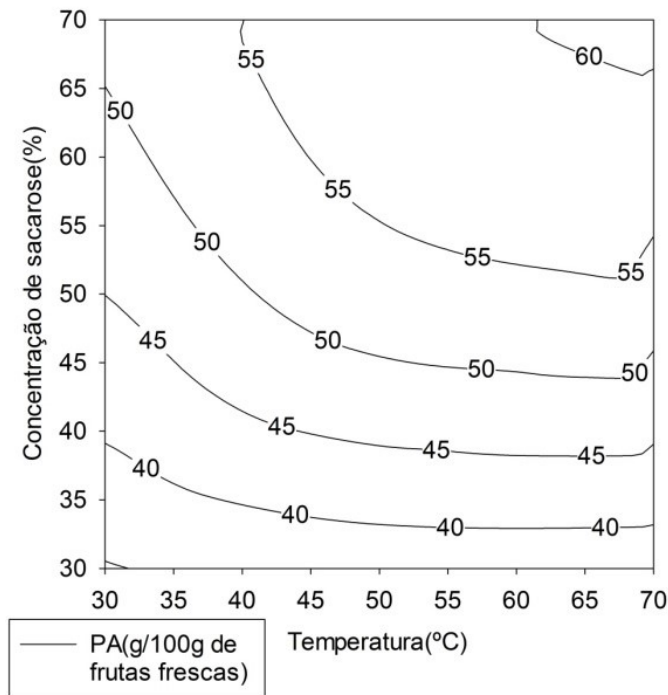
Figura 5.13 – Influencia da temperatura e do tempo na PA das amostras de jaca: (a) superfície de resposta e (b) gráfico de contorno.

As Figuras 5.14(a), 5.14(b), 5.15(a) e 5.15(b) mostram a influência da temperatura e da concentração na PA das amostras de jaca. Nas Figuras 5.14(a) e 5.14(b) é possível observar que para concentrações até 50% e para temperaturas inferiores à aproximadamente 52°C as taxas, ou a inclinação, apresentam variações. Já para temperaturas superior à mesma concentração, ou seja 50%, a inclinação tende a zero. No entanto, quando se deseja aumentar a PA de, por exemplo, 45% para 50%, a temperatura variará entre, aproximadamente, 43-46°C e concentração entre aproximadamente 40-46%, como pode ser observado nas Figuras 5.14(b) e 5.15(b), na região R1. Neste caso, para cada 1°C de aumento de temperatura será necessário aumentar 2% de concentração de sacarose.

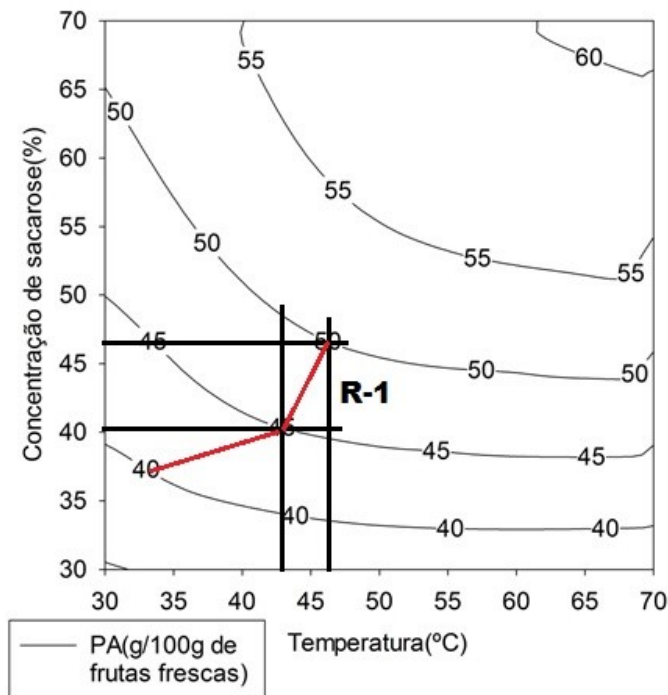
Por outro lado se for desejável manter a temperatura em aproximadamente 43°C e ainda alcançar 50% de PA, nesse caso a temperatura será de aproximadamente 50°C, ou seja, uma variação de 10°C. Também, se o interesse do processo for, por exemplo manter a concentração em 40%, pode-se observar que uma perda de água de 50% não seria alcançada. Portanto, ao se manter a temperatura constante e com a variação da concentração é possível alcançar PAs elevadas. Porém se for mantida a concentração constante, ainda que se varie a temperatura, não será possível obter elevadas PAs. Neste caso PAs elevadas só seria possível se a concentração for elevada. Assim, a concentração terá maior influência na PA do que a temperatura, nas amostras de jaca.

As Figuras 5.16(a), 5.16(b), 5.17(a) e 5.17(b) mostram o comportamento da PA em função do tempo e da concentração de sacarose. É possível notar a formação de uma região ótima com concentrações de sacarose e tempos elevados. Tecnicamente, essa condição é desfavorável, pois, além de o tratamento ser realizado acima de 7 horas, para conseguir uma boa solubilidade do açúcar seria necessário temperaturas elevadas e consequentemente uma gasto extra de energia.

No entanto, quando se utiliza concentrações abaixo do valor médio é possível conseguir a mesma PA, conforme fig 5.17(b), em tempo de tratamento diferentes. Por exemplo, na concentração de 45% de sacarose no tempo de 400 min a perda de água é de 50%, mas se aumentar esse tempo para, aproximadamente, 580 min a PA continua com o mesmo valor. Dentro dessa análise, a prática tecnológica é usar um intervalo de tempo menor, mas é necessário ainda que se fizesse a análise da temperatura para essas condições. Baseado ainda na Figura 5.17(b), pode-se afirmar que altas PA(>55%) só será possível em concentrações elevadas de sacarose.

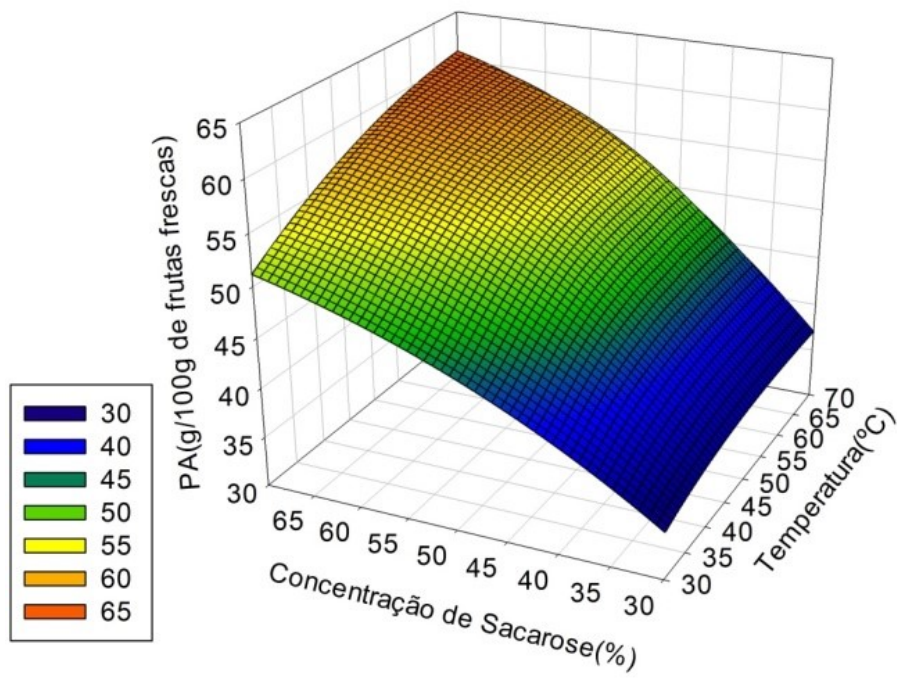


(a)

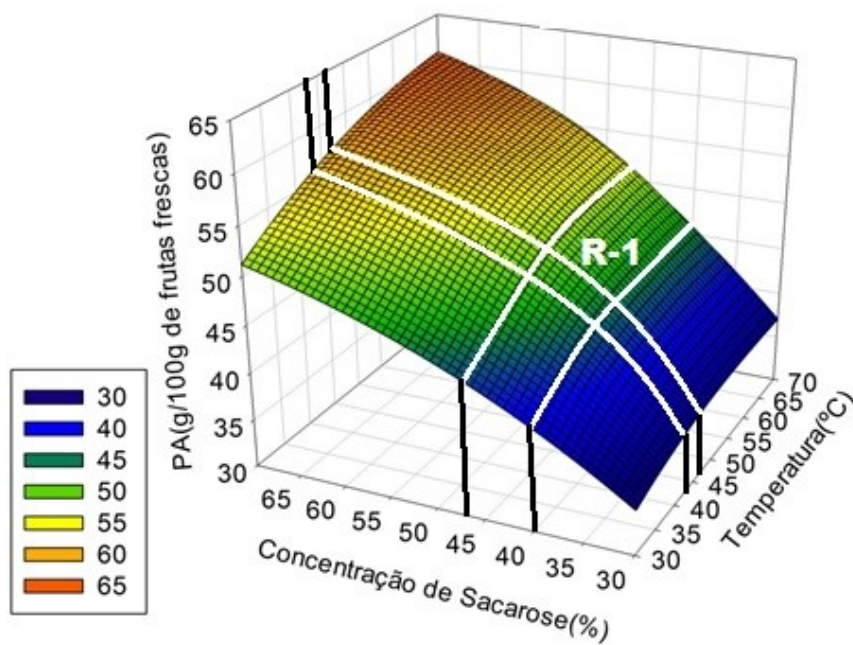


(b)

Figura 5.14 – Gráfico de contorno: (a) Influência da concentração e da temperatura na PA das amostras de jaca e (b) Identificação das condições de mudança de PA

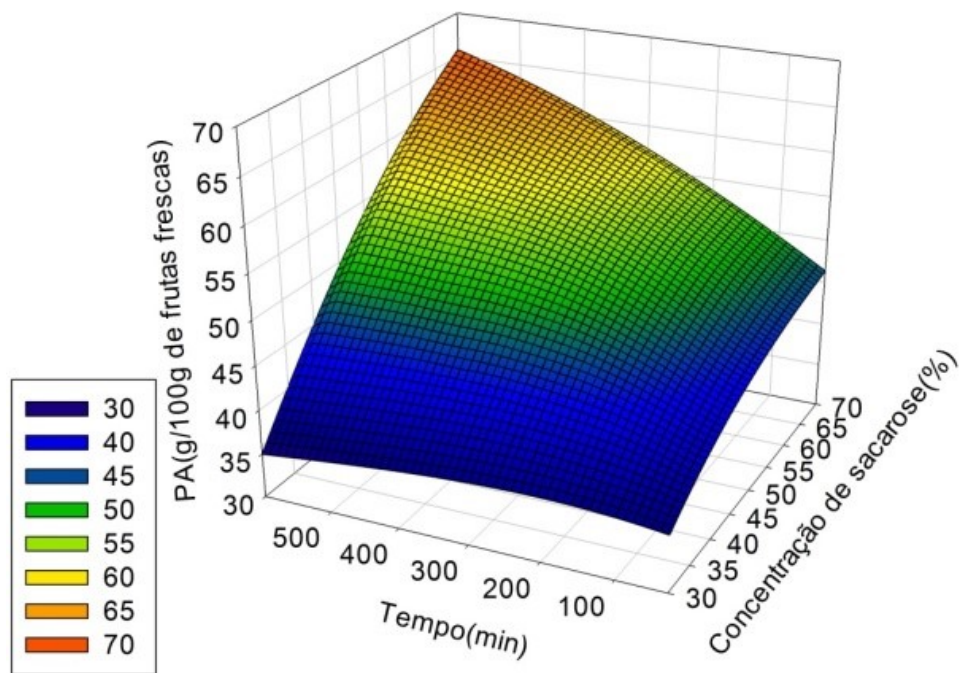


(a)

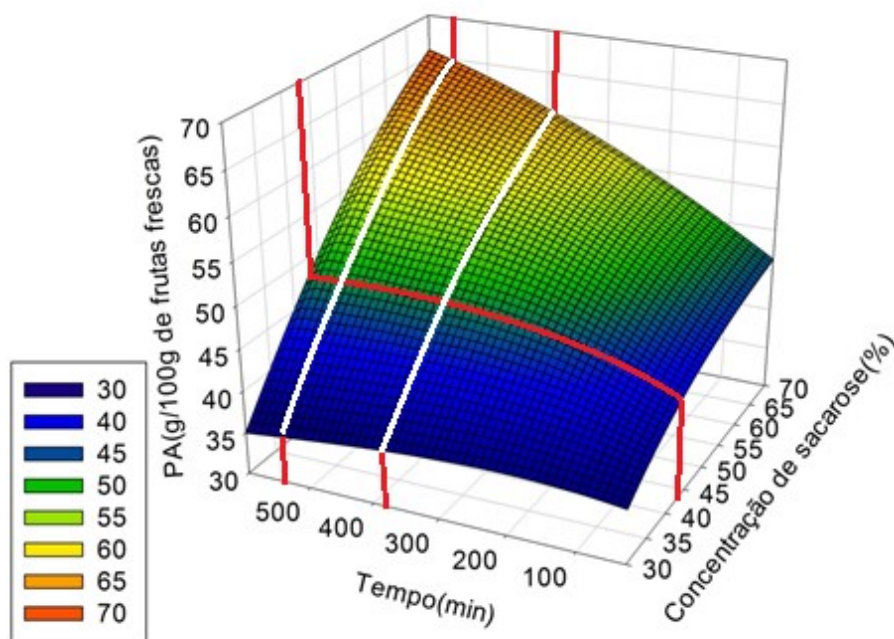


(b)

Figura 5.15 – Superfície de resposta: (a) Influência da concentração e da temperatura na PA das amostras de jaca e (b) Identificação das condições de mudança de PA

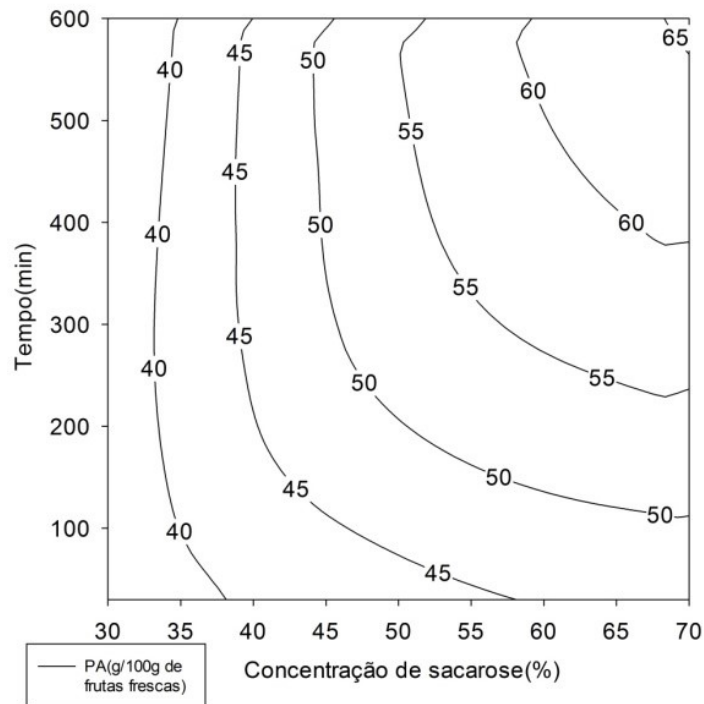


(a)

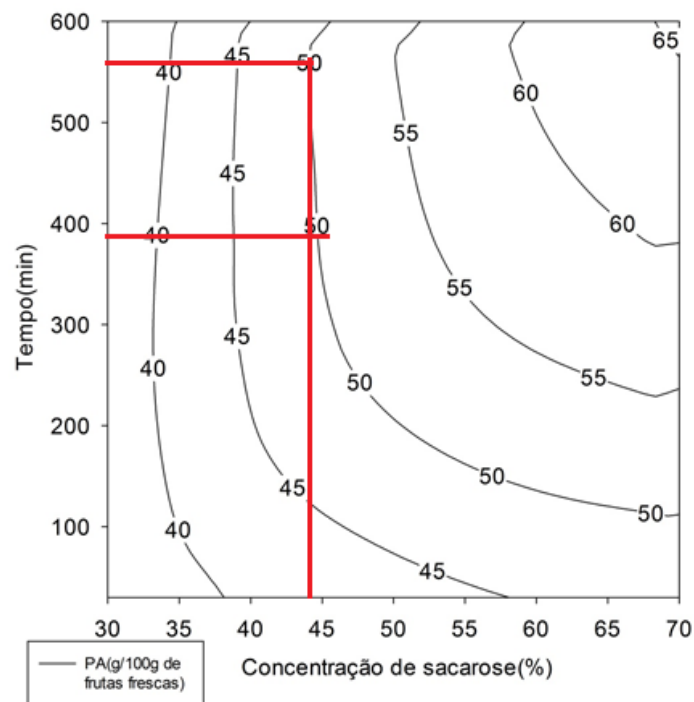


(b)

Figura 5.16 – Superfície de resposta: (a) Influência da concentração e do tempo na PA das amostras de jaca e (b) Condições de tratamento à concentração constante



(a)



(b)

Figura 5.17 – Gráfico de contorno: (a) Influência da concentração e do tempo na PA das amostras de jaca e (b) Condições de tratamento à concentração constante.

5.3. Otimização

5.3.1 – Análise canônica dos autovalores e autovetores

Na Tabela 5.5 são mostrados os autovalores de cada modelo e os autovetores associados a cada uma das variáveis independentes nas amostras de cupuaçu e jaca. Pode ser observado que os maiores autovalores, estão associados com o tempo e a temperatura, tanto para PA, quanto para GS, nas amostras de cupuaçu. Para as amostras de jaca os maiores autovalores, estão associados com a concentração, tempo tanto para PA, quanto para GS. Isso indica que essas variáveis influenciaram de forma significativa nas superfícies de resposta de cada amostra.

Tabela 5.5. Autovalores associados aos modelos de regressão para PA, GS com seus respectivos autovetores associados à temperatura, concentração e tempo.

Amostra	Variáveis	Autovalores	Autovetores		
			Temperatura	Concentração	Tempo
Cupuaçu	PA	14,305	0,0016	0,9868	0,1618
		16,982	0,9417	0,0529	0,3322
		22,788	0,3364	0,1529	0,9292
	GS	3,385	0,1072	0,9448	0,3097
		7,072	0,7469	0,1291	0,6523
		11,535	0,6562	0,3013	0,6918
Jaca	PA	2,018	0,855	0,325	0,404
		2,256	0,507	0,361	0,782
		5,835	0,108	0,874	0,474
	GS	1,949	0,872	0,32	0,371
		3,377	0,487	0,482	0,728
		7,609	0,054	0,816	0,576

Elevados autovalores, em módulo, associado a autovetores indicam que a superfície de resposta foi mais sensível às variáveis que apresentaram maiores autovetores. Para as amostras de cupuaçu o maior autovalor da superfície de resposta para PA foi 22,79 e as variáveis que mais influenciaram essa superfície foram o tempo de processamento (0,93), seguida pela temperatura e pela concentração. Finalmente, para o GS, o maior autovalor associado à superfície de resposta foi de 11,53 e os maiores autovetores associados a esse autovalor foram o do tempo (0.69) seguido pela temperatura e pela concentração.

Para as amostras de jaca o maior autovalor para PA foi de 5,83, sendo que a variáveis que mais influenciou na superfície de resposta foi a concentração de sacarose (0,87), seguida pelo tempo (0,47) e pela temperatura (0,11). Para o GS o maior autovalor está associado também à concentração com um autovetor de 0,816 seguida pelo tempo (0,58) e pela temperatura (0,05).

Contudo, no processo de desidratação osmótica o objetivo do processo é uma perda elevada de água e um baixo ganho de sólidos, de forma a manter a relação PA e GS em torno de 10 para 1. Para esse objetivo, deve-se avaliar o maior autovetor do menor autovalor. Assim, para o GS do cupuaçu, o menor autovalor é 3,385 e a variável que mais contribuirá para que esse autovetor seja pequeno e a concentração(0,9448), seguida pelo tempo(0,3097) e pela temperatura(0,1072). Para as amostras de jaca o menor autovalor é 1,949 e a variável que mais contribuiu para que esse autovalor seja pequeno e a temperatura (0,872) seguida pelo tempo (0,371) e pela concentração (0,32).

Existe, portanto uma diferença sobre as condições do tratamento osmótico nas duas amostras de frutas, o que já era esperado, por se tratar de frutas, cujo estágio de maturação ocorre de maneiras diferentes (frutas climatérica e não climatérica) e por se desconhecer o nível de maturação das frutas. Nas pesquisas com D.O. o uso dos autovalores e autovetores para análise das variáveis ainda é escassa, sendo, porém muito utilizada na pesquisa da ciência mecânica (Li *et al.*,2012; Kim e Cho, 2009; Kabzinski, 1990; Gao *et al.*, 2013; Ayres *et al.*, 2013; Sumina *et al.*, 2011).

Portanto, a variável mais importante na otimização do processo de desidratação osmótica das amostras do cupuaçu foi o tempo de processamento para PA e a concentração de sacarose para GS. Para as amostras de jaca, a variável que mais influenciou o tratamento osmótico na PA foi a concentração de sacarose e para o GS a temperatura.

5.3.2 – Utilização do método da função objetivo (FO)

Embora a análise canônica permita avaliar as variáveis que mais influenciam no processo de D.O. está não permite definir quais os valores deverão ser usados no processo. Também embora a metodologia da superfície de resposta permita avaliar qual o comportamento das variáveis independentes para, por exemplo, uma maior perda de água e um menor ganho de sólidos, não torna possível uma avaliação mais objetiva,

pois, em si tratando de três ou mais variáveis independentes, os gráficos são construídos com as variáveis independentes duas a duas, enquanto que as demais é mantida em algum ponto fixo.

Portanto, é necessário um método que permita, não somente avaliar todos as variáveis de uma única vez, mas também determinar quais as condições podem ser utilizadas para maximizar ou minimizar determinada resposta ou respostas. Em se tratando da desidratação osmótica, se as curvas da PA e do GS fossem concorrentes o ponto ótimo para a DO seria o ponto onde as duas se cruzassem. No entanto, essas curvas são concorrentes, ou seja, elas sempre aumentam. Portanto, a aplicação da FO foi método mais satisfatório encontrado para obter as condições ótimas de tratamento para as amostras de cupuaçu e de jaca.

5.3.2.1 Pacote computacional desenvolvido

Para aplicação da FO foi desenvolvido um software em Visual Basic do Visual Studio Express 2012, plataforma Windows 8. Foram implementadas as equações 2.2, 2.9, 2.10 e 2.11. O pacote computacional permite ainda não somente aumentar ou diminuir o tempo de processamento, mas também, definir o tipo de processo: elevado GS, baixo GS, elevada PA, baixa PA, conforme a Figura 5.18.

O software é composto por uma tela de abertura, chamada splash e uma tela para selecionar o tipo de otimização usando a função FO. O usuário precisa definir o objetivo, que neste caso trata-se da maximização ou minimização da sacarose ou água.

Na caixa de parâmetros do modelo ajustado, o usuário deverá informar as faixas utilizadas para cada variável independente, X1, X2 e X3. O valor “r” referente ao processo de aceleração de desaceleração do processo e é dado pelo sistema para cada resposta.

Na caixa “Modelo – Resposta”, o usuário poderá informar o valor máximo a ser atingido ou o valor mínimo. Caso ele não informe, o sistema considerará nessa caixa o valor máximo de 1 e mínimo de 0. Também nessa caixa o usuário deverá informar os valores dos parâmetros que foram ajustados no modelo. Se algum parâmetro não existe o usuário deverá colocar zero.

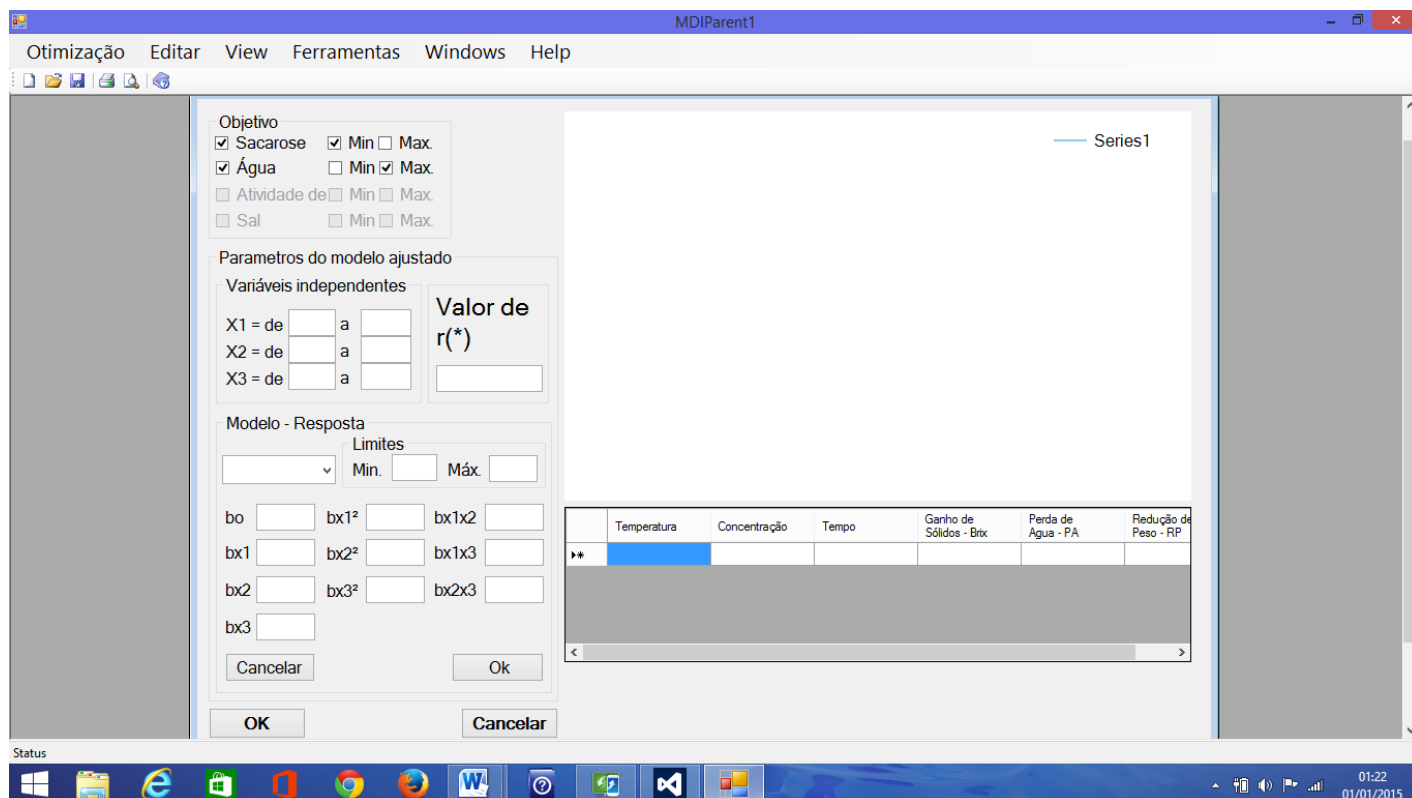


Figura 5.18 – Tela de otimização de variáveis independentes do software.

5.3.2.2. Otimização da PA e GS nas amostras

Pela aplicação da FO, através do aplicativo desenvolvido, duas soluções ótimas foram obtidas para as amostras de cupuaçu. A primeira com temperatura de 35°C, tempo de 240 min de processamento e 50% de concentração de sacarose. A segunda solução ótima com temperatura de 45°C, 180 min de processamento e concentração de sacarose de 50%. Esses resultados indicam que o tempo de processamento diminui com o aumento de temperatura, como mostrado na análise canônica das variáveis. Os valores obtidos para elevada PA e baixo GS para primeira solução ótima foram melhores que o da segunda, segundo os valores de “d” da função de preferência. Nesse caso, os valores obtidos para a PA, o GS foi de 59,17%, 9,5° Brix respectivamente

Para as amostras de jaca, duas soluções ótimas também foram obtidas. A primeira solução com uma temperatura de 32°C, com 36% de concentração de sacarose, um tempo de 110 min e o valor “d” da função de preferência, foi de 0,85. A segunda solução ótimo foi obtido com uma temperatura de 31°C, com 60% de concentração de sacarose, em um tempo de 70 min e com valor “d” da função de preferência igual a

0,95. Portanto, os valores ótimos dos fatores para a melhor PA e o menor GS foi a segunda solução, onde PA foi de 46,64%, GS 9,23° Brix.

Segundo Corzo e Gomez (2004) e Eren e Kaymak-Ertekin (2007) para que o processo de D.O seja eficiente a PA deve ser de 40-50% e GS <10%. Os valores obtidos tanto para as amostras de cupuaçu, como para as amostras de jaca estão dentro desses valores mostrando, portanto, que esses resultados são confiáveis.

5.4. Cinética de transferência de massa no ponto ótimo

As Tabelas de 5.6 e 5.7 apresentam os dados experimentais de PA e GS de amostras de jaca nas temperaturas de 31°C e 35°C para as concentrações de 55%, 60% 65% ao redor do ponto ótimo. As Tabelas 5.8 e 5.9 apresentam os dados experimentais de PA e GS de amostras de cupuaçu nas temperaturas de 30°C, 35°C e 40°C e nas concentrações de 45%, 50% 55% ao redor do ponto ótimo.

Para avaliar a cinética da transferência de massa foi utilizado o balanço de massa bidimensional em regime transiente e os dados das Tabelas 5.6-5.9. O modelo foi discretizado pelo método das diferenças finitas implícito utilizando o método implícito de direção alternada (ADI) na resolução. Para os ajustes do cupuaçu a condição inicial imposta ao sistema foi no tempo de 1800s, ou 30 minutos, conforme Figura 5.19(a-f). Para os ajustes da jaca a condição de tempo inicial foi de 0s, Figuras 5.20(a-f). Pode-se observar que ao adicionar a condição inicial de zero no sistema os pontos posteriores não apresentam uma curva bem definida, conforme as Figuras 5.20(a-f). Se o ponto zero for excluído do ajuste as Figuras terão os mesmos formatos apresentados nas Figuras 5.19(a-f).

A Figura 5.19(a-f), mostra a PA e o GS para as temperaturas de 30°C, 35°C e 40°C nas concentrações de 45%, 50% e 55%. Nessas Figuras pode se observar que tanto a taxa de perda de água quanto a taxa de ganho de sólidos (inclinação da curva de PA e do GS versus o tempo) aumentam com concentração à temperatura constante. O aumento da concentração de soluto na solução provoca um desequilíbrio químico na célula vegetal, aumentando a pressão osmótica. Assim haverá um aumento das taxas (tanto de ganhos de sólidos quanto de perda de água) até as primeiras duas horas de tratamento. Esses aumentos são apresentados de forma não linear e com taxas elevadas, tanto no GS quanto na PA, até aproximadamente 15000s, 4h e 10min. A

partir desse tempo o aumento continua até as duas primeiras horas, mas, conforme as Figuras 5.19(a-f), ocorre uma diminuição na inclinação das curvas, indicando uma redução nas taxas.

Tabela 5.6- Resultados experimentais para perda de água (PA), ganho de Sólidos (GS) para amostras de jaca em torno das condições otimizadas de tratamento

Tempo (min)	Conc (%)	PA(%)	Conc (%)	PA(%)	Conc (%)	PA(%)
Temperatura 30°C						
30	60	45,2±0,86	55	45,24±0,33	65	45,07±0,3
60	60	46,65±0,23	55	45,73±0,67	65	46,81±0,28
120	60	48,05±0,72	55	47,72±0,34	65	48,35±0,55
180	60	49,59±0,82	55	49,28±0,76	65	49,71±0,12
240	60	51,15±0,78	55	50,05±0,32	65	51,48±0,38
300	60	52,59±0,85	55	51,83±0,83	65	53,01±0,57
360	60	54,13±0,55	55	51,78±0,74	65	53,98±0,2
420	60	53,94±0,86	55	52,74±0,34	65	55,26±0,24
480	60	54,97±0,33	55	53±0,3	65	55,67±0,73
540	60	55,35±0,76	55	53,3±0,49	65	56,55±0,33
600	60	56,21±0,57	55	52,89±0,25	65	57,14±0,45
Temperatura 35°C						
30	60	46,13±0,28	55	45,1±0,21	65	45,13±0,21
60	60	46,92±0,46	55	46,32±0,4	65	46,55±0,41
120	60	49,3±0,62	55	48,85±0,6	65	48,79±1,1
180	60	50,8±0,78	55	49,41±0,5	65	50,21±0,44
240	60	50,81±0,75	55	50,45±0,48	65	52,28±0,69
300	60	53,59±0,98	55	51,7±0,31	65	53,8±0,41
360	60	53,59±0,7	55	53,53±0,28	65	55,10±0,90
420	60	55,42±0,75	55	53,54±0,72	65	55,98±0,76
480	60	55,88±3	55	53,62±0,32	65	56,84±0,33
540	60	56,19±0,28	55	53,91±0,44	65	57,64±0,49
600	60	57,2±0,74	55	54,49±0,54	65	58,04±0,58

Jallae, *et al.*, (2011), Martínez, *et al.*, (2007) e Castro-Giráldez, *et al.*, (2011) notaram que nas duas primeiras horas houve um ganho significativo de sólidos na desidratação osmótica da maçã. Pode ser notado ainda que as condições de equilíbrio não são completamente alcançadas antes do tempo de 18000s.

Tabela 5.7- Resultados experimentais para ganho de Sólidos (GS) para amostras de jaca em torno das condições otimizadas de tratamento

Tempo (min)	Conc (%)	GS(%)	Conc (%)	GS(%)	Conc (%)	GS(%)
Temperatura 31°C						
30	60	7,88±0,35	55	8,87±0,72	65	6,17±0,32
60	60	9,21±0,56	55	10,19±0,37	65	7,2±0,29
120	60	10,39±0,37	55	11,31±0,21	65	9,85±0,34
180	60	12,14±0,55	55	12,61±0,57	65	11,97±0,5
240	60	14,33±0,44	55	14,88±0,71	65	12,87±0,5
300	60	15,94±1,04	55	15,58±1,11	65	15,35±0,5
360	60	16,44±1,08	55	16,08±0,76	65	16,7±0,28
420	60	18,03±1,1	55	17,16±0,94	65	17,12±1,2
480	60	18,47±1,03	55	17,54±0,7	65	18,58±0,71
540	60	19,7±0,8	55	17,63±0,98	65	19,88±1,08
600	60	20,05±1,42	55	18,92±1,04	65	21,12±1,13
Temperatura 35°C						
30	60	9,03±0,33	55	9,63±0,43	65	7,37±0,29
60	60	10,28±0,08	55	11,21±0,13	65	8,59±0,16
120	60	11,57±0,71	55	12,03±0,31	65	9,97±0,31
180	60	13,48±0,54	55	13,57±0,75	65	12,12±0,83
240	60	14,87±0,59	55	14,44±0,76	65	13,85±0,63
300	60	16,72±0,84	55	16,4±0,6	65	16,2±0,77
360	60	17,57±0,28	55	16,91±0,77	65	16,67±0,63
420	60	19,15±0,68	55	17,92±1,07	65	19,49±0,81
480	60	20,75±1,02	55	19,85±0,93	65	20,27±1,19
540	60	20,04±0,85	55	18,44±0,68	65	21,51±0,98
600	60	21,39±0,84	55	20,27±0,66	65	23,08±1,26

Chenlo *et al.* (2007), relataram que os ensaios realizados com produtos alimentares para obtenção das condições de equilíbrio são problemáticos, uma vez que tanto a sua composição quanto a sua estrutura são severamente afetados após longo tempo de tratamento. Além disso, Monnerat, *et al.*, (2010) constataram que após 120 minutos de tratamento as células vegetais podem sofrer plasmólise, danificando o tecido. Isso mostra, portanto, que conduzir os ensaios até o ponto de equilíbrio não apresenta vantagens quanto à sua predição. As interferências das mudanças físicas e significativas pelas quais a célula passa, influenciarão a conclusão dos resultados.

Tabela 5.8- Resultados experimentais para perda de água(PA) para amostras de cupuaçu em torno das condições otimizadas de tratamento.

Tempo (min)	Conc (%)	PA(%)	Conc (%)	PA(%)	Conc (%)	PA(%)
Temperatura 30°C						
Tempo	Conc.	PA	Conc.	PA	Conc.	Tempo
30	45	24,28±0,37	50	30,34±0,19	55	33,31±1,23
60	45	29,67±0,18	50	35,71±0,63	55	39,12±0,7
120	45	38,86±0,6	50	45,54±0,96	55	50,61±0,57
180	45	45,71±1,35	50	52,04±1,07	55	56,09±1,38
240	45	50,41±0,7	50	57±1,18	55	62,15±2,28
300	45	54,57±0,49	50	59,64±1,18	55	64,18±1,83
360	45	54,04±1,11	50	60,5±0,58	55	66,76±1,13
420	45	55,73±1,49	50	62,11±0,73	55	64,53±1,88
480	45	56,02±0,52	50	61,61±0,74	55	65,54±1,19
540	45	55,2±0,6	50	61,83±0,62	55	65,07±1,74
600	45	56,02±0,6	50	62,95±1,16	55	66,09±2,05
35°C						
30	45	27,41±0,98	50	33,32±0,95	55	38,06±0,93
60	45	33,36±1,86	50	40,22±1,03	55	44,19±0,74
120	45	43,02±0,78	50	48,47±0,68	55	53,16±1
180	45	50,67±2,3	50	55,74±1	55	59,79±1,49
240	45	55,78±1,36	50	62,08±1,43	55	65,95±0,75
300	45	58,41±1,52	50	65,2±1,87	55	69,32±1,11
360	45	58,33±0,78	50	64,47±1,09	55	69,15±0,96
420	45	59,61±1,16	50	65,62±1,51	55	70,42±1,27
480	45	58,97±0,94	50	65,59±2,08	55	69,31±0,88
540	45	59,17±0,92	50	65,59±1,6	55	69,07±1,64
600	45	59,97±1,59	50	66,01±1,34	55	68,58±1,06
40°C						
30	45	30,27±0,85	50	36,44±0,91	55	38,48±3,88
60	45	36,61±0,75	50	42,04±1	55	46,05±1,34
120	45	44,43±0,71	50	51,23±0,78	55	54,93±5,48
180	45	51,73±1,47	50	57,6±1,24	55	60,8±2,11
240	45	59,35±1,18	50	64,7±0,98	55	70,11±2,84
300	45	61±0,86	50	67,35±2,3	55	70,82±2,5
360	45	61,6±2,03	50	66,77±0,8	55	68,14±2,7
420	45	62,86±1,71	50	68,22±1,6	55	74,36±5,07
480	45	61,98±0,58	50	67,36±2,08	55	70,93±2,59
540	45	61,09±1,08	50	67,08±1,77	55	68,44±2,62
600	45	61,29±2,37	50	68,03±0,87	55	74,88±6,57

Tabela 5.9- Resultados experimentais para ganho de Sólidos (GS) para amostras de cupuaçu em torno das condições otimizadas de tratamento.

Tempo (min)	Conc (%)	GS(%)	Conc (%)	GS(%)	Conc (%)	GS(%)
Temperatura 30°C						
30	45	0	50	2,4±0,04	55	5,15±0,26
60	45	1,16±0,04	50	4,6±0,28	55	7,67±0,31
120	45	4,88±0,22	50	8,36±0,34	55	11,69±0,31
180	45	7,84±0,5	50	11,39±0,12	55	14,81±1,13
240	45	9,76±0,38	50	13,33±0,57	55	16,61±0,94
300	45	11,53±0,14	50	14,92±0,35	55	18,05±1,09
360	45	11,52±0,68	50	14,96±0,69	55	18,79±0,16
420	45	11,91±0,58	50	16,04±0,68	55	17,84±1,06
480	45	12,39±0,5	50	16,06±0,84	55	17,58±0,63
540	45	12,01±0,73	50	15,61±0,31	55	18,28±1,15
600	45	11,78±0,5	50	15,79±0,5	55	19,22±0,59
35						
30	45	1,31±0,79	50	3,28±1,82	55	6,94±1,66
60	45	3,51±0,22	50	7,1±0,36	55	10,33±0,38
120	45	7,09±0,22	50	11,09±0,93	55	14,33±1,36
180	45	10,38±0,48	50	13,56±1,1	55	16,54±0,78
240	45	13,18±0,45	50	16,44±0,59	55	19,58±0,78
300	45	14,13±1,08	50	17,29±1,03	55	20,64±1,06
360	45	14,06±0,76	50	17,99±0,73	55	20,81±1,22
420	45	14,54±0,65	50	17,77±0,43	55	21,08±0,84
480	45	14,21±0,25	50	18,04±1,1	55	20,79±1,18
540	45	15,39±1,49	50	17,94±1,27	55	21,45±0,85
600	45	15,27±1,08	50	18,37±1,51	55	21,37±2,24
40°C						
30	45	2,44±0,29	50	4,3±2,48	55	8,02±1,79
60	45	5,04±0,28	50	8,46±0,41	55	11,71±0,27
120	45	8,66±0,37	50	12,56±1,04	55	15,1±1,24
180	45	11,76±0,41	50	15,11±0,53	55	18±1,22
240	45	14,13±0,39	50	18,13±0,98	55	20,96±1,51
300	45	15,34±0,9	50	19,13±0,63	55	22,34±1,3
360	45	15,06±0,66	50	18,95±1,12	55	21,88±1,12
420	45	16,01±0,4	50	19,72±0,42	55	23,19±1,24
480	45	15,54±0,47	50	19,29±1,23	55	22,39±1,02
540	45	16,72±0,67	50	19,93±1,04	55	22,22±1,52
600	45	16,69±0,39	50	20,04±0,12	55	22,84±1,94

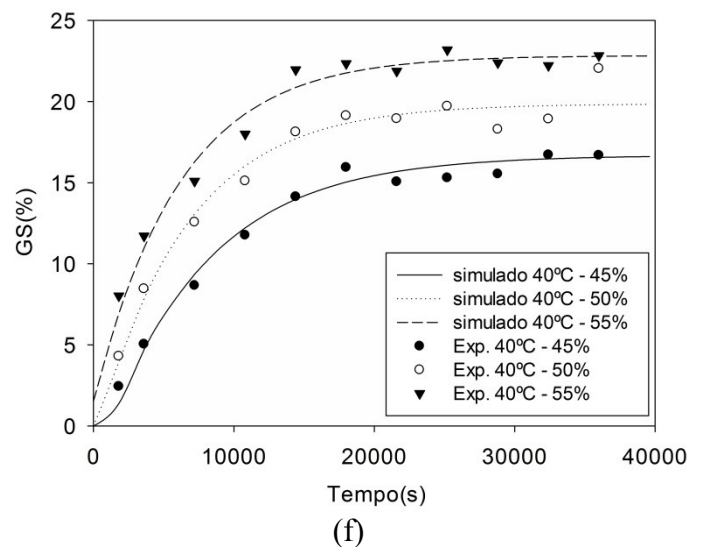
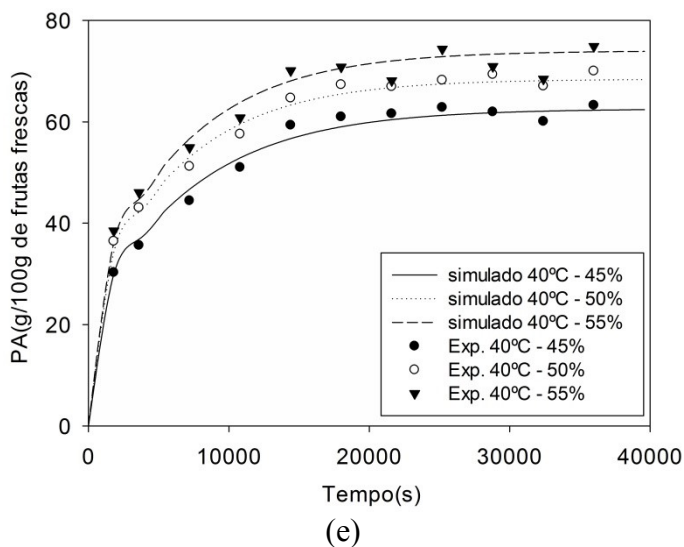
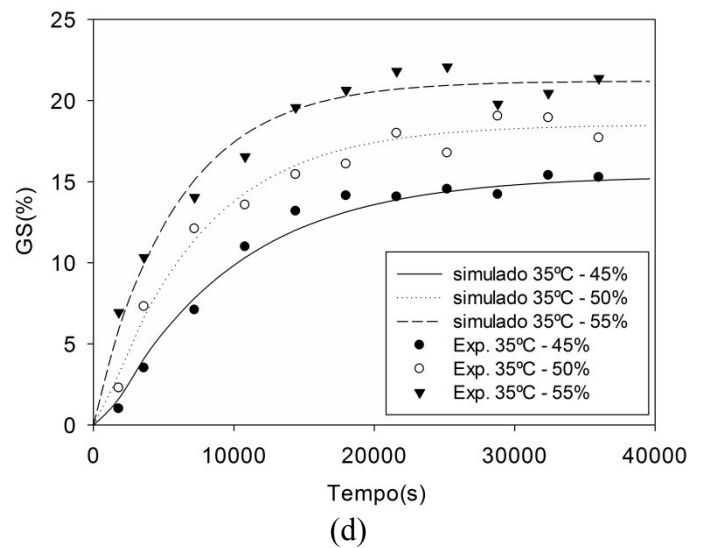
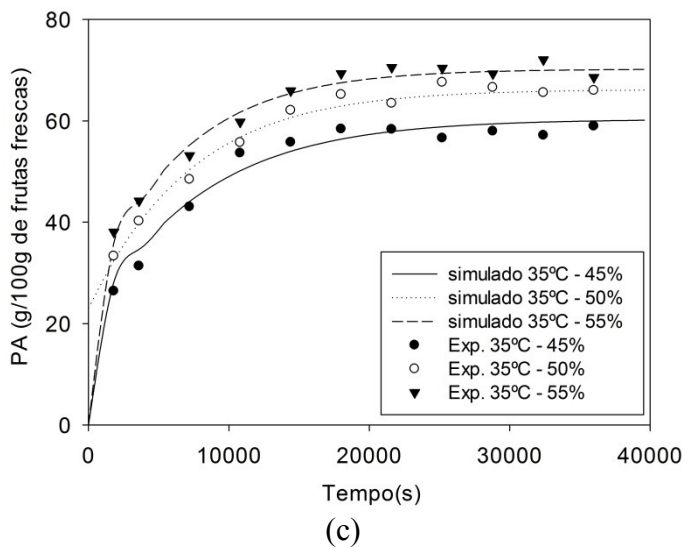
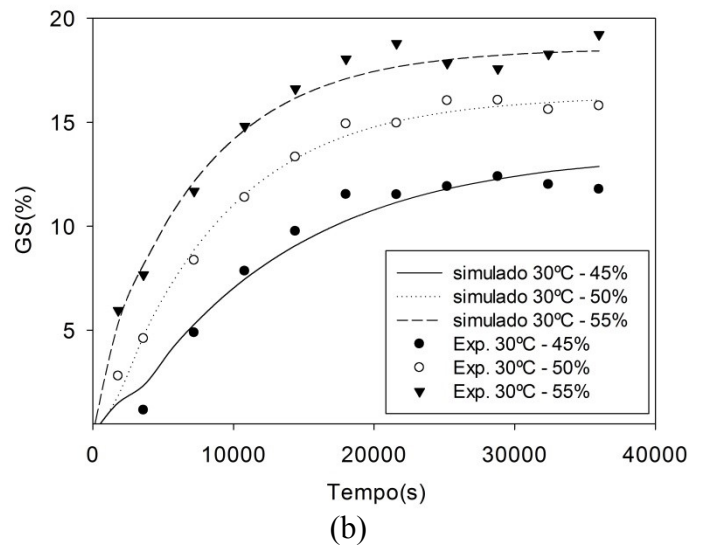
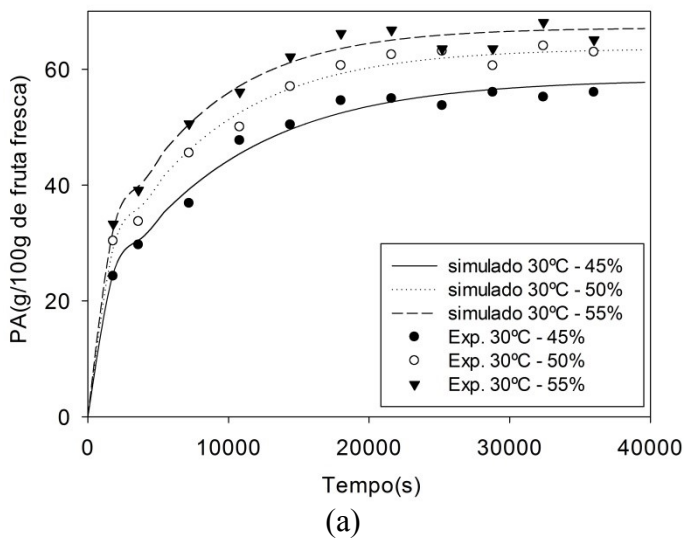


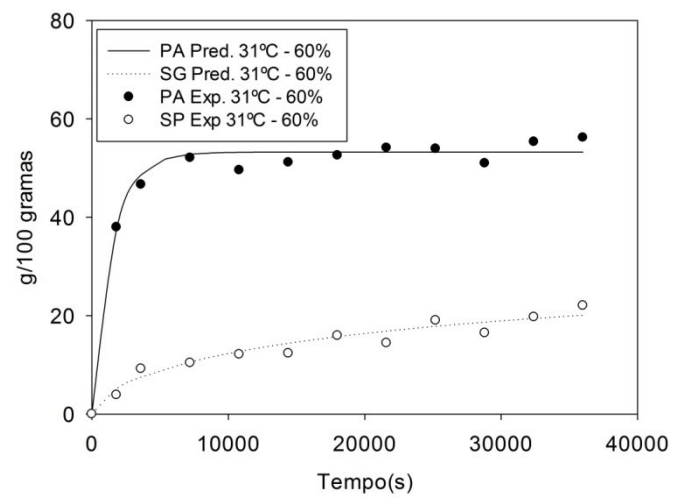
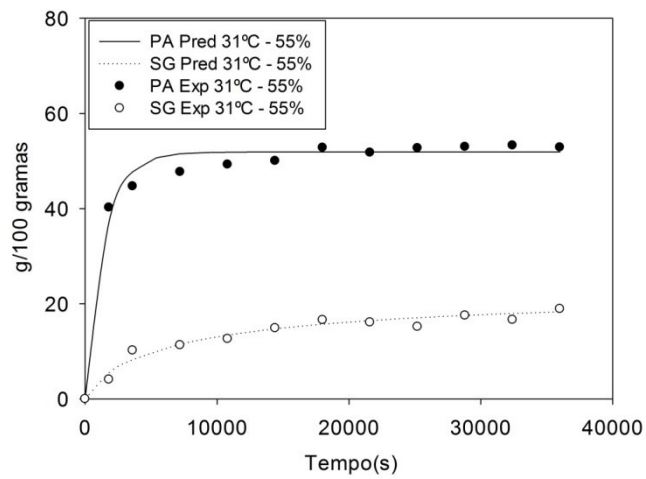
Figura 5.19 – Cinética da transferência da PA e do GS nas amostra de cupuaçu para as temperaturas de:30°C (a) e (b); 35°C (c) e (d); 40°C(e) (f).

As Figuras 5.20(a-f) mostram a cinética da PA e GS à temperatura de 31°C e 35°C para as concentrações de 55, 60(ponto ótimo) e 65%. Pode ser observado que a PA e GS aumento de forma não linear com o tempo. As Figuras mostram que nas primeiras horas as taxas de PA aumenta significativamente até, aproximadamente, 5000s (8h e 23 min). A partir desse tempo as taxas de PA não são tão significativas. O GS, no entanto, continua aumentando até o final (36000s). Segundo análise canônica dos autovalores e autovetores, esse comportamento foi previsto, pois quanto maior o tempo e a concentração, maior será o ganho de sólidos. Assim, quando se compara às curvas das Figuras 5.20(a-f), nota-se o a taxa do GS continua aumentando até o tempo final.

Ainda é possível observar nas Figuras 5.20(a-f) que a curva de PA a 65°C (Figura 5.20(c)) apresenta uma perda maior que a curva do ponto ótimo. Isso está de acordo com a análise canônica dos autovalores e autovetores, onde se concluiu que a variável que mais influencia da PA é a concentração de sacarose na solução. Assim, conforme a Figura 5.20(c, f), na concentração de 65% de sacarose ocorre também um maior ganho de sólidos. Para a concentração de 55%, embora se observe um baixo GS nessa concentração, Figura 5.20(a,c), a PA é menor do que aquela do considerada ótima e a relação PA/GS também é menor.

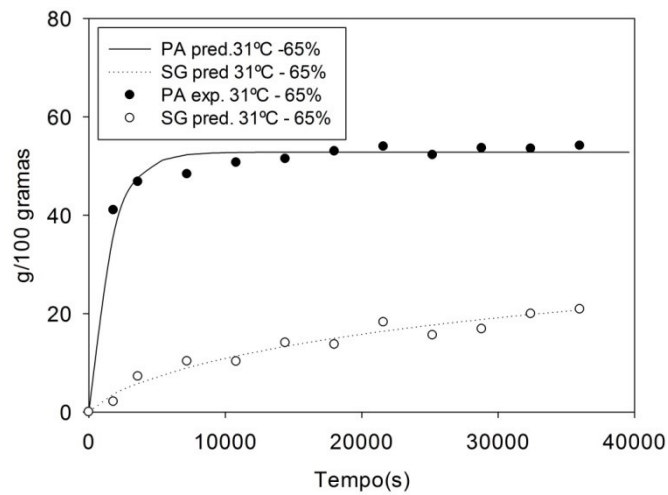
As Figuras 5.20(d-f) mostram a PA na temperatura de 35°C para concentrações de 55, 60 e 65% de sacarose na solução. Assim como na PA, a taxa do GS diminuir com o aumento do tempo. Mavroudis *et al.* (2012), relataram que, durante a desidratação, altas concentrações de sacarose (40-60%) provocam mudanças na estrutura da parede celular reduzindo sua porosidade. Isso afetará diretamente o GS, pois conforme Floury *et al.* (208) um maior GS está relacionado com porosidade da parede celular. Se houver uma redução dessa porosidade, haverá uma redução da taxa do ganho de sólidos.

A Tabela 5.10 mostra os valores dos coeficientes de transferência de massa de água e sacarose que foram ajustados para encontrar as curvas cinéticas por meio da segunda lei de Fick. O valor do coeficiente de transferência de PA para as amostras de jaca no ponto ótimo (60%) foi de 1,99E-10 e o coeficiente para o GS foi de 1,50E-10. Assim, devido à baixa transferência da massa de sacarose, em virtude da difusividade da sacarose, e da elevada difusividade para PA, esse ponto demonstra melhor o processo de D.O.

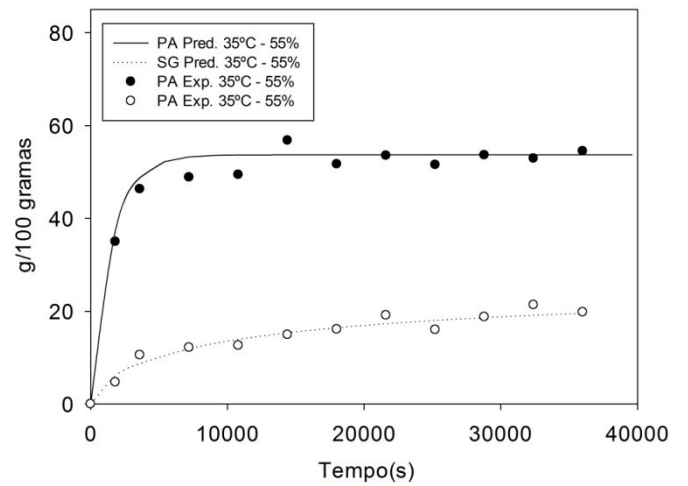


(a)

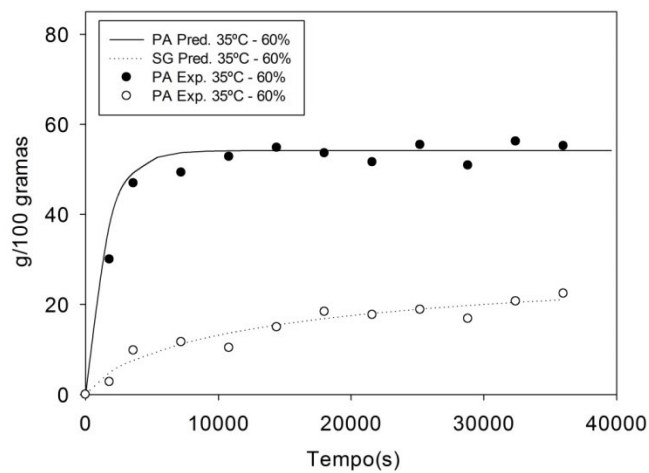
(b)



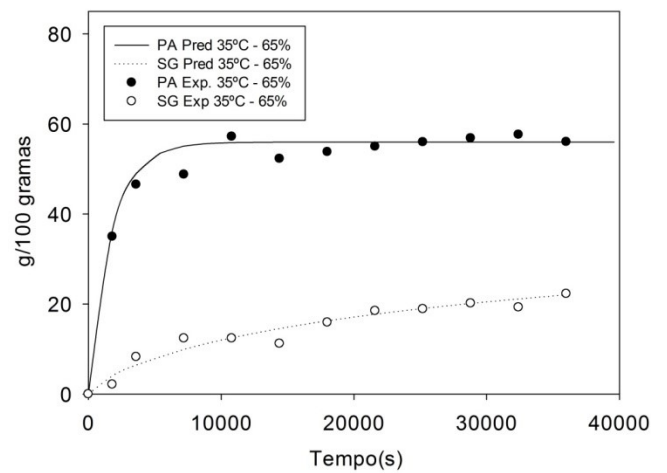
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.20 – Cinética da transferência da PA e do GS nas amostra de Jaca para as temperaturas de:31°C (a), (b) e (c); 35°C (d), (e) e (f).

Para as amostras de cupuaçu o coeficiente da PA nas condições consideradas ótimas (35°C e 50% Sacarose), foi de 9,0E-10, sendo quarto maior, quando comparado com os demais coeficientes. No entanto, o seu coeficiente de GS também é o quarto maior entre os demais coeficientes de GS, porém, esses coeficientes possuem, para seu respectivo coeficientes de PA, menores valores.

Assim quando se analise a relação PA/GS entre os coeficientes observa-se que, nas duas condições consideradas (para jaca), a PA é aproximadamente 10 vezes maior que o GS.

Esses valores de coeficientes de transferência de massa, tanto para água quanto para sacarose, então de acordo com os valores de coeficientes de transferência de massa citado por vários autores (Allali *et al.* 2010; Andrade *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2012; Monnerat *et al.*, 2010; Atares *et al.*, 2009).

Como pode ser observado, os valores dos coeficientes de PA são, geralmente, maiores que os valores dos coeficientes de GS, indicando que a velocidade de perda de água é maior que a velocidade do ganho de sólidos nas condições consideradas ótimas (Souraki *et al.*, 2012).

5.5 – Determinação do coeficiente de transferência de massa de água baseado na termodinâmica de processos irreversíveis.

Os dados das Tabelas 5.6 e 5.7 foram utilizados para determinar o coeficiente de transferência de massa de água das amostras de jaca para o meio osmótico. Foram calculados ainda a resistência total equivalente do sistema o coeficiente fenomenológico e o coeficiente de difusividade mássica usando as equações 3.44-3.69. A Tabela 5.11 e 5.12 mostram esses resultados obtidos.

Na Tabela 5.11 o valor de L_w à concentração de 60% e na temperatura de 31°C é semelhante àquele obtido na Tabela 5.12. Ou seja, como já mostrado anteriormente, a PA na temperatura de 35°C e nas concentrações de 55, 60 e 65% são próximos da PA a 31°C na concentração de 60%. Contudo, para essa última condição, o GS, resposta desejável na D.O., é baixo e o gasto de energia no processo será o mínimo, uma vez que não será necessário aquecer a temperatura na condição anterior da solução, ou seja, 35°C.

Tabela 5.10 - Coeficientes de transferência de massa de PA e GS de jaca e cupuaçu em solução com diferentes temperaturas e concentrações

	Temperatura (°C)	Concentração de sacarose(%)	PA(%)		GS(%)	
			Dab	RMSE	Dab	RMSE
Jaca	31	55	3,00E-10	0,06256	2,00E-10	0,4728
	31	60	1,99E-10	0,0198	1,50E-10	0,2994
	31	65	3,30E-10	0,2825	2,70E-10	0,3433
	35	55	3,10E-10	0,5452	2,40E-10	0,5884
	35	60	3,40E-10	0,4377	2,80E-10	0,39
	35	65	4,10E-10	0,1855	2,20E-10	0,4884
Cupuaçu	30	45	7,00E-10	0,9745	5,50E-10	0,6673
	30	50	8,00E-10	0,5973	7,80E-10	0,3396
	30	55	8,80E-10	1,004	8,50E-10	0,5522
	35	45	8,20E-10	0,9699	7,10E-10	0,5483
	35	50	9,00E-10	1,0146	8,90E-10	0,3407
	35	55	9,70E-10	1,2669	1,04E-09	0,5679
	40	45	8,60E-10	1,3475	8,50E-10	0,4918
	40	50	9,40E-10	1,2122	9,70E-10	0,424
40	55	9,20E-10	2,4	1,01E-09	0,6797	

Na Tabela 5.11 são mostrados os coeficientes fenomenológicos, os coeficientes de transferência de massa, o fluxo de PA e o coeficiente global de transferência de massa. O coeficiente de transferência de massa é considerado na literatura uma constante. No entanto, os cálculos apresentados na Tabela 5.11 mostram que para os tempos iniciais isso não é verdade. Contudo, as diferenças apresentadas, do ponto de vista da cinética de transferências não são perceptíveis. Assim, é de se esperar que, ao se plotar os gráficos referente à concentração e temperatura desses coeficientes, suas curvas ficariam sobreposta, visualizando apenas um gráfico. Por esse motivo os gráficos foram plotados separadamente na Figura 5.20 (cada PA com seu respectivo GS) e diferentemente da Figura 5.9 (todas as curvas de PA, plotadas separadas das curvas de GS).

Para os valores de L_w , embora pudesse ser considerado uma constante, na Tabela 5.11 apresentam uma leve variação com tempo. Isso acontece por que, conforme Seguí *et al.*(2012), devido a alta concentração da sacarose o sistema tende a se adaptar e, desta forma, a energia livre disponível é usado para transferir as moléculas de água através da membrana plasmática. Portanto, os valores de D_{ab} e L_w podem apresentar pequenas variações para se adaptar às mudanças do sistema.

É possível observar na Tabela 5.12, que não há variações do L_w nas diferentes concentrações à temperatura de 35°C, embora no início do processo esses coeficientes sejam maiores nos tempos iniciais, ou seja <3600s (1 hora). Esses resultados estão de acordo com as inclinações nos tempos iniciais mostrados nas Figuras 5.13(a,b)-5.14(a,b) e 5.20(d-f).

A Tabela 5.11 também mostra que leves mudanças ocorrer no coeficiente de transferência de massa (D_{ab}). Castro-Girádez *et al* (2011) mostraram que isso tende a ocorrer em virtude a perda de energia mecânica, provocada pela taxa de encolhimento e pelo gradiente de atividade.

Diferentes valores de coeficientes fenomenológicos foram obtidos em vários trabalhos: Ferrando e Spiess(2002) obtiveram o coeficiente fenomenológico para cebola, cenoura e batata a 30°C no valor de $1E-6 \text{ mol}^2/\text{Jsm}^2$ $6,08E-6 \text{ mol}^2/\text{J.s.m}^2$; Seguí *et al.*(2006), obtiveram o L_w no valor de $4,5E-5 \text{ mol}^2/\text{Jsm}^2$ para amostras de maçã e Castro-Giraldez *et al*(2011) obtiveram o L_w no valor de $1095E-5 \text{ mol}^2/\text{Jsm}^2$ para as amostras de maçã. Assim os valores obtidos de L_w , por meio das equações 3.46 e 3.40, para as amostras de jaca variam entre $2,08E-6$ a $2,4E-6 \text{ mol}^2/\text{Jsm}^2$ e estão de acordo com a literatura.

Os valores das difusividades também são apresentados na literatura: Souraki *et al* (2012) obtiveram os valores de D_{ab} para o pimentão verde, em 3 temperaturas e 3 concentrações, na faixa de $1,89E-10 \text{ m}^2/\text{s}$ a $2,71E-10 \text{ m}^2/\text{s}$; Mercali *et al.* (2011), no estudo da difusividade de da água em amostra de banana obtiveram valores para o D_{ab} na faixa de $5,19-6,47E-10 \text{ m}^2/\text{s}$; Silva *et al*, no estudo da D.O. de acerola obtiveram valores de D_{ab} na faixa de $1,58E-10$ a $1,77E-10 \text{ m}^2/\text{s}$ e Panades *et al.* (2008) na desidratação osmótica da goiaba obteve valores de D_{ab} na faixa de $0,69E-10$ a $1,40E-10 \text{ m}^2/\text{s}$.

No item 5.4, desse capítulo, o valor do D_{ab} para as amostras de jaca a 31°C e concentração de 60% foi de 1,99E-10 m²/s. Na Tabela 5.11 para essa mesma temperatura é concentração o valor é de 3,039E-10 m²/s a diferença entre os valores é de 34,5%. Portanto, quando alguns autores (Segui *et al*, 2012; Ferrando e Spiess, 2002; Castro-Giraldez *et al*, 2010; Fito *et al*, 2007; Aguilera *et al.*, 2003; Aguilera *et al.*, 2005) afirmam que o uso da Lei de Fick subestima a importância da microestrutura no processo de transferência de massa e talvez estejam se referindo a esse percentual.

De fato o D_{ab} da água deve considerar todas as estruturas envolvidas no processo de transferência, como no caso a existência da plasmalema. Assim, o coeficiente de transferência de massa obtido por meio do modelo CMC (da equação 3.47) satisfaz essa exigência, conforme os valores mostrados na Tabela 5.11 e 5.12 quando comparado com os valores da Tabela 5.10.

5.6. Resultados de bancada nas condições consideradas ótimas para D.O. de amostras de jaca.

Para a comparação entre os dados de bancada e os dados que foram obtidos no piloto utilizou-se apenas as amostras de jaca.

A Tabela 5.13 mostram 8 réplicas dos resultados obtidos para PA e GS nas amostras de jaca tratadas à temperatura de 31°C, concentração de 60% durante 4200s, ou 70 min. A escolha desse ponto foi baseada na análise feita na Tabela 5.10.

O desvio médio mostra que cada valor do GS e da PA é distância da média em torno de 0,398 e 0,48, respectivamente. São desvios considerados baixo, pois representam apenas 4% e 1% da média dos seus respectivos valores.

O valor médio encontrado é de 9,85% e 47,15% e através da FO o valor foi de 10,23 e 46,65. Alguns fatores podem ter contribuído para que essa diferença: Os estados de maturação, a dimensão dos frutículos o local da colheita, etc.

5.7. Dados experimentais do piloto

A Tabela 5.14 mostra os dados que foram obtidos na escala piloto comparados com os dados obtidos na escala de bancada. A Tabela 5.15 mostra as medidas estatísticas obtidas entre as duas amostras. Pode-se observar que a diferença entre as médias de PA e GS, nos dois tratamentos é de 3,61% para GS e 4,22% para PA.

Tabela 5.11 - Coeficientes fenomenológicos das amostras de jaca à temperatura de 31°C em diferentes concentrações

Tempo	Jw(mol/s) (eq. 4.4)	UA(m ² /s) (eq. 3.44)	Lw(mol ² /Jsm ²) (eq.3.40-3.46)	Dab(m ² /s) (eq. 3.47)
60% de sacarose				
30	4,552E+04	6,106E-03	2,406E-06	3,03918E-10
60	1,793E+04	6,106E-03	2,405E-06	3,03735E-10
120	8,888E+03	6,106E-03	2,403E-06	3,03587E-10
180	5,875E+03	6,106E-03	2,402E-06	3,03362E-10
240	4,365E+03	6,106E-03	2,399E-06	3,03084E-10
300	3,459E+03	6,106E-03	2,398E-06	3,02905E-10
360	2,857E+03	6,106E-03	2,398E-06	3,029E-10
420	2,425E+03	6,106E-03	2,396E-06	3,02661E-10
480	2,125E+03	6,106E-03	2,396E-06	3,02647E-10
540	1,876E+03	6,106E-03	2,395E-06	3,02492E-10
600	1,685E+03	6,106E-03	2,395E-06	3,02486E-10
55% de sacarose				
30	4,552E+04	5,283E-03	2,081E-06	2,62801E-10
60	1,846E+04	5,283E-03	2,080E-06	2,62732E-10
120	8,990E+03	5,283E-03	2,079E-06	2,62651E-10
180	5,887E+03	5,283E-03	2,078E-06	2,62456E-10
240	4,374E+03	5,283E-03	2,076E-06	2,62185E-10
300	3,482E+03	5,283E-03	2,075E-06	2,62081E-10
360	2,852E+03	5,283E-03	2,074E-06	2,61974E-10
420	2,461E+03	5,283E-03	2,073E-06	2,61809E-10
480	2,141E+03	5,283E-03	2,072E-06	2,61765E-10
540	1,900E+03	5,283E-03	2,071E-06	2,61622E-10
600	1,706E+03	5,283E-03	2,071E-06	2,61558E-10
65 de sacarose				
30	4,552E+04	5,417E-03	2,134E-06	2,69516E-10
60	1,837E+04	5,417E-03	2,133E-06	2,69482E-10
120	8,879E+03	5,417E-03	2,132E-06	2,69355E-10
180	5,865E+03	5,417E-03	2,131E-06	2,69184E-10
240	4,335E+03	5,417E-03	2,129E-06	2,68912E-10
300	3,452E+03	5,417E-03	2,128E-06	2,68757E-10
360	2,849E+03	5,417E-03	2,128E-06	2,6873E-10
420	2,427E+03	5,417E-03	2,125E-06	2,6845E-10
480	2,147E+03	5,417E-03	2,126E-06	2,68541E-10
540	1,868E+03	5,417E-03	2,125E-06	2,68427E-10
600	1,672E+03	5,417E-03	2,125E-06	2,68409E-10

Tabela 5.12 - Coeficientes fenomenológicos das amostras de jaca à temperatura de 35°C em diferentes concentrações

Tempo	Jw(mol/s) (eq. 4.3)	UA(m ² /s) (eq. 3.45)	Lw(mol ² /Jsm ²) (eq.3.41-3.47)	Dab – Modelo CMC (m ² /s) (eq. 3.48)
60% de sacarose				
1800	4,552E+04	6,266E-03	2,43721E-06	3,11899E-10
3600	1,783E+04	6,266E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
7200	8,873E+03	6,266E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
10800	5,831E+03	6,266E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
14400	4,280E+03	6,266E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
18000	3,381E+03	6,266E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
21600	2,839E+03	6,266E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
25200	2,464E+03	6,266E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
28800	2,105E+03	6,266E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
32400	1,865E+03	6,266E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
36000	1,676E+03	6,266E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
55% de sacarose				
1800	4,552E+04	6,089E-03	2,36817E-06	3,03065E-10
3600	1,794E+04	6,089E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
7200	8,905E+03	6,089E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
10800	5,847E+03	6,089E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
14400	4,370E+03	6,089E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
18000	3,474E+03	6,089E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
21600	2,873E+03	6,089E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
25200	2,434E+03	6,089E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
28800	2,130E+03	6,089E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
32400	1,892E+03	6,089E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
36000	1,700E+03	6,089E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
65 de sacarose				
1800	4,552E+04	6,094E-03	2,37017E-06	3,03321E-10
3600	5,575E-05	6,094E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
7200	1,124E-04	6,094E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
10800	1,710E-04	6,094E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
14400	2,300E-04	6,094E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
18000	2,911E-04	6,094E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
21600	3,527E-04	6,094E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
25200	4,146E-04	6,094E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
28800	4,768E-04	6,094E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
32400	5,394E-04	6,094E-03	2,40609E-06	3,07917E-10
36000	6,024E-04	6,094E-03	2,40609E-06	3,07917E-10

Tabela 5.13 - Perda de Água(PA) e ganho de sólidos(GS) das amostras de jaca submetida ao tratamento osmótico à 31°C na concentração de 60% durante 70 min.

Temperatura	Concentração	Tempo	GS(%)	PA(%)
31	60	70	9,41	46,9
31	60	70	9,67	47,86
31	60	70	10,02	46,77
31	60	70	9,24	48,54
31	60	70	10,27	46,65
31	60	70	9,31	46,65
31	60	70	10,93	46,71
31	60	70	9,88	47,06
31	60	70	9,97	47,25
média			9,856	47,154
Desvio médio			0,398	0,486
Desvio Padrão			0,533	0,648
Variância			0,285	0,419

Aplicou-se o teste t para duas amostras independentes com o objetivo de se verificar se houve alteração na média populacional quando foi avaliada na bancada e no piloto, usando as equações 5.1 a 5.4. As condições na bancada e no piloto representam populações distintas, embora se suponha que elas eram iguais.

$$t = \frac{\hat{m} - m_0}{\sqrt{\frac{s^2}{n}}} \quad (5.1)$$

onde \hat{m} é média dos desvios dada pela equação 5.2 e m_0 é a média populacional para PA e GS, s^2 é a variância dada pela equação 5.3 e n é o número de amostras.

$$\hat{m} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} \quad (5.2)$$

onde d representa os desvios entres os tratamentos de bancada e piloto.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n d_i)^2}{n}}{n - 1} \quad (5.3)$$

$$\text{Para } H_0: m_1 = m_2 \quad (5.4)$$

Se $|t| > t_{tab}$ então se rejeita H_0

Se $|t| < t_{tab}$ então não se rejeita H_0

O valor de t encontrado foi de 2,44 e o valor tabelado (Apendice A) para 2 grau de liberdade ao nível de 5% de significância é de 4,30. Portanto, $|t| < t_{tab}$ e aceitou-se a hipótese H_0 e, desta forma, as médias para os tratamentos para GS e PA em escala piloto e escala de bancada não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade.

Também ao se avaliar o conjunto dos dados para cada variável, PA e GS, dentro de cada tratamento, bancada e piloto, os coeficientes de variação observados mostraram que medidas de PA e GS são consideradas homogêneas. Porém, a maior homogeneidade dos dados são observados na PA entre ensaios em escala de bancada e escala piloto.

Portanto o tratamento da jaca em escala piloto conseguiu reproduzir o tratamento em escala de bancada à temperatura de 31°C, na concentração de 60% durante 70 min (1h e 10 min) de maneira satisfatória.

5.8. Simulação

5.8.1 – Parametros para simulação computacional

A transferência de massa na D. O. é realizada através do transporte de massa de água e de soluto. Em se tratando da D.O. em frutas, tendo como soluto a sacarose, a membrana plasmática das células é impermeável a esse soluto e, portanto, o transporte transmembranar corresponde apenas ao fluxo de água através da membrana e será proporcional à diferença de potencial químico da água.

Entretanto para determinar a transferência de massa de água do citoplasma da célula até o meio osmótico, essa diferença de potencial químico corresponde não somente a uma diferença de potencial entre a membrana plasmática e o espaço intracelular, mas também entre o espaço intracelular e o meio osmótico. Desta forma

dois transportes são necessários para transferência de massa de água: o transporte através da membrana plasmática (transporte transmembranar) e o transporte através da parede (transporte apoplástico).

Tabela 5.14 - Comparação das amostras de jaca submetida ao tratamento osmótica na temperatura de 31°C com concentração de 60% durante de 70 min ou 1h e 10 min na escala de laboratório e na escala piloto.

N°	GS		PA	
	Bancada	Piloto	Bancada	Piloto
1	9,41	9,12	46,9	45,62
2	9,67	11,54	47,86	45,15
3	10,02	9,45	46,77	45,95
4	9,24	10,31	48,54	44,75
5	10,27	9,29	46,65	45,23
6	9,31	10,34	46,65	45,95
7	10,93	11,44	46,71	47,11
8	9,88	9,78	47,06	45,47
9	9,97	10,5	47,25	41,62
Valor médio		9,5	-	46,53
1	9,41	9,83	46,9	44,93
2	9,67	10,92	47,86	45,89
3	10,02	10,76	46,77	43,82
4	9,24	11,56	48,54	45,37
5	10,27	10,05	46,65	42,55
6	9,31	10,85	46,65	44,89
7	10,93	9,54	46,71	45,86
8	9,88	10,73	47,06	44,81
9	9,97	9,45	47,25	46,49
Valor médio	-	9,66	-	45,24

Tabela 5.15. Medidas estatísticas entre os valores obtidos na escala de bancada e na escala piloto para as amostras de jaca submetida ao tratamento osmótica na temperatura de 31°C com concentração de 60% durante 70 min ou 1h 10min .

Estatística	GS		PA	
	Bancada	Piloto	Bancada	Piloto
Média	9,86	10,23	47,15	45,16
D.P.	0,52	0,79	0,63	1,32
C.V	5,25	7,7	0,85	1,03
Erro (%)	3,01-8,7		4,14-8,5	
Diferença (%)	3,61		4,22	

A transferência de massa da sacarose ocorre entre o meio osmótico e o espaço intracelular, o qual, segundo Marcotte *et al.* (1992), corresponde ao espaço de mobilidade da sacarose. Assim, para atingir essa região, a sacarose se difunde através da parede celular por meio de um coeficiente binário (D_{ab}). Entretanto, a equação 3.40 mostrou que a concentração de sacarose no espaço intracelular, influencia a transferência de massa de água, devido ao aumento de pressão provocado por essa concentração que aumenta no decorrer no tempo (equação. 3.41). Assim, observa-se que uma simulação de D.O. de frutas deve apresentar o sinergismo entre a transferência de massa de água e de sacarose, levando em consideração os coeficientes de transferência em único modelo único (equação 3.50), ou o uso de um coeficiente, como o modelo CMC (equação 3.47), que mostre esse sinergismo. A simulação realizada levou em consideração a primeira opção e o coeficiente de transferência de massa de água e o coeficiente fenomenológico foi determinado conforme a Tabela 5.11, respectivamente e o coeficiente de transferência de massa de sacarose foi determinado, conforme o item 5.4, ou seja utilizado ajuste bidimensional através da técnica de diferenças finitas centradas resolvida pelo método alternância de diferenças implícita(TDFC-ADI). Os demais parâmetros utilizados na simulação e que foram usados nas equações 3.21 a 3.28, estão listados na Tabela 5.16.

5.8.2. Simulação computacional

Para realização da simulação computacional foram utilizados os valores dados na Tabela 5.16. Foi considerada um malha de 100 X 100 pontos internos, para melhor precisão das PA ponto a ponto.

A Figura 5.21 apresenta as curvas de contorno da perda de água dentro das amostras de jaca na temperatura de 31°C, na concentração de 60% de sacarose durante 4200s (1h e 10 minutos).

A Figura 5.21 também mostra a mudança do perfil da PA com o tempo. Nos tempos iniciais (0-3600s) é possível observar a mudança na coloração da Figura 5.21. A partir desse tempo, a mudança é atenuada. Não é tão intensa, mas continua ocorrendo. Isso acontece por que a principio a perda de água ocorre a taxas elevadas, mas no decorrer no tempo essa taxa diminui. Nesse caso, a taxa de penetração do açúcar limita a perda de água, devido a formação de um região de saturação que

começa a se formar no espaço intracelular. Isso está de acordo com a afirmação de Lenart e Flink (1984) que apontaram que em concentrações de sacarose à 60% a profundidade de penetração osmótica fica limitada por uma camada interna compactada. Assim, embora a concentração de sacarose no espaço intracelular contribui para o aumento do fluxo de água, essa contribuição tem um limite, ou seja, até que quantidade suficiente de açúcar saturam o espaço intracelular limitando a saída de água. isso está de acordo com a teoria expressa na equação 3.40.

A PA ocorre da região mais interna para região mais externa. Assim, nos processos de secagem, de uma forma geral, a retirada de uma maior quantidade de água ocorre na superfície do material. Caracteristicamente, os alimentos, submetidos ao processo de secagem, apresentam a região superficial mais seca do que a região interna. Assim, como o processo de desidratação osmótica se caracteriza como um processo de pré-secagem, é de se esperar que tenha um comportamento semelhante ao da secagem, ou seja, maior PA na superfície e, conseqüentemente menor PA na região interna. Na simulação as amostras de jaca apresentam esse comportamento.

As Figuras 5.22(a-d) mostram a evolução temporal da PA nas amostras de jaca. Comparando as Figuras é possível observar uma retração da camada com baixa PA, representada pela coloração azul mais intensa, ou seja com grande quantidade de água na fase inicial do processo de D.O. A coloração de vermelho ao amarelo indica a saturação de sacarose nas camadas superficiais. Na figura 5.22(a) é possível observar a concentração de sacarose representada pelas cores de vermelho à amarelo e a ausência dessa concentração nas camadas mais internas. À medida que o tempo prossegue, figura 5.22(b-d), é possível notar a presença da concentração de sacarose nas camadas mais internas, representada pela cor esverdeada.

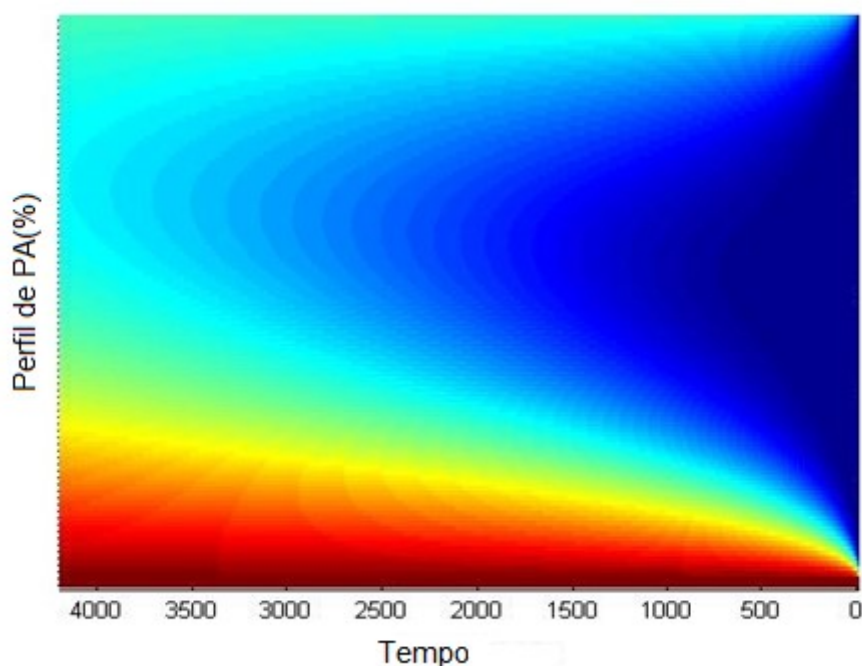


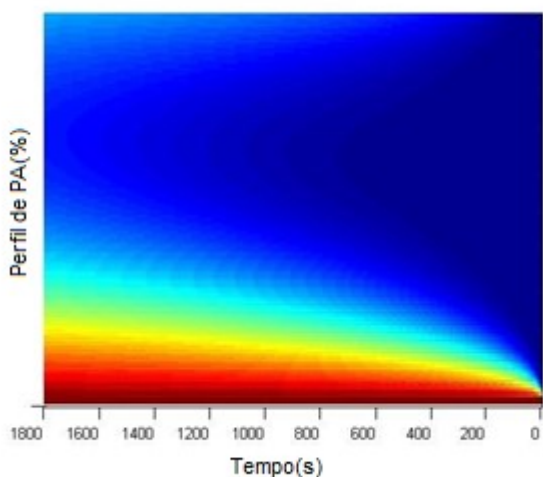
Figura 5.21 – PA de amostras de jaca em solução de sacarose a 60% e temperatura de 31°C

A Tabela 5.16 mostra a comparação entre os valores obtidos na bancada, simulação e piloto. Portanto os dados acima comprovam que a simulação conseguiu reproduzir com a margem de erro de 2,12% em relação à bancada e 3,60% em relação ao piloto para o GS. Para a PA a diferença foi de 2,30% em relação à bancada e 1% em relação ao piloto.

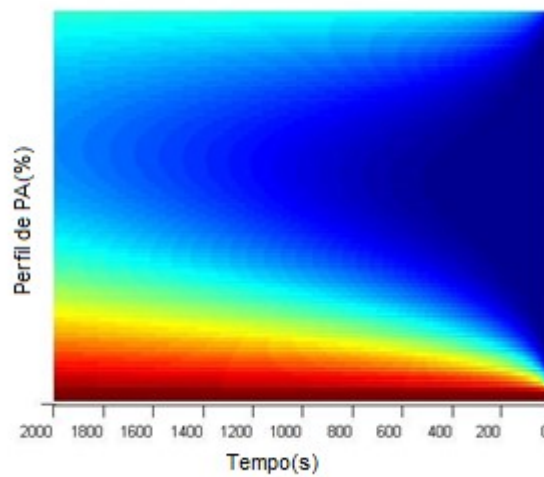
Portanto a simulação foi capaz de prever de forma satisfatória os valores da PA e GS na temperatura de 31°C, na concentração de 60% durante 4200s (1h 10min).

Tabela 5.16. PA e GS obtidos na bancada, simulação e piloto para temperatura de 31°C, concentração de 60% de sacarose durante 4200s(1h e 10min).

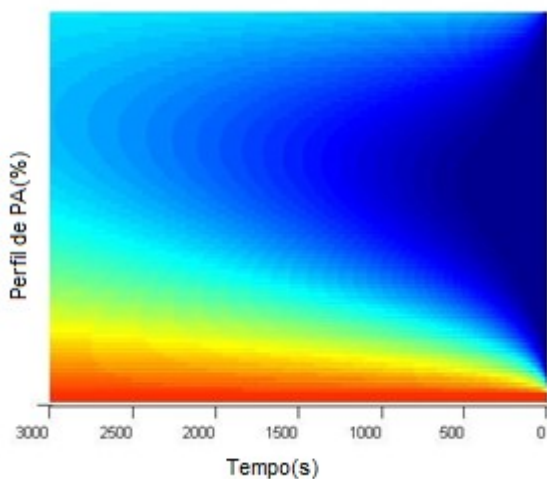
Estatística	GS			PA		
	Bancada	Simulação	Piloto	Bancada	Simulação	Piloto
Média	9,86	10,07	10,23	47,15	47,05	45,16



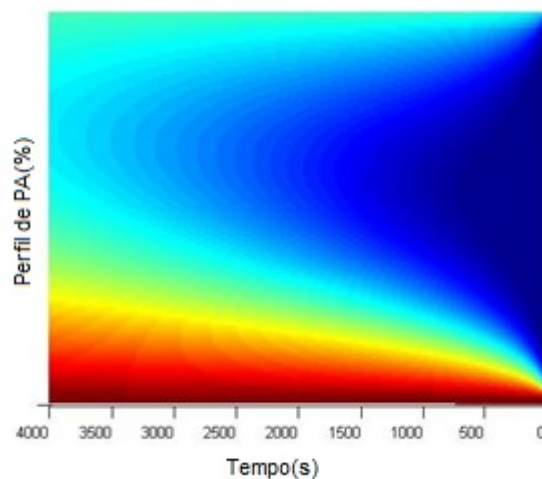
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.22 – Evolução temporal da PA nos tempos de: (a)1800s;(b)2000s; (c)3000s e (d)4000s.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

CONCLUSÕES.....	131
6.1. Conclusões.....	131
6.1.1 Modelagem e superfície de resposta.....	132
6.1.2. Cinética de transferência de massa no ponto ótimo – Lei de Fick.....	132
6.1.3 – Coeficiente de transferência de massa de sacarose e de água utilizando no novo modelo baseado na termodinâmica dos processos irreversíveis.....	133
6.1.4. Simulação computacional.....	133
6.1.5. Tratamento osmótico na planta piloto.	134
6.2. Considerações e perspectivas	134

6.1. Conclusões

Nesse trabalho foi realizado o estudo e o desenvolvimento de um sistema piloto para o processamento de jaca e cupuaçu. Foram obtidos e analisados os dados experimentais do cupuaçu e da jaca e a partir deles foram determinados: as faixas ótimas do processamento para o sistema piloto; a cinética do perda de água e ganho de sólidos; os coeficientes de transferência de massa sacarose e de água utilizando a Lei de Fick no regime transiente e bidimensional; o coeficiente fenomenológico da perda de água; um novo modelo para determinação do coeficiente de transferência de massa de

água para desidratação osmótica; modificação do modelo simulação de desidratação osmótica proposto por Toupin e Marcotte (1989) com as modificações proposta por Marcotte *et al.*(1992) e desenvolvimento de um desidratador para um sistema piloto de desidratação osmótica.

6.1.1 Modelagem e superfície de resposta

As condições ótimas para a máxima perda de água e mínimo ganho de sólidos corresponderam a uma temperatura de 35°C, concentração de 50% de sacarose durante 240 min para as amostras de cupuaçu. Nessas condições otimizadas a perda de água foi de 59,17% e ganho de sólidos de 9,5°Brix. Para as amostras de jaca as condições ótimas de tratamento foram determinadas na temperatura de 31°C para uma concentração de sacarose de 60% durante 71min. Nessas condições otimizadas a perda de água foi de 46,64% e o ganho de sólidos de 9,23%. Esses resultados foram validados por meio da repetição dos experimentos em escala de bancada no laboratório. Portanto, os valores foram satisfatório e confiáveis podendo ser utilizados como base para tratamento em planta piloto.

6.1.2. Cinética de transferência de massa no ponto ótimo – Lei de Fick

Os coeficientes de difusividades de massa de água e de sacarose para as amostras de cupuaçu foram encontrados na faixa de $7,00E-10$ a $9,70E-10$ m²/s e $1,04E-9$ a $10,70E-10$ m²/s, respectivamente. Para as amostras de jaca os valores dos coeficientes de transferência de massa de água e de sacarose foram obtidos na faixa de $1,5E-10$ a $4,10E-10$ m²/s e $1,5E-10$ a $2,8E-10$ m²/s, respectivamente. Esses valores nas condições ótimas mostraram que a transferência da massa de água ocorre de forma mais rápida que a transferência da massa de sacarose, estando, portanto de acordo com o objetivo da desidratação osmótica que é uma máxima perda de água e um mínimo de ganho de sólidos.

6.1.3 – Coeficiente de transferência de massa de sacarose e de água utilizando no novo modelo baseado na termodinâmica dos processos irreversíveis.

Para o novo modelo de coeficiente de transferência de massa de água baseado na termodinâmica dos processos irreversíveis e na Lei de Fick, os valores dos coeficientes fenomenológicos e do modelo CMC para massa água obtidos foram na faixa de $2,07E-10$ a $2,40E-6$ mol/Jsm² e $2,61E-10$ a $3,079E-10$ mol/Jsm², respectivamente. Os valores obtidos para os coeficientes fenomenológicos estão de acordo com os dados da literatura, mas esses valores referem-se somente à transferência de massa de água do citoplasma até o espaço intracelular. Já os valores para os coeficientes de transferência de massa de água foram obtidos pelo novo modelo de coeficiente (modelo C.M.C), nas condições otimizadas e apresentaram diferenças de 35% em relação àqueles obtidos pela segunda lei de Fick, o que era de se esperar uma vez que o modelo CMC incorporar as mudanças que ocorrem na transferência de massa de água em função do coeficiente fenomenológico. Portanto, a transferência da massa de água em amostra de célula vegetal deve acontecer em função desse novo coeficiente que agrega a segunda lei de Fick e o coeficiente fenomenológico.

6.1.4. Simulação computacional

O modelo de simulação modificado foi testado apenas nas condições otimizadas de temperatura, concentração e tempo de tratamento para amostras de jaca. O modelo foi capaz de prever o processo de desidratação osmótica nessas condições, havendo uma boa concordância dos dados de simulação com os dados da escala em bancada e em escala piloto referente à perda de água e ganho de sólidos. O sistema conseguiu mostrar, de forma gráfica, o comportamento da perda água nas amostras de jaca. A deficiência do sistema reside no tempo de processamento de cerca de 20 minutos, em virtude da quantidade de pontos ($100 \times 100 = 10.000$) necessários para construir uma figura com boa resolução gráfica e resultados precisos.

6.1.5. Tratamento osmótico na planta piloto.

Os dados obtidos na planta piloto apresentaram boa correlação com os dados de bancada com erros de apenas 3,61% e 4,22% para ganho de sólidos e perda de água respectivamente. Conclui-se que o tratamento osmótico pode ser realizado na planta piloto com a certeza dos resultados serem semelhantes aos de bancada. Para aplicação industrial, alguns testes precisaram ser feitos, como mudança no tipo de aquecimento, por exemplo, vapor, teste de outras formas geométricas das amostras, teste de agitação mecânica, etc.

6.2. Considerações e perspectivas

1. O modelo CMC poderá ser utilizado para outras frutas;
2. O modelo CMC poderá ser adaptado para hortaliças e tubérculos;
3. Simulação da lei de Fick usando o sinergismo da transferência de massa de água e sacarose e compará-los com trabalhos já realizados;
4. Aperfeiçoamento o modelo de simulação com respeito à entrada e saída dos dados e incorporá-lo ao pacote computacional;
5. O modelo de simulação poderá ser usado para outros solutos;
6. Novos testes no pacote computacional da função objetivo poderá ser feito para modelos de frutas já estudados e testar os resultados em escala de bancada e em escala piloto;
7. A planta piloto poderá ser utilizada em novas configurações como posição horizontal, aquecimento através de vapor e agitação mecânica;
8. O desenvolvido de alimentos enriquecidos com nutrientes (vitaminas, minerais, carboidratos e aminoácidos essenciais e não essenciais) poderá ser feito em escala de bancada e na escala piloto, e
9. Modelos neurais poderão ser desenvolvidos utilizando o Algoritmo das Amostras Particionadas com Base nas Distancias x-y (SPXY) para várias frutas e otimizá-los por meio de Algoritmo genético.

Ade-Omowaye, B. I. O. et al. Kinetics of osmotic dehydration of red bell peppers as influenced by pulsed electric field pretreatment. **Food Research International**, 36, 2003. 475-483.

Aguilera, M. J.; Chiralt, A.; Fito, P. Food dehydration and product structure. **Food Science and Technology**, 14, 2003. 432-437.

Allali, H.; Marchal, L.; Vorobiev, E. Effects of vacuum impregnation and ohmic heating with citric acid on the behaviour of osmotic dehydration and structural changes of apple fruit. **Biosystem Engineering**, n. 106, 2010. 6-13.

Alves, D. G. et al. Osmotic dehydration of acerola fruit (*Malpighia puniceifolia* L.). **Journal of Food Engineering**, 68, 2005. 99-103.

Andrade, S. A. C. et al. Evaluation of water and sucrose diffusion coefficients during osmotic dehydration of jenipapo (*Genipa americana* L.). **Journal of Food Engineering**, 78, 2007. 551-555.

Andrade, S. A. et al. Desidratação osmótica de jenipapo (*Genipa americana* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 23(2), 2003. 276-281.

Atares, L.; Gallagher, M. J. S.; Oliveira, F. A. R. Process conditions effect on the quality of banana osmotically dehydrated. **Journal of Food Engineering**, 103, 2011. 401-408.

Ayres, D.; Williams, M. M. R.; Eaton, M. D. Times and Static eigenvalues of the stochastic transport equation by the methods of polynomial chaos. **Progress in Nuclear Energy**, n. 67, 2013. 33-55.

Azoubel, P. M.; Murr, F. E. X. Optimisation of osmotic dehydration of cashew apple in sugar solutions. **Food Science and Technology International**, n. 9, 2003. 427-437.

Azoubel, P. M.; Murr, F. E. X. Mass transfer kinetics of osmotic dehydration of cherry tomato. **Journal of Food Engineering**, n. 65, 2004. 291-295.

Azuara, E.; Beristain, C. J.; Garcia, H. S. Development of a mathematical model to predict kinetics of osmotic dehydration. **Journal of Food Science and Technology**, 29, 1992. 239-242.

Barat, J. M.; Fito, P.; Chiralt, A. Effect of osmotic solution concentration temperature and vacuum impregnation pre-treatment on osmotic dehydration kinetics of apple slices. **Food Science and Technology International**, 5, 2001. 451-456.

Barrera, C. et al. Effect of osmotic dehydration on the stabilization of calcium-fortified apple slices (var. Granny Smith): Influence of operating variables on process kinetics and compositional changes. **Journal of Food Engineering**, 92, 2009. 416-424.

- Beristain, C. I.; Azuara, E.; Cortés, R.; Garcia, H.S.. Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple rings. **International Journal of Food Science & Technology**, 25, 1990. 576–581.
- Castro-Girádez, M.; Fito, P. J.; Fito, P. Nonlinear thermodynamic approach to analyze long time osmotic dehydration of parenchymatic apple tissue. **Journal of Food Engineering**, 102, 2011. 34-42.
- Chenlo, F.; Moreira, R.; Fernández-Herrero, C.; Vázquez, G. . Osmotic dehydration of chesnut with sucrose, Mas transfer processes and global kinects modelling. **Journal of Food Engineering**, 78, 2007. 765-774.
- Chiralt, A.; Talens, P. Physical and chemical changes induced by osmotic dehydration in plant tissues. **Journal of Food Engineering**, 67, 2005. 167-177.
- Contreras, J. E.; Smyrl, T. G. An evaluation of osmotic concentration of apple rings using corn syrup solids solutions. **Journal of Food Science and Technology**, 14, 1981. 310.
- Corrêa, J. L.G.; Pereira, L. M.; Vieira, G. S.; Hubinger, M. D. Mass transfer kinetics of pulsed vacuum osmotic dehydration of guavas. **Journal of Food Engineering**, n. 98(4), 2010. 498-504.
- Corzoa, O.; Bracho, N.; Pereira, A.; Vásquez, A. Weibull distribution for modeling air drying of coroba slices. **LWT – Food and Science Technology**, 41, 2008. 2023-2028.
- Corzo, O.; Bracho, N. Equilibrium water and salt contents of sardine sheets during osmotic dehydration. **LWT-Food and Science Technology**, 39, 2006a. 357-363.
- Corzo, O.; Gómez, E. R. Optimization of osmotic dehydration of cantaloupe using desired function methodology. **Journal of Food Engineering**, 64, 2004. 213-219.
- Crank, J. *Mathematics of Diffusion*, second ed. London: Oxford University Press, 1975.
- Crapiste, G. H.; Rotstein, E. Prediction of sorptional equilibrium data for starch-containing foodstuffs. **Journal of Food Science**, 47(5), 1982. 1501-1507.
- Cunningham, S.E.; McMinn, W. A.M.; Magee T.R.A.; Richardson, P. S. Modelling water absorption of pasta during soaking. **Journal of Food Engineering**, n. 82, 2007. 600-607.
- Dainty, J. Water-relations of plant cells. In *Transport in Plants. II. Part A. Cells*. Springer-Verlag, New York: U. Luttge & M. G. Pitman, 1976. 12-35 p.
- Deng, Y.; Zhao, Y. Effects of pulsed-vacuum and ultrasound on the osmodehydration kinetics and microstructure of apples (Fuji). **osmodehydration kinetics and microstructure of apples (Fuji)**, 85, 2008. 84-93.

Derringer, G.; Suich, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, 4, n. 12, 1980. 214-219.

Ding-He, L.; Jian-Xin, X.; Guang-Hui, Q. Free vibration analysis and eigenvalues sensitivity analysis for the composite laminates with interfacial imperfection. **Composites: Part B**, n. 42, 2011. 1588–1595.

Durand, A.; Flores, H. P. Escalamiento, el arte de la ingeniería química: Plantas piloto, el paso entre el huevo y la gallina. Distrito Federal: Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos, 2008.

El-Aouar, A.A.; Azoubel, P M.; Barbosa Jr., J. L.; Murr, F. E. X. Influence of the osmotic agent on the osmotic dehydration of papaya (*Carica papaya* L.). **Journal of Food Engineering**, 75(2), 2006. 267-274.

Eren, Í.; Kaymak-Ertekin, F. Optimization of osmotic dehydration of potato using response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 344-352, 2007.

Fermin, W. J.; Corzo, O. Optimization of vacuum pulse osmotic dehydration cantaloupe using response surface methodology. **Journal of Food Processing and Preservation**, n. 29, 2005. 20-32.

Fernandes, F. A. N.; Gallão, M. I.; Rodrigues, S. Effect of osmotic dehydration and ultrasound pre-treatment on cell structure: Melon dehydration. **LWT-Food and Science Technology**, 41, 2008. 604–610.

Ferrando, M.; Spiess, W. E. L. Transmembrane mass transfer in carrot protoplasts during osmotic treatment. **Food Engineering and Physical Properties**, 2002. 2673-2680.

Ferrando, M.; Spiess, W. E. L. Cellular response of plant tissue during the osmotic treatment with sucrose, maltose, and trehalose solution. **Journal of Food Engineering**, 49, 2001. 115-127.

Ferrando, M.; Spiess, W. E. L. Effect of osmotic stress on microstructure and mass transfer in onion and strawberry tissue. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 83, 2003. 951-959.

Fincan, M.; Dejmek, P. Effect of osmotic pretreatment and pulsed electric field on the viscoelastic properties of potato tissue. **Journal of Food Engineering**, 59, 2003. 169–175.

Fito, P.; LeMaguer, M.; Betoret, N.; Fito, P. J. Advanced food processing engineering to model real foods and processes: the “SAFES” methodology. **Journal of Food Engineering**, 83(2), 2007. 173-185.

- Gambetta, R. Plantas-piloto: o caminho entre a pesquisa na bancada e a produção em escala industrial. Brasília: Agrosoft Brasil, 2011.
- Gao, H. et al. Eigenvalue Analysis for acoustic problem in 3D by boundary element method with the block Sakurai-Sugiura method. **Engineering Analysis with Boundary Elements**, n. 37, 2013. 914-923.
- García-Pascuala, P.; Sanjuán, N.; Melis, R.; Muleta, A. Morchella esculenta (morel) rehydration process modelling. **Journal of Food Engineering**, n. 72, 2006. 346-353.
- Goula, A. M.; Lazarides, H. N. Modeling of mass and heat transfer during combined processes fo osmotic dehydration and freezing (osmo-dehydro-freezing). **Chemical Engineering Science**, 82, 2012. 52-61.
- Houg, G.; Chirife, J.; Marini, C. A simple model for osmotic dehydration of apples. **Lebensmittel- Wissenschaftund Technologie**, n. 26(2), 1993. 151-156.
- Ispir, A.; Togrul, I. T. Osmotic dehydration of apricot: Kinetics and the effect of process parameters. **chemical Engineering Research and Design**, 87, 2009. 166-180.
- Jalae, F.; Fazeli, A.; Fatemian, H.; Tavakolipourd, H. Mass transfer coefficient and the characteristics of coated apples in osmotic dehydrating. **Food and Bioproducts Processing**, 2011. 367-374.
- Kabzinski, J. Eigenvalue - Eigenvector sensitivity frommulae for linear descriptor systems. **Systems & Control Letters**, n. 15, 1990. 227-235.
- Karim, A. A.; Wai, C. C. Foam-mat drying of starfruit (*Averrhoa carambola* L.) purée. Stability and air drying characteristics. **Food Chemistry**, 64(3), 1999. 337-343.
- Kaymak-Ertekin, F.; Cakaloz, T. Osmotic dehydration of peas: I. Influence of process variables on mass transfer. **Journal of Food Processing and Preservation**, 20, 1996. 87-104.
- Khin, M. M.; Zhou, W.; Pereira, C. O. A study of the mass transfer in osmotic dehydration of coated potato cubes. **Journal of Food Engineering**, n. 77, 2006. 84-95.
- Khuri, A. I.; Cornell, J. A. Response surfaces: Designs and. 2nd ed. ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1996. 190p p.
- Kim, H.; Cho, M. Study on the design sensitivity analysis based on complex variable in eigenvalue problem. **Finite Elements in Analysis and Design**, n. 45, 2009. 892-900.
- Koç, B.; Eren, I.; Kaymak-Ertekin, F. Modelling bulk density, porosity, and shrinkage of quince duirng drying: the effect od drying method. **Journal of Food Tecnology**, 85, 2008. 340-349.

- Kowaska, H.; Lenart, A.. Mass exchange during osmotic pretreatment of vegetables. **Journal of Food Engineering**, 2001. 137–140.
- Kowaska, H.; Lenart, A.; Leszczyk, D. The effect of blanching and freezing on osmotic dehydration of pumpkin. **Journal of Food Engineering**, 86(1), 2008. 30–38.
- Labuza, T. P. Application of chemical-kinetics to deterioration of foods. **Journal of Chemical Education**, 61(4), 1984. 348-358.
- Lazarides, H. N.; Gekas, V.; Mavroudis, N. Apparent mass diffusivities in fruit and vegetable tissues undergoing osmotic processing. **Journal of Food Engineering**, 31, 1997. 315–324.
- Lazarides, H. N.; Katsanidis, E.; Nicolaidis, A. Mass transfer kinetics during osmotic preconcentration aiming at minimal solid uptake. **Journal of Food Engineering**, 25(2), 1995. 151–166.
- Lazarides, H. N.; Mitrakas, G. E.; Matsos, K. I. Edible coating and countercurrent product/solution contacting: A novel approach to monitoring solids uptake during osmotic dehydration of a model food system. **Journal of Food Engineering**, 2007. 171-177.
- Lenart, A. Osmo-convective drying of fruits and vegetables: Technology and Application. **Drying Technology**, n. 14(2), 1996. 391-413.
- Lerici, C. R.; Pinnavaia, G. Dalla Rosa, M. Bartolucci. Osmotic dehydration of fruit: Influence of osmotic agents on drying behaviour and product quality. **Journal of Food Science**, 50, 1985. 1217–1219.
- Lertworasirikul, S.; Saetan, S. Artificial neural network modeling of mass transfer during osmotic dehydration of kaffir lime peel. **Journal of Food Engineering**, 98, 2010. 214-223.
- Li, L. Numerical simulation of mass transfer during the osmotic dehydration of biological tissues. **Computational Materials Scienc**, 35, 2006. 75-83.
- Li, L.; Hu, Y.; Wang, X. A parallel way for computing eigenvector sensitivity of asymmetric damped systems with distinct and repeated eigenvalues. **Mechanical Systems and Signal Processing**, n. 30, 2012. 61-77.
- Lombarda, G.E.; Oliveira, J. C. Fito, P.; Andrés, A. Osmotic dehydration of pineapple as a pre-treatment for further drying. **Journal of Food Engineering**, 85, 2008. 277-284.
- Maacodiyo, D. O.; Hitoshi, S. Optimization of cavitation peening parameters for fatigue performance of carburized steel using Taguchi methods. **Journal of Materials Processing Technology**, 178, 2006. 234-240.

- M.A.PA; M. D. A. P. E. A.; SPA, S. D. P. A.; IICA, I. I. D. C. P. A. Cadeia Produtiva de Frutas. Rio de Janeiro: Gráfica e Editora Qualidade, v. Volume 7, 2013. 102 p. p.
- Maran, J. P.; Sivakumar, V.; Thirugnanasambandham, K.; Sridhar, R. Artificial neural network and response surface methodology modeling in mass transfer parameters prections during osmotic dehydration of Carica papaya L. **Alexandria Engineering Journal**, n. 52, 2013. 507-516.
- Marcotte, M.; Le Maguer, M. Mass Transfer in Cellular Tissues. Part II: Computer Simulations vs Experimental Data. **Journal of Food Engineering**, 1992. 177-199.
- Marcotte, M.; Toupin, J. C.; Le Maguer, M. Mass Transfer in Cellular Tissues. Part I: The Mathematical Model. **Journal of Food Engineering**, 13, 1992. 199-220.
- Marouzé, C.;Giroux, F.; Collignan, A.; Riviera, M. Equipment design for osmotic treatments. **Journal of Food Engineering**, 2001. 207-221.
- Martínez, V. Y.; Nieto, A. B.; Castro, M. A.; Salvatori D.; Alzamor, S. M. Viscoelastic characteristics of Granny Smith apple during glucose osmotic dehydration. **Journal of Food Engineering**, 2007. 394-403.
- Mavroudis, N. E.; Gidley, M. J.; Sjöholm, I. Osmotic processing: Effects of osmotic medium composition on the kinetics and texture of apple tissue. **Food Research International**, n. 48, 2012. 839-847.
- Mercali, G. D.; Marczak, L. D. F.; Tessaro, I. C.; Noreña, C. P. Z. Evaluation of water, sucrose and NaCl effective diffusivities during osmotic dehydration of banana (*Musa sapientum*, shum.). . **LWT-Food and Science Technology**, n. 44, 2011. 82-91.
- Mizkahi, S.; Eichler, S.; Ramon, O. Osmotic dehydration phenomena in gel systems. **Journal of Food Engineering**, 49(1), 2001. 87-96.
- Molz, F. J.; Kerns JR, D. V.; Peterson, C. M.; Dane, J. H. A circuit analog model for studying qualitative water relations of plant tissues. **Plant physiol.**, 64, 1979. 712-716.
- Monnerat, S.M; Pizzi, T. R. M.; Mauro, M. A.; Menegalli F. C. Osmotic dehydration of apples in sugar/salt solutions: Concentration profiles and effective diffusion coefficients. **Journal of Food Engineering**, 2010. 604-614.
- Montgomery, D. Design and Analysis of Experiments. 5 Th. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 427-500 p.
- Mujaffar, S.; Sankat, C. The mathematical modeling of the osmotic dehydration of shark fillets at different brine temperatures. **International Journal of Food Science and Technology**, 40, 2005. 1-12.

- Natura e Cia. naturalecia.blogspot.com.br. Natural e Cia, 2011. Disponível em: <http://naturalecia.blogspot.com.br/2009_11_01_archive.html>. Acesso em: 15 novembro 2014.
- Neto, B. B.; Bruns, R. E.; Scarmino, I. S. Exploring the response surface. **Data Handling in Science and Technology**, 25, 2005. 245-312.
- Nobel, P. S. *Biophysical Plant Physiology and Ecology*. San Francisco: W.H. Freeman, 1983.
- Norrish, R. S. An equation for the activity coefficient and relative humidities of water in confectionary syrup. **Journal of Food Technology**, 1, 1966. 25-28.
- Nova Escola. gentequeeduca.org.br. <http://revistaescola.abril.com.br/>, 2013. Disponível em: <<http://revistaescola.abril.com.br/>>. Acesso em: 15 novembro 2014.
- Nsonzi, F.; Ramaswamy, H. S. Quality evaluation of osmoconnective dried blueberries. **Drying Technology**, 16, 1998. 705-723.
- Ochoa-Martínez, C. I.; Ayala-Aponte, A. A. Prediction of mass transfer kinetics during osmotic dehydration of apples using neural networks. **LWT-Food and Science Technology**, n. 40, 2007. 638-645.
- Oliver, L.; Betoret, N.; Fito, P.; Meinders, M.B.J. How to deal with visco-elastic properties of cellular tissues during osmotic dehydration. **Journal of Food Engineering**, n. 110, 2012. 278-288.
- Ozdemir, M.; Ozen, B. F.; Dock, L. L.; Floros, J. D.. Optimization of osmotic dehydration of diced green peppers by response surface methodology. **LWT - Food Science and Technology**, 41, 2008. 2044-2050.
- Panadés, G.; Fito, P.; Aguiar, Y; Nunes de Villavicencio, M.; Acosta, V.. Osmotic dehydration of guava: influence of operating parameters on process kinetics. **Journal of Food Engineering** 72, 383-389., 72, 2006. 383-389.
- Peleg, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, n. 53, 1988. 1216-1219.
- Ponting, J. D.; Watters, G. G.; Forrey, R.; Jackson, R.; Stanley, W. L.. Osmotic dehydration of fruits. **Food Technology**, 20, 1966. 125-128.
- Porciuncula, B. D.A.; Zotarelli, M. F.; Carciofi, A. M.; Laurindo, J. B.. Determining the effective diffusion coefficient of water in banana (Prata variety) during osmotic dehydration and its use in predictive models. **Journal of Food Engineering**, n. 119, 2013. 490-496.

Raoult-Wack, A. L. Recent advances in the osmotic dehydration of foods. **Food Science & Technology**, 5, 1994. 255-259.

Raoult-Wack, A. L.; Lenart, A.; Guilbert, S. Recent advances during dewatering through immersion in concentrated. New York: International Science Publisher, 1992. 21-51 p.

Rastogi, N. K.; Raghavarao, K. S.M.S.. Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple: considering Fickian diffusion in cubical configuration. . **LWT-Food and Science Technology**, 2004. 43-47.

Rosa, M. D.; Giroux, F.. Osmotic treatments (OT) and problems related to the solution management. **Journal of Food Engineering**, 42, 2001. 223-236.

Rosas-Mendonza, M. E.; Fernádez-Munõz, J. L.; Arjona-Román, J. L. Glass transition changes during osmotic dehydration. **Procedia Food Science**, 1, 2011. 814-821.

Ross, K. D. Estimation of water activity in intermediate moisture foods. **Food Technol.**, 29, 1975. 26-34.

Rotstein, E.; Conish, A. R. H. Influence of cellular membrane permeability on drying behavior. **Journal Food Science**, 43, 1978-a. 926-34,939.

Rotstein, E.; Conish, A. R. H. Prediction of the sorptional equilibrium relationship for the drying of foodstuffs. **AZCHE**, 24, 1978-b. 956-966.

Ruiz-Lopez, I. I.; Ruiz-Hespinoza, H.; Herman-Lara, E.; Zárate-Castillo, G.. Modeling of kinetics, equilibrium and distribution data of osmotically dehydrated carambola (*Averrhoa carambola* L.) in sugar solutions. **Journal of Food Engineering**, 104, 2011. 218–226.

Sacchetti, G.; Gianotti, A.; Dalla Rosa, M.. Sucrose-salt combined effects on mass transfer kinetics and product acceptability: Study on apple osmotic treatments. **Journal of Food Engineering**, 2001. 163-173.

Salvatori, D.; Aandrés, A.; Chiralt, A.; Fito, P. Osmotic dehydration progression in apple tissue I: spatial distribution of solutes and moisture content. **Journal of Food Engineering**, 42(3), 1999. 125-132.

Sanjinez- Argandoña, E. J. Goiabas desidratadas osmoticamente e secas: avaliação de um sistema osmótico semicontínuo, da secagem e da qualidade. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 157. 2005.

SAS Institute. SAS/Start(R) 9.1 User's Guide. Cary, NC: SAS Institute Inc, 2004. 5121 p.

Schmidt, F. C.; Carciofi, B. A.M.; Laurindo, J. B.. Application of diffusive and empirical models to hydration, dehydration and salt gain during osmotic treatment of chicken breast cuts. **Journal of Food Engineering**, n. 91, 2009. 553-559.

Seguí, L.; Fito, P. J.; Albors, A. Mass transfer phenomena during the osmotic dehydration of apple isolated protoplasts (*Malus domestica* var. Fuji). **Journal of Food Engineering**, 2006. 179-187.

Seguí, L.; Fito, P. J.; Fito, P. Understanding osmotic dehydration of tissue structured foods by means of a cellular approach. **Journal of Food Engineering**, 110, 2012. 240-247.

Sereno, A. M.; Moreira, R.; Martinez, E.. Mass transfer coefficients during dehydration of apple in single and combined aqueous solutions of sugar and salt. **Journal of Food Engineering**, 47(1), 2001. 43-49.

Shi, X. Q.; Fito, P.; Chiralt, A. Influence of vacuum treatment on mass transfer during osmotic dehydration of fruits. **Food Research International**, 28, n. 5, 1995. 445-454.

Silva, M. A. C.; Silva, Z. E.; Mariani, V. C.; Darce, S.. Mass transfer during the osmotic dehydration of West Indian cherry. **LWT - Food Science and Technology**, 45, 2012. 246-252.

Simbiótica.ORG. Rede simbiótica de biologia e conservação da natureza. Simbiótica.org, 2001. Disponível em: <<http://simbiotica.org/celula.htm>>. Acesso em: 20 Jan 2012.

Singh, B.; Panesar, P. S.; Nanda, V.; Kennedy, J. F.. Optimisation of osmotic dehydration process of carrot cubes in mixtures of sucrose and sodium chloride solutions. **Food Chemistry**, 123, 2010. 590-600.

Singh, B.; Kumar, A.; Gupta, A. K. Study of mass transfer kinetics and effective diffusivity during osmotic dehydration of carrot cubes. **Journal of Food Engineering**, n. 79, 2007. 471-480.

Smith, J. W.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 5th edition. ed. New York: MacGraw-Hill Companies, Inc., 1996. 697 p.

Souraki, B. A.; Bayat, A. G. Mathematical modeling of moisture and solute diffusion in the cylindrical green bean during osmotic dehydration in salt solution. **Food and Bioproducts Processing**, n. 90, 2012. 64-71.

Souza, T. S.; Chaves, M. A.; Bonomo, R. C. F.; Soares, R. D.; Pinto, E. G.; Cota, I. R. Desidratação osmótica de frutículos de jaca (*Artocarpus integrifolia* L.): aplicação de modelos matemáticos. **Acta Scientiarum. Technology**, 31, n. 2, 2009. 225-230.

- Spiazzi, E.; Mascheroni, R. Mass transfer model for osmotic dehydration of fruits and vegetables. I. Development of the simulation model. **Journal of Food Engineering**, 34, 1997. 387–410.
- Sumina, D.; Bulic, N.; Miskovic, M. Parameter tuning of power system stabilizer using eigenvalue sensitivity. **Electric Power Systems Research**, n. 81, 2011. 2171-2177.
- Takezawa, A.; Satoru, N.; Kitamura, M.; Kogiso, N. Topology optimization for worst load conditions based on the eigenvalue analysis of an aggregated linear system. **Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.**, n. 200, 2011. 2268-2281.
- TAN, M. et al. Effect of osmotic pre-treatment and infrared radiation on drying rate and colour changes during drying of potato and pineapple. **Drying Technology**, 19, 2001. 2193-2207.
- Tonon, R. V.; Baroni, A. F.; Hunbiger, M. D. Osmotic dehydration of tomato in ternary solutions: Influence of process variables on mass transfer kinetics and an evaluation of the retention of carotenoids. **Journal of Food Engineering**, n. 82, 2007. 509-517.
- Torreggiani, D. Osmotic dehydration in fruit and vegetable processing. **Food Research International**, n. 26, 1993. 59-68.
- Torreggiani, D.; Bertolo, G. Osmotic pre-treatments in fruit processing: chemical, physical and structure effects. **Journal of Food Engineering**, 2001. 247-253.
- Torres, J. D.; Tallens, P.; Carot, J. M.; Chiralt, A.; Escriche, I. Volatile profile of mango (*Mangifera indica* L.), as affected by osmotic dehydration. *Food Chemistry*, 2007. 219-228.
- Toupin, C. J.; Le Maguer, M. Osmotically-Induced Mass Transfer in Plant Storage Tissues: A Mathematical Model. Part I. **Journal of Food Engineering**, 10, 1989. 13-38.
- Toupin, C. J.; Marcotte, M.; Le Maguer, M. Osmotically-Induced Mass Transfer in Plant Storage Tissues: A Mathematical Model. Part I. **Journal of Food Engineering**, 10, 1989. 13-38.
- Tregunno, N. B.; Goff, H. D. Osmodehydrofreezing of apples: Structural and textural effects. **Food Research International**, 29, 1996. 471–479.
- Tsamo, C. V.P.; Bilame, A. F.; Ndjouenkeu, R.; Nono, Y. J.. Study of material transfer during osmotic dehydration of onion slices (*Allium cepa*) and tomato fruit (*Lycompersicon esculentum*). **Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie**, 38, 2005. 495–500.

Tse, C. T.; Wang, K. W.; Chung, C. Y.; Tsang, K. M. Robust PSS design by probabilistic eigenvalue sensitivity analysis. **Electric Power System Research**, n. 59, 2001. 47-54.

Tung-Hsu, H.; Chi-Hung, S.; Wang-Lin, L. Parameters optimization of a nanoparticle wet milling process using the Taguchi method, response surface method and genetic algorithm. **Powder Technology**, 173, 2006. 153-162.

Uddin, B. M.; Ainsworth, P.; Ibanoglu, S. Evaluation of mass exchange during osmotic dehydration of carrots using response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, n. 65, 2004. 473-377.

Ventura, F. C.; García, N. H.P.; WADA, J. K. A. A. Desidratação osmótica de yacon utilizando sorbitol como agente desidratante. In: II Simpósio em Ciências de Alimentos – SIMPOCAL, Anais, Florianópolis, 28-30 maio 2003.

Vicini, L.; Souza, A. M.. Análise multivariada da teoria à prática. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria-RS, p. 215. 2005.

Yang, D. C.; Le Maguer, M. Osmotic dehydration of strawberries by a batch recirculation system. **Journal of Food Quality**, 15, 1992. 387-397.

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

Yao, Z.; Le Maguer, M.. Mathematical modelling and simulation of mass transfer of mass transfer in osmotic dehydration process. Part II: Simulation and model verification. **Journal of Food Engineering**, n. 32, 1997a. 21-32.

Yao, Z.; Le Maguer, M. Mathematical modelling and simulation of mass transfer of mass transfer in osmotic dehydration process. Part III: Parametric Study. **Journal of Food Engineering**, n. 32, 1997b. 33-46.

Yokozeky, A. Osmotic pressures studied using a simple equation-of-state and its applications. **Applied Energy**, 83, 2006. 15-41.

Yujin Hu, L. L.; Wang, X.; Ling, L. Eigen sensitivity analysis of damped systems with distinct and repeated eigenvalues. **Finite Elements in Analysis and Design**, n. 72, 2013. 21-34.

**TABELA DE
DISTRIBUIÇÃO DE
t STUDENT**

gl	Teste Unilateral								
	15%	10%	5%	2,5%	2%	1%	0,5%	0,1%	0,05%
	Teste Bilateral								
	30%	20%	10%	5%	4%	2%	1%	0,2%	0,1%
1	1,9626	3,0777	6,3137	12,7062	15,8945	31,8210	63,6559	318,2888	636,5776
2	1,3862	1,8856	2,9200	4,3027	4,8487	6,9645	9,9250	22,3285	31,5998
3	1,2498	1,6377	2,3534	3,1824	3,4819	4,5407	5,8408	10,2143	12,9244
4	1,1896	1,5332	2,1318	2,7765	2,9985	3,7469	4,6041	7,1729	8,6101
5	1,1558	1,4759	2,0150	2,5706	2,7565	3,3649	4,0321	5,8935	6,8685
6	1,1342	1,4398	1,9432	2,4469	2,6122	3,1427	3,7074	5,2075	5,9587
7	1,1192	1,4149	1,8946	2,3646	2,5168	2,9979	3,4995	4,7853	5,4081
8	1,1081	1,3968	1,8595	2,3060	2,4490	2,8965	3,3554	4,5008	5,0414
9	1,0997	1,3830	1,8331	2,2622	2,3984	2,8214	3,2498	4,2969	4,7809
10	1,0931	1,3722	1,8125	2,2281	2,3593	2,7638	3,1693	4,1437	4,5868
11	1,0877	1,3634	1,7959	2,2010	2,3281	2,7181	3,1058	4,0248	4,4369
12	1,0832	1,3562	1,7823	2,1788	2,3027	2,6810	3,0545	3,9296	4,3178
13	1,0795	1,3502	1,7709	2,1604	2,2816	2,6503	3,0123	3,8520	4,2209
14	1,0763	1,3450	1,7613	2,1448	2,2638	2,6245	2,9768	3,7874	4,1403
15	1,0735	1,3406	1,7531	2,1315	2,2485	2,6025	2,9467	3,7329	4,0728
16	1,0711	1,3368	1,7459	2,1199	2,2354	2,5835	2,9208	3,6861	4,0149
17	1,0690	1,3334	1,7396	2,1098	2,2238	2,5669	2,8982	3,6458	3,9651
18	1,0672	1,3304	1,7341	2,1009	2,2137	2,5524	2,8784	3,6105	3,9217
19	1,0655	1,3277	1,7291	2,0930	2,2047	2,5395	2,8609	3,5793	3,8833
20	1,0640	1,3253	1,7247	2,0860	2,1967	2,5280	2,8453	3,5518	3,8496
21	1,0627	1,3232	1,7207	2,0796	2,1894	2,5176	2,8314	3,5271	3,8193
22	1,0614	1,3212	1,7171	2,0739	2,1829	2,5083	2,8188	3,5050	3,7922
23	1,0603	1,3195	1,7139	2,0687	2,1770	2,4999	2,8073	3,4850	3,7676
24	1,0593	1,3178	1,7109	2,0639	2,1715	2,4922	2,7970	3,4668	3,7454
25	1,0584	1,3163	1,7081	2,0595	2,1666	2,4851	2,7874	3,4502	3,7251
26	1,0575	1,3150	1,7056	2,0555	2,1620	2,4786	2,7787	3,4350	3,7067
27	1,0567	1,3137	1,7033	2,0518	2,1578	2,4727	2,7707	3,4210	3,6895
28	1,0560	1,3125	1,7011	2,0484	2,1539	2,4671	2,7633	3,4082	3,6739
29	1,0553	1,3114	1,6991	2,0452	2,1503	2,4620	2,7564	3,3963	3,6595
30	1,0547	1,3104	1,6973	2,0423	2,1470	2,4573	2,7500	3,3852	3,6460
35	1,0520	1,3062	1,6896	2,0301	2,1332	2,4377	2,7238	3,3400	3,5911
40	1,0500	1,3031	1,6839	2,0211	2,1229	2,4233	2,7045	3,3069	3,5510
50	1,0473	1,2987	1,6759	2,0086	2,1087	2,4033	2,6778	3,2614	3,4960
60	1,0455	1,2958	1,6706	2,0003	2,0994	2,3901	2,6603	3,2317	3,4602
120	1,0409	1,2886	1,6576	1,9799	2,0763	2,3578	2,6174	3,1595	3,3734
+∞	1,0364	1,2816	1,6449	1,9600	2,0537	2,3264	2,5758	3,0902	3,2905