

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

***ESTUDO DA IMPREGNAÇÃO A VÁCUO DE MAÇÃS (VAR. GALA)***

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.  
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos

*Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. João Borges Laurindo*

**SABRINA SILVA PAES**

Eng<sup>a</sup> de Alimentos

Florianópolis, 24 de fevereiro de 2005.

*À memória de meu pai.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. João Borges Laurindo, por acreditar na minha capacidade, pela orientação ao longo destes anos, pela ajuda e carinho dispensados, por estar sempre disponível.

Aos demais professores do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, em especial à Prof<sup>a</sup> Alcilene e à Prof<sup>a</sup> Gláucia.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

A todos os colegas do Laboratório PROFI: Geovana, Cris, Leozão, Bruno, Léo, Fran, Clarice, Kelly e Janessa. Muito obrigada pela amizade, companhia, ajuda, prestatividade e por todos os momentos agradáveis no laboratório.

Aos colegas que passaram pelo PROFI e deixaram muitas saudades: Kátia, Fabinho, Dani e Eduardo. Apesar de não estarem presentes sei que sempre torceram pelo meu sucesso.

Em especial ao Gustavo, por toda sua dedicação, trabalho, amizade e competência, sem os quais a realização deste trabalho não seria possível.

À Sílvia, por todo apoio, por ser amiga em todos os momentos, por me ajudar nos momentos mais difíceis e compartilhar os momentos de alegria.

A minha família.

*“...para todas as coisas dicionário,  
para que fiquem prontas paciência...”*

***Nando Reis***

## RESUMO

A impregnação a vácuo (IV) de produtos porosos consiste na troca do gás e/ou líquido aprisionados dentro do poro do alimento por um líquido externo, devido à ação de gradientes de pressão promovidos pela aplicação de vácuo (Passo 1) seguida da recuperação da pressão atmosférica (Passo 2) em um recipiente contendo o alimento imerso em uma solução impregnante. Um dispositivo experimental foi montado para a realização dos experimentos de IV e foram realizados três estudos distintos. No primeiro estudo foram determinados os parâmetros perda de água (WL), ganho de sólidos (SG), redução de peso (WR), o conteúdo de sólidos solúveis (Brix) e a fração volumétrica da amostra impregnada ( $X$ ). Neste estudo foram investigadas as influências da concentração da solução, do período de vácuo, do período de relaxação, da relação entre os períodos de vácuo e de relaxação e da intensidade do vácuo utilizados nos experimentos, todos realizados a 30 °C. As amostras de maçã com concentração inicial de sólidos solúveis de  $12,5 \pm 1,4$  °Brix ganharam água mesmo em soluções com concentrações tão altas quanto 40 °Brix e ganharam sólidos mesmo em concentrações tão baixas quanto 5 °Brix, dependendo dos períodos de vácuo e de relaxação aplicados. Os resultados obtidos utilizando-se soluções isotônicas, na investigação da influência dos períodos de vácuo e de relaxação, indicaram que existe um valor ideal para a duração destes períodos, que compreende o tempo necessário para se atingir as condições de equilíbrio nos dois passos da IV. Demonstrou-se que os períodos de vácuo e de relaxação podem ser manipulados para a obtenção do resultado desejado no processo. No segundo estudo, foram investigadas as mudanças nas propriedades mecânicas das maçãs submetidas a diferentes condições de IV, através de teste de relaxação mecânica realizado em um texturômetro. O modelo proposto por Peleg foi utilizado para ajustar os valores experimentais e os parâmetros  $a$  (nível de relaxação) e  $b$  (taxa de relaxação) deste modelo foram determinados. Os resultados deste estudo demonstraram que as condições da IV exerceram uma grande influência nas propriedades mecânicas da maçã. O modelo de Peleg ajustou bem os dados experimentais da curva de relaxação ( $R^2 > 0,99$ ) e os seus parâmetros podem ser úteis na análise da deformação dos materiais submetidos a IV. No terceiro estudo foi montado um equipamento para a investigação da cinética de IV. Os resultados deste estudo demonstraram a eficiência da IV, evidenciada pela grande quantidade de solução que se consegue inserir em um meio poroso em um curto período de tempo. A quantidade de líquido nativo que deixa a amostra influencia os valores dos parâmetros WL, SG, WR e  $X$ , devido à substituição do mesmo pela solução impregnante. Se esta quantidade não é considerada, a interpretação destes parâmetros é dificultada. Deste modo, este trabalho apresenta resultados que podem ser de grande utilidade para a compreensão do processo de impregnação a vácuo de maçãs.

Palavras-chave:

impregnação a vácuo - propriedades mecânicas - maçã - cinética.

## ABSTRACT

Vacuum impregnation (VI) of porous food products consists of exchanging the internal gas and/or liquid occluded in the open pores for an external liquid by the action of pressure gradients, promoted by the use of vacuum pressure (Step 1) followed by the reestablishment of atmospheric pressure (Step 2) in a tank containing the product immersed in a solution. An experimental device was constructed for the VI experiments and three different studies were carried out. In the first study, the parameters water loss (WL), solids gain (SG), weight reduction (WR), soluble solids content and volumetric fraction of impregnated sample ( $X$ ) were evaluated. The influence of the solution concentration, vacuum period, relaxation period, relation between vacuum and relaxation periods and vacuum pressure used were investigated. All experiments were carried out at 30 °C. The apple samples with an initial soluble solids content of  $12.5 \pm 1.4$  °Brix gained water for a sucrose solution concentration (SSC) as high as 40 °Brix and gained solids for an SSC as low as 5 °Brix, depending on the applied vacuum and relaxation periods. The results obtained with isotonic solutions indicated that there is an optimum value for the relaxation and for the vacuum periods, which consists of the time needed to reach equilibrium in both steps of the VI. It was shown that vacuum and relaxation periods can be used to obtain the desired process results. In the second study, the changes in the mechanical properties of the samples submitted to different VI conditions were investigated through a relaxation test in a texturometer. The model proposed by Peleg was used to fit the experimental data and the parameters of the model,  $a$  (relaxation level) and  $b$  (relaxation rate), were evaluated. The experimental results obtained in this study showed that vacuum impregnation conditions had a great influence on the final mechanical properties of the apples. The Peleg model fitted well the data from the stress relaxation curves ( $R^2 > 0.99$ ) and may be useful for assessing sample deformation resulting from the vacuum impregnation process. In the third study an experimental device was built in order to investigate the kinetics of the VI process. The results of this study demonstrated the efficiency of the VI, evidenced by the great amount of solution that can be inserted into a porous matrix in a short period of time. The amount of native liquid that leaves the sample influences the values of the parameters WL, SG, WR and  $X$  due to its substitution by the external solution. If this amount is not considered, the interpretation of these parameters may be misguided. In this way, this thesis presents results that should be useful for an understanding of the vacuum impregnation process of apples.

Keywords:

vacuum impregnation - mechanical properties - apple - kinetics.

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1 - DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA DE FRUTAS E VEGETAIS.....</b>	<b>4</b>
<b>1.2 - IMPREGNAÇÃO A VÁCUO.....</b>	<b>7</b>
1.2.1 - Modelagem do Processo de Impregnação a Vácuo.....	9
1.2.2 - Aplicações da Impregnação a Vácuo .....	18
<b>1.3 - TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM TECIDOS VEGETAIS SUBMETIDOS A TRATAMENTOS OSMÓTICOS.....</b>	<b>21</b>
<b>1.4 - MAÇÃ COMO MEIO PARA O ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM ALIMENTOS.....</b>	<b>24</b>
<b>1.5 - MEDIDAS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....</b>	<b>25</b>
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>29</b>
<b>2.1 - MONTAGEM DO DISPOSITIVO EXPERIMENTAL DE IMPREGNAÇÃO A VÁCUO.....</b>	<b>29</b>
2.1.1 - Obtenção das curvas de vácuo .....	30
<b>2.2 - MATERIAIS UTILIZADOS.....</b>	<b>31</b>
2.2.1 - Preparo das amostras.....	31
2.2.2 - Preparação das soluções de sacarose.....	32
2.2.3 - Determinação das propriedades físico-químicas da maçã in natura .....	33
<b>2.3 - ANÁLISES REALIZADAS NAS MAÇÃS TRATADAS OSMOTICAMENTE.....</b>	<b>34</b>
2.3.1 - Determinação dos parâmetros WL, SG e WR.....	34
2.3.2 - Determinação do conteúdo de sólidos solúveis.....	35
2.3.3 - Determinação da fração volumétrica impregnada da maçã .....	35
<b>2.4 – MEDIDA DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS .....</b>	<b>36</b>
<b>2.5- IMPREGNAÇÃO A VÁCUO.....</b>	<b>37</b>
2.5.1 - Influência da concentração da solução.....	37
2.5.2 - Influência do período de vácuo e do período de relaxação.....	38
2.5.3 - Influência da relação entre os períodos de vácuo e relaxação .....	38
2.5.4 - Influência da intensidade do vácuo aplicado ( $P_1$ ).....	38
<b>2.6. MONTAGEM DO EQUIPAMENTO PARA ESTUDO DA CINÉTICA DO PROCESSO DE IV.....</b>	<b>40</b>
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
<b>3.1- PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS MAÇÃS IN NATURA E DAS SOLUÇÕES DE SACAROSE .....</b>	<b>44</b>

<b>3.2 - EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NO CONTEÚDO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS FINAL E NOS PARÂMETROS WL, SG, WR</b> .....	<b>48</b>
3.2.1 - Efeito da concentração da solução de sacarose (CSS).....	48
3.2.2- Efeito do período de vácuo e do período de relaxação .....	51
3.2.3 - Efeito da relação entre os períodos de vácuo e de relaxação .....	54
3.2.4 - Efeito da intensidade de vácuo .....	58
<b>3.3 - PROPRIEDADES MECÂNICAS</b> .....	<b>60</b>
3.3.1 – Efeito da concentração da solução de sacarose .....	60
3.3.2 - Efeito da duração dos períodos de vácuo e de relaxação .....	65
3.3.3 - Efeito da relação entre os períodos de vácuo e de relaxação .....	67
3.3.5 - Efeito da intensidade de vácuo .....	70
<b>3.4. ESTUDO DA CINÉTICA DA IMPREGNAÇÃO A VÁCUO</b> .....	<b>72</b>
<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>76</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>78</b>

## LISTA DE FIGURAS

### ***CAPITULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

<b>Figura 1.1</b> - Representação esquemática das possíveis respostas viscosas que podem ocorrer na matriz porosa durante a IV.....	8
<b>Figura 1.2</b> - Representação da ocorrência do mecanismo HDM em um poro ideal .....	10
<b>Figura 1.3</b> - Representação da ocorrência do HDM acoplado com o DRP em um poro ideal .....	14
<b>Figura 1.4</b> - Vias de transporte da água no tecido vegetal. ....	22
<b>Figura 1.5</b> - Curvas de relaxação para materiais com diferentes comportamentos viscoelásticos.....	26
<b>Figura 1.6</b> - Normalização e caracterização das curvas de relaxação segundo o modelo proposto por Peleg .....	27

### ***CAPITULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS***

<b>Figura 2.1</b> - Representação esquemática do equipamento montado para ensaios de impregnação a vácuo.....	30
<b>Figura 2.2</b> - Curvas de pressão obtidas para as duas câmaras de vácuo utilizadas.....	31
<b>Figura 2.3</b> - (a) Representação do sentido do corte das amostras de maçã, (b) Dispositivo montado para corte das maçãs.....	32
<b>Figura 2.4</b> - Representação esquemática do teste de relaxação e do cálculo da deformação ( <i>strain</i> ).....	36
<b>Figura 2.5</b> - Dispositivo de vazamentos calibrados para obtenção de diferentes curvas de vácuo.....	39
<b>Figura 2.6</b> - Curvas de vácuo obtidas com o dispositivo de vazamentos calibrados.....	39
<b>Figura 2.7</b> - Representação esquemática do equipamento montado para estudo da cinética de IV.....	41
<b>Figura 2.8</b> - Representação esquemática do balanço de forças no sistema, medido pela célula de carga.....	41

### **CAPITULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

<b>Figura 3.1</b> - Viscosidade das soluções de sacarose em concentrações de 0-60 °Brix.....	45
<b>Figura 3.2</b> - Densidade das soluções de sacarose em concentrações de 0-60 °Brix.....	46
<b>Figura 3.3</b> - Atividade de água das soluções de sacarose em concentrações de 0-60 °Brix.....	46
<b>Figura 3.4</b> - Efeito da concentração da solução de sacarose parâmetros WG, SG e WI. Experimentos realizados a 30 °C, utilizando-se 15 min de vácuo seguido por 25 min à pressão atmosférica.....	49
<b>Figura 3.5</b> - Conteúdo de sólidos solúveis da amostra ao final da IV com diferentes soluções de sacarose.....	50
<b>Figura 3.6</b> - Influência dos períodos de vácuo e de relaxação no conteúdo final de sólidos solúveis das maçãs submetidas a IV com uma solução isotônica a 30 °C.....	51
<b>Figura 3.7</b> - Influência dos períodos de vácuo e de relaxação nos parâmetros WG, SG e WI. Ensaio com solução isotônica a 30 °C.....	53
<b>Figura 3.8</b> - Conteúdo de sólidos solúveis ao final da IV com um tempo total de processo de 40 min. Soluções de sacarose com concentrações de 50 °Brix e 21,8 °Brix foram utilizadas, a 30 °C.....	54
<b>Figura 3.9</b> - Efeito da relação entre os períodos de vácuo e de relaxação nos parâmetros WL, SG e WI. Soluções de sacarose com concentrações de 50 °Brix e 21,8 °Brix foram utilizadas, a 30° C.....	55
<b>Figura 3.10</b> - Efeito da intensidade de vácuo nos parâmetros WG, SG e WI. Experimentos com solução isotônica utilizando-se 15 min de vácuo seguido por 25 min à pressão atmosférica a 30° C.....	58
<b>Figura 3.11</b> - Valores experimentais da fração volumétrica da amostra impregnada ( $X$ ), em função fração volumétrica do poro impregnado ( $X_v$ ).....	59
<b>Figura 3.12</b> - Curvas de Relaxação para as amostras de maçã submetidas a IV com diferentes soluções (a) hipotônicas e (b) hipertônicas (T=30 °C, $t_1=15$ min, $t_2= 25$ min).....	61
<b>Figura 3.13</b> - (a) Tempo de relaxação e (b) Tensão máxima para as amostras de maçã submetidas a IV com diferentes soluções.....	63
<b>Figura 3.14</b> - Tensão máxima em função do conteúdo de umidade final para as amostras de maçã submetidas a IV com diferentes soluções.....	64

- Figura 3.15** - Curvas de Relaxação para as amostras de maçã submetidas a IV variando-se a relação entre os períodos de vácuo e de relaxação a 30 °C. (a) 50 ° Brix e (b) 21,8 ° Brix..... 67
- Figura 3.16** - Tempo de relaxação e Tensão máxima em função dos períodos de vácuo-relaxação e Tensão máxima em função do conteúdo de umidade final para as amostras de maçã submetidas a IV variando a relação entre os períodos de vácuo-relaxação a 30 °C..... 68
- Figura 3.17** - Curvas da cinética de impregnação a vácuo com tempo total de processo de 45 min..... 72
- Figura 3.18** - Comparação entre os valores da fração volumétrica efetiva da amostra impregnada calculada pela Equação 2.5, com os valores da fração real da amostra preenchida pela solução pela ação do HDM. Tempo total de processo de 45 min..... 74
- Figura 3.19** - Percentagem do volume total de solução impregnado em função do período de relaxação. Tempo total de processo de 45 min..... 75

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> - Propriedades físico-químicas da maçã ( <i>var. Gala</i> ).....	45
<b>Tabela 3.2</b> - Valores da Tensão máxima, do Tempo de relaxação e dos parâmetros do modelo de Peleg para as amostras de maçã in natura submetidas ao teste de relaxação.....	60
<b>Tabela 3.3</b> - Valores dos parâmetros de Peleg <i>a</i> e <i>b</i> para as amostras tratadas com soluções de sacarose com concentrações diferentes.....	62
<b>Tabela 3.4</b> - Valores dos parâmetros de Peleg <i>a</i> e <i>b</i> , Tempo de relaxação e Tensão máxima para as amostras tratadas com períodos de vácuo e de relaxação diferentes .....	65
<b>Tabela 3.5</b> - Valores dos parâmetros de Peleg <i>a</i> e <i>b</i> para as amostras submetidas a IV variando-se a relação entre os períodos de vácuo-relaxação.....	69
<b>Tabela 3.6</b> - Valores dos parâmetros de Peleg <i>a</i> e <i>b</i> , Tempo de relaxação e Tensão máxima para as amostras submetidas a IV variando-se a intensidade de vácuo.....	70

## ***INTRODUÇÃO***

A remoção da água dos alimentos tem sido utilizada há séculos como meio de preservação dos alimentos. Neste contexto, a desidratação osmótica (DO) tem sido proposta para a obtenção de produtos com conteúdo intermediário de umidade, como um processo preliminar à secagem, pasteurização ou congelamento (AZUARA et al., 1992).

Nos últimos anos, a impregnação a vácuo (IV) tem sido estudada como uma alternativa aos processos osmótico-difusivos. Vários trabalhos têm relatado a aplicação de vácuo em processos de desidratação osmótica de frutas, como uma alternativa para melhorar a impregnação de um soluto e diminuir o tempo de contato necessário entre as fases líquida e sólida.

Pesquisadores da Universidade Politécnica de Valência têm contribuído com avanços significantes no entendimento dos mecanismos de transferência de massa que ocorrem em nível celular e microestrutural durante a impregnação a vácuo (FITO, 1994; FITO e PASTOR, 1994; FITO et al., 1996). Estes autores demonstraram que o mecanismo hidrodinâmico de transporte de água e solutos, controlado por gradientes macroscópicos de pressão, é o principal mecanismo de “transferência de massa” na desidratação osmótica a vácuo de alimentos porosos.

O processo de impregnação a vácuo consiste na imersão de um produto poroso na solução impregnante, aplicando-se vácuo por um dado período de tempo ( $t_1$ ), ocasionando a saída da maior parte dos gases oclusos nos poros. Após o período de vácuo, a pressão atmosférica é restabelecida no sistema e a amostra permanece imersa na solução por um

período de tempo  $t_2$ , no qual ocorre a entrada da solução externa pela ação do mecanismo hidrodinâmico (HDM).

Em alimentos sólidos porosos como algumas frutas e vegetais, os mecanismos de transferência de massa são difíceis de serem identificados devido à complexa morfologia dos tecidos (KEURENTJES et al., 1992). Desta forma, qualquer tentativa de descrever estes fenômenos requer pelo menos o conhecimento da densidade e da porosidade dos produtos e de suas mudanças durante o processamento. O conhecimento de outras modificações estruturais que ocorrem no nível celular também pode ser bastante útil na compreensão das propriedades de textura dos produtos após a impregnação (KRISHNA e WESSELINGH, 1997; NIETO et al., 2004).

A maçã tem sido freqüentemente utilizada como meio de estudo dos fenômenos de transferência de massa que ocorrem em alimentos sólidos porosos devido a sua estrutura aparentemente homogênea. O estado de Santa Catarina é o maior produtor brasileiro de maçãs, contribuindo com mais de 50% da produção nacional (INSTITUTO CEPA, 2004).

Neste trabalho, foram estudados diversos aspectos da IV de maçãs, visando compreender a fenomenologia e as influências dos parâmetros de processo nas propriedades das frutas impregnadas. Espera-se com isso ter contribuído para criar alternativas tecnológicas para o aproveitamento industrial das maçãs brasileiras.

### ***Objetivos do Trabalho***

Este trabalho teve como objetivo principal estudar os diversos parâmetros que influenciam no processo de impregnação a vácuo de soluções de sacarose em maçãs da variedade *Gala*. Paralelamente, estudar as mudanças de textura que ocorrem na estrutura dos frutos após o processo de impregnação, através de medidas mecânicas de deformação e relaxação dos mesmos, quando submetidos a esforços previamente definidos.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- a) a montagem de um dispositivo experimental para o estudo dos parâmetros que influenciam na impregnação a vácuo de alimentos porosos;
- b) o estudo do efeito do tempo de aplicação do vácuo, do período de relaxação, da concentração das soluções de sacarose e da intensidade de vácuo na quantidade de sólidos impregnada e na perda de água obtida;
- c) a análise da textura das frutas após a desidratação osmótica a vácuo realizada em diferentes condições de tempo de processo, concentração de solução e intensidade de vácuo.
- d) a montagem de um dispositivo experimental para o estudo da cinética de impregnação a vácuo.

### ***Estrutura do Trabalho***

Este trabalho está estruturado em capítulos. No primeiro capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica, abordando os assuntos referentes aos processos de desidratação osmótica e de impregnação a vácuo, a modelagem matemática do processo de IV, a transferência de massa em tecidos vegetais e a medida das propriedades mecânicas de frutas e vegetais. O segundo capítulo, referente a material e métodos, descreve com detalhes a montagem dos equipamentos utilizados nos ensaios de IV, bem como a metodologia utilizada para os cálculos dos parâmetros de interesse e das propriedades mecânicas. Os resultados experimentais são apresentados e discutidos no terceiro capítulo. As seções seguintes apresentam as conclusões e as referências bibliográficas e finalizam este trabalho.

# ***CAPÍTULO I***

## ***REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

Este capítulo foi dividido em tópicos. No primeiro tópico apresenta-se uma breve revisão sobre o processo de desidratação osmótica de frutas e vegetais. O segundo tópico aborda a técnica de impregnação a vácuo, os modelos físico-matemáticos existentes para esse processo e as suas principais aplicações em alimentos. No terceiro tópico é apresentada uma breve revisão sobre os mecanismos de transferência de massa em tecidos vegetais. Uma vez que a maçã foi a matéria-prima utilizada neste trabalho, esta foi abordada separadamente no quarto tópico. O quinto tópico aborda a medida das propriedades mecânicas de materiais viscoelásticos e finaliza este capítulo.

### ***1.1 - DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA DE FRUTAS E VEGETAIS***

A desidratação osmótica é um processo utilizado para a remoção parcial da água dos alimentos, como frutas e vegetais, e consiste na imersão do alimento em uma solução com alta pressão osmótica e baixa atividade de água (MARCOTTE, TOUPIN e LE MAGUER, 1991; RAOULT-WACK, 1994; KAYMAN-ERTEKIN e SULTANOGLU, 2000).

Dentre outras técnicas de desidratação, a DO tem recebido uma grande atenção devido à possibilidade da utilização de temperaturas mais baixas, o que é conveniente para produtos termosensíveis. A utilização de temperaturas brandas evita danos pelo calor na textura, cor e sabor, obtendo-se um produto final com boa qualidade (TORREGIANI, 1993; PANAGIOTOU, KARATHANOS e MAROULIS, 1999). Por outro lado, trata-se de um processo com baixo consumo de energia uma vez que não há mudança de fase (BOLIN et al.,

1983; RAOULT-WACK, 1994; PANAGIOTOU, KARATHANOS e MAROULIS, 1999; REPPA et al., 1999; RASTOGI et al., 2002; PAN et al., 2003).

A pesquisa sobre a desidratação osmótica dos alimentos foi iniciada em 1966 por Ponting e colaboradores (PONTING et al., 1966) e desde então vários estudos sobre este processo vêm sendo publicados (RASTOGI, et al. 2002).

A DO vem sendo utilizada como pré-tratamento, precedendo processos como o congelamento (HAWKES e FLINK, 1978; TREGUNNO e GOFF, 1996; TALENS et al., 2003), a secagem a vácuo (KROKIDA e MAROULIS, 2000) ou a secagem tradicional (REPPA et al., 1999; RASTOGI et al., 2002; PARK, BIN e BROD, 2002; PAN et al., 2003).

A DO melhora a textura e a estabilidade dos pigmentos durante a estocagem (RAOULT-WACK, 1994) e reduz a atividade de água dos alimentos, inibindo o crescimento microbiano (RASTOGI et al., 2002), previne o escurecimento enzimático e limita o uso de SO<sub>2</sub> (POINTING, 1973; REPPA et al., 1999). Além disso, a DO aumenta o tempo de vida de prateleira de frutas usadas em sobremesas, reduz a perda de aroma em produtos secos ou com umidade intermediária e diminui as mudanças na textura provocadas pelo congelamento (MAVROUDIS, GEKAS e SJÖHOLM, 1998).

Na DO de vegetais a complexa estrutura da parede celular atua como uma membrana semipermeável, que não é completamente seletiva (KOWALSKA e LENART, 2001), permitindo dois fluxos principais de transferência de massa (TM). Devido à diferença entre o potencial químico da água na solução externa e no produto, ocorre um fluxo de água do alimento para solução. Por outro lado, devido à estrutura aberta do tecido celular nos espaços intercelulares, ocorre a difusão do soluto da solução externa para o alimento (TORREGGIANI, 1993; RAOULT-WACK, 1994).

Além dos dois principais fluxos de transferência de massa, mudanças estruturais no alimento podem ocorrer durante a DO, como a deformação das células, alterações fisiológicas e a perda de solutos nativos do produto para a solução (RAOULT-WACK, 1994; CHIRALT e FITO, 2003; CHIRALT e TALENS, 2005). Estes fenômenos provocam mudanças nas propriedades macroscópicas do alimento, como as propriedades ópticas e mecânicas, relacionadas com a aparência e com a textura, respectivamente (TORREGGIANI e BERTOLO, 2001; CHIRALT et al., 2001a; TALENS et al., 2002).

Muitos autores têm estudado as variáveis que influenciam na cinética da desidratação osmótica de frutas e vegetais como o tipo de soluto, a composição da solução (HAWKES e FLINK, 1978; LERICI et al., 1985), a temperatura da solução (REPPA et al., 1999; OZEN et al., 2002; MADAMBA e LOPEZ, 2002), a concentração da solução (HAWKES e FLINK, 1978; REPPA et al., 1999; OZEN et al., 2002; MADAMBA e LOPEZ, 2002; GIRALDO et al., 2003), o tempo de processo (OZEN et al., 2002; MADAMBA e LOPEZ, 2002), a geometria das amostras (VAN NIEUWENHUIJZEN, ZAREIFARD e RAMASWAMY, 2001; MADAMBA e LOPEZ, 2002) e o nível de agitação da solução osmótica (MAVROUDIS, GEKAS e SJÖHOLM, 1998).

Diversas estratégias tem sido estudadas com o objetivo de se obter um aumento na transferência de massa durante a DO, como o aumento da temperatura da solução, aumento da concentração da solução ou o aumento do tempo de processo. Entretanto, todas estas estratégias são limitadas, uma vez que provocam mudanças indesejáveis no aroma, cor e textura do alimento (SHI e FITO, 1994).

Vários estudos têm demonstrado que o uso do vácuo na desidratação osmótica resulta em um aumento na taxa de perda de água e do ganho de sólidos (ZOZULEVICH e D'YACHENKO, 1969; SHI e FITO, 1994; FITO, 1994; FITO et al. 1996; MARTÍNEZ-MONZO et al., 1998; MÚJICA-PAZ et al., 2003 ab; MORENO et al., 2004).

## 1.2 - IMPREGNAÇÃO A VÁCUO

A impregnação a vácuo (IV) de alimentos porosos consiste na troca do gás e/ou líquido aprisionados dentro do poro do alimento por um líquido externo, devido aos gradientes de pressão promovidos pela aplicação do vácuo seguida da recuperação da pressão atmosférica, em um recipiente contendo o alimento imerso em uma solução impregnante. Este mecanismo de impregnação foi denominado Mecanismo Hidrodinâmico (FITO, 1994; FITO e PASTOR, 1994; FITO et al., 1996).

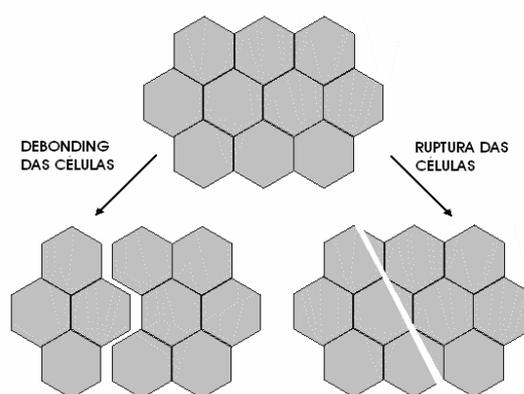
Os primeiros estudos utilizando vácuo na desidratação osmótica datam de 1969 (ZOZULEVICH e D'YACHENKO, 1969), que demonstraram que a utilização do vácuo implicava uma cinética de desidratação mais rápida. As condições do vácuo promovem cinéticas de “transferência de massa” mais rápidas devido à ação do mecanismo hidrodinâmico (HDM) acoplado com o mecanismo difusivo. O vácuo é especialmente eficaz em promover o HDM em produtos altamente porosos (CHÁFER et al., 2001).

No processo de IV, o produto é imerso na solução que se deseja impregnar e submete-se o sistema a uma pressão subatmosférica ( $P_1$ ) por um dado período de tempo ( $t_1$ ), suficiente para a degaseificação parcial do alimento. Após este período, a pressão atmosférica ( $P_2$ ) é restabelecida e o produto é mantido imerso na solução por um tempo  $t_2$  (FITO, 1994, FITO et al., 1996; MARTÍNEZ-MONZÓ et al., 1998).

No primeiro passo (período de vácuo), o gás ocluso nos poros se expande e flui para fora da amostra. Quando a pressão interna se iguala à pressão de vácuo aplicada, uma quantidade de líquido penetra os poros, devido à ação das forças capilares. Quando a pressão atmosférica é restaurada, o gás residual na amostra se comprime, conduzindo à impregnação dos poros do produto pela solução externa. Este fenômeno implica uma mudança composicional rápida no produto e modifica as suas condições para a transferência de massa (FITO et al., 1996, MARTÍNEZ-MONZÓ et al., 1998, BARAT, FITO e CHIRALT, 2001).

As mudanças induzidas na amostra pelo processo de IV são resultado tanto do preenchimento dos poros pela solução externa quanto da deformação (expansão-compressão) do volume da amostra, provocada pela variação da pressão. O preenchimento dos poros implica: (a) um aumento na área de contato entre as células e a solução osmótica; (b) uma rápida mudança na força motriz do processo, uma vez que a composição total da amostra se

modifica com a impregnação da solução; (c) um aumento da área de transferência de massa disponível para difusão de água e solutos, (d) a deformação das células com a perda de água (FITO et al., 2001a). A deformação do volume de amostra implica um acúmulo da tensão mecânica nas zonas de ligação célula-célula. A subsequente relaxação da tensão se manifesta através da recuperação do volume ou através de uma resposta viscosa como o *debonding* ou a ruptura das células (CHIRALT e FITO, 2003), representados esquematicamente na Figura 1.1.



**Figura 1.1** - Representação esquemática das possíveis respostas viscosas (*debonding* e ruptura das células) que podem ocorrer na matriz porosa durante a IV (CHIRALT et. al, 2001a)

A impregnação a vácuo de alimentos permite a introdução de substâncias dissolvidas ou dispersas em uma fase líquida diretamente na estrutura porosa do alimento, permitindo desta forma mudanças na composição e estrutura dos alimentos, de forma rápida e controlada (SALVATORI et al., 1998a). Desta forma, a IV pode aumentar a taxa de transferência de massa em muitos processos nos quais operações sólido-líquido estão presentes: salga, desidratação osmótica de frutas, acidificação, adição de preservativos, adição de probióticos, entre outros (MARTÍNEZ-MONZÓ et al., 1998; CHIRALT et al., 2001b; MÚJICA-PAZ et al., 2003ab; BETORET et al., 2003). Além disso, a impregnação a vácuo diminui o processo de escurecimento enzimático devido à troca do gás e líquido oclusos nos poros por uma solução externa (CHÁFER et al., 2002).

Quando se utiliza a IV na desidratação osmótica o processo é usualmente chamado de desidratação osmótica a vácuo (DOV). Quando a IV é aplicada no início do processo de tratamento osmótico, por um curto período de tempo, o processo é chamado de desidratação osmótica com pulso de vácuo (PVOD), e afeta positivamente o processo e a qualidade do produto final em muitas frutas, alterando de maneira significativa o comportamento da transferência de massa na amostra (CHÁFER et al., 2001, CHÁFER et al., 2002).

O efeito da aplicação do vácuo na cinética de desidratação não pode ser explicado com base nos mecanismos de transporte difusionais e osmóticos. Fito (1994) propôs o primeiro modelo matemático buscando descrever fisicamente o mecanismo de “transferência de massa” na impregnação a vácuo, denominado Mecanismo Hidrodinâmico (HDM).

#### *1.2.1 - Modelagem do Processo de Impregnação a Vácuo*

O primeiro estudo de um modelo matemático teórico para explicar o que acontece em cada etapa da impregnação a vácuo foi apresentado por Fito (1994). Neste modelo a fração volumétrica da amostra impregnada foi modelada como uma função da porosidade efetiva do produto e de uma taxa de compressão. O modelo do HDM permite o cálculo da fração volumétrica da amostra impregnada, ocasionada por gradientes macroscópicos de pressão e pela ação da capilaridade.

Fito et al. (1996) propuseram também um modelo matemático considerando a possibilidade da deformação da matriz porosa, relacionada às propriedades viscoelásticas dos alimentos sólidos, denominado Fenômeno de Deformação-Relaxação (DRP). Uma breve demonstração do desenvolvimento do modelo do Mecanismo Hidrodinâmico e do modelo do Acoplamento do HDM ao Fenômeno de Deformação-Relaxação é apresentada nos itens 1.2.1.1 e 1.2.1.2.

## 1.2.1.1 - Modelo do Mecanismo Hidrodinâmico (FITO, 1994).

Considera-se um poro cilíndrico ideal, com diâmetro  $D$  e comprimento  $z$ , preenchido com gás e imerso na solução osmótica (Figura 1.2). A penetração do líquido nos poros ocorrerá devido aos gradientes de pressão, ocasionados pela aplicação do vácuo e pelo mecanismo de capilaridade.

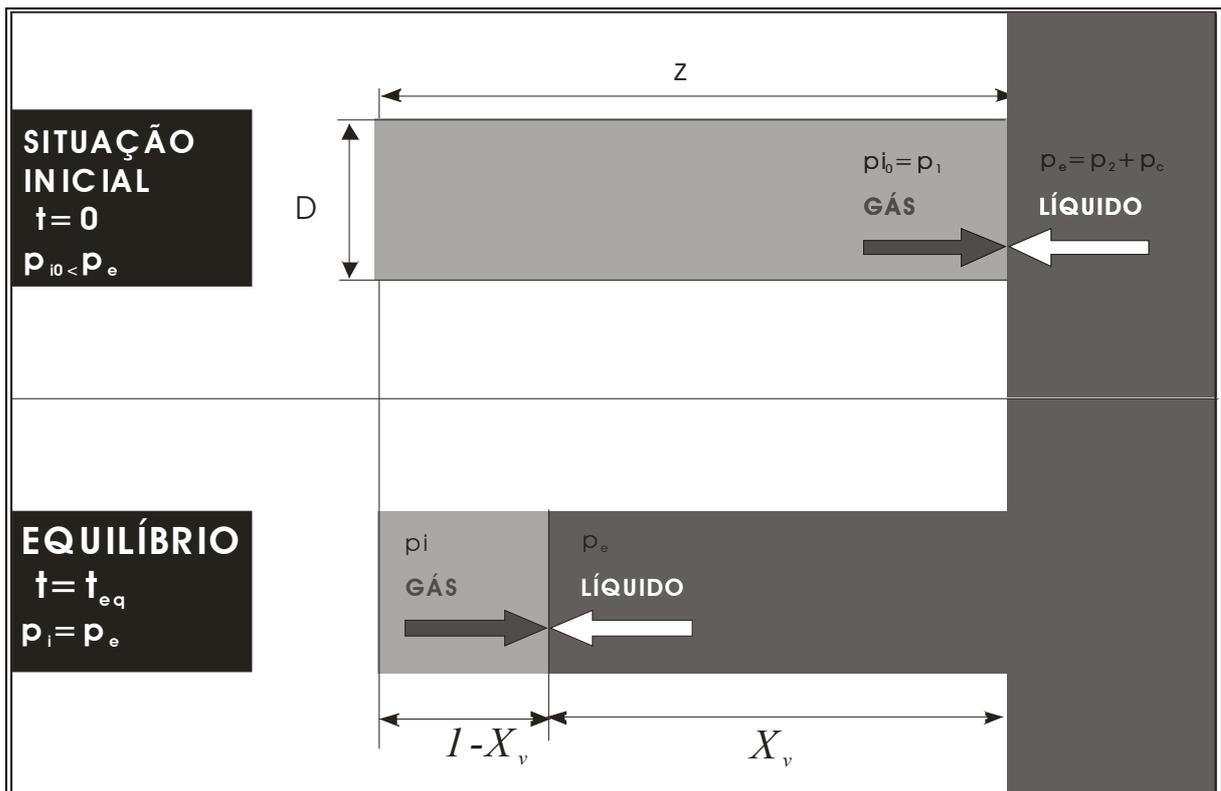


Figura 1.2 - Representação do mecanismo do HDM em um poro ideal (FITO, 1994).

Inicialmente, o gás no interior do poro se encontra a uma pressão  $p_i$ . A pressão na interface gás-líquido ( $p_e$ ) é maior do que  $p_i$ , mesmo quando o sistema se encontra a pressão constante, devido aos efeitos capilares. Neste momento, a diferença de pressão  $\Delta p = p_e - p_i$  é igual a pressão capilar ( $p_c$ ), dada pela Equação de Young-Laplace ( $p_c = 8\sigma/D^2$ ), como uma função do diâmetro do poro ( $D$ ) e da tensão superficial do líquido ( $\sigma$ ). Desta forma, logo após a imersão do sólido poroso na solução, uma pequena quantidade de solução osmótica penetra o poro, devido à pressão capilar.

A Equação de Poiseuille descreve a queda de pressão num tubo, para escoamento laminar, sendo a queda de pressão uma função da viscosidade do líquido. Desta forma, a taxa de penetração do líquido pelo HDM pode ser estimada pela Equação de Poiseuille (Equação 1.1).

$$-\Delta p + \frac{32\mu z^2}{D^2} X_v \frac{dX_v}{dt} = 0 \quad (1.1)$$

onde  $\mu$  é a viscosidade do líquido, e  $X_v$  é a fração volumétrica do poro ocupado pelo líquido pela ação do HDM, conforme esquematizado na Figura 1.2. Assumindo que com o restabelecimento da pressão atmosférica ocorra uma compressão isotérmica e utilizando-se a lei dos Gases Ideais ( $PV = nRT$ ), obtém-se a Equação 1.2.

$$-\Delta p = p_e - \frac{P_{i0}}{(1 - X_v)} \quad (1.2)$$

Substituindo  $\Delta p$  (Equação 1.2) na Equação de Poiseuille (Equação 1.1), obtém-se a Equação 1.3:

$$p_e - \frac{P_{i0}}{(1 - X_v)} + \frac{32\mu z^2}{D^2} X_v \frac{dX_v}{dt} = 0 \quad (1.3)$$

Na IV, o gradiente de pressão vai diminuindo à medida que o gás que está dentro do poro, inicialmente à pressão de vácuo, vai sendo comprimido quando se restabelece a pressão atmosférica. Ou seja, a pressão interna vai aumentando e o gradiente de pressão vai diminuindo com a entrada de líquido.

A condição de equilíbrio será alcançada quando as pressões  $p_e$  e  $p_i$  forem iguais. Nesse instante, o menisco se estabiliza e tem-se que  $\frac{dX_v}{dt} = 0$ . Nessa condição, a fração do volume do poro ocupado pelo líquido será dada por:

$$X_v = \frac{(p_e - P_{i0})}{p_e} \quad (1.4)$$

A pressão externa é dada por  $p_e = p_2 + p_c$ , onde  $p_2$  é a pressão atmosférica. A pressão interna inicial é a pressão de vácuo, ou seja,  $p_{i0} = p_1$ . Substituindo na Equação 1.4, obtém-se que:

$$X_v = \frac{(p_2 + p_c - p_1)}{(p_2 + p_c)} \quad (1.5).$$

A pressão capilar ( $p_c$ ) pode ser calculada mediante a Equação de Young-Laplace. Definindo-se  $R = \frac{p_2}{p_1}$  como a taxa de compressão aparente,  $p_r = \frac{p_c}{p_1}$  como a pressão reduzida e  $r = R + p_r$  como a taxa de compressão real, obtém-se que a fração volumétrica do poro ocupado por líquido é dada pela Equação 1.6.

$$X_v = 1 - \frac{1}{r} \quad (1.6)$$

Como  $p_r$  é muito menor que  $R$  quando se trabalha a baixas pressões (vácuo), a quantidade de líquido que entra por capilaridade pode ser desprezada na impregnação a vácuo.

Para se obter a fração volumétrica da amostra ocupada pelo líquido, multiplica-se  $X_v$  pela porosidade efetiva ( $\varepsilon_e$ ), definida como a fração volumétrica total da amostra ocupada pelo gás ou fração volumétrica da amostra disponível para ação do HDM. A fração volumétrica de líquido transferido ao total da amostra pelo HDM será dada pela Equação 1.7.

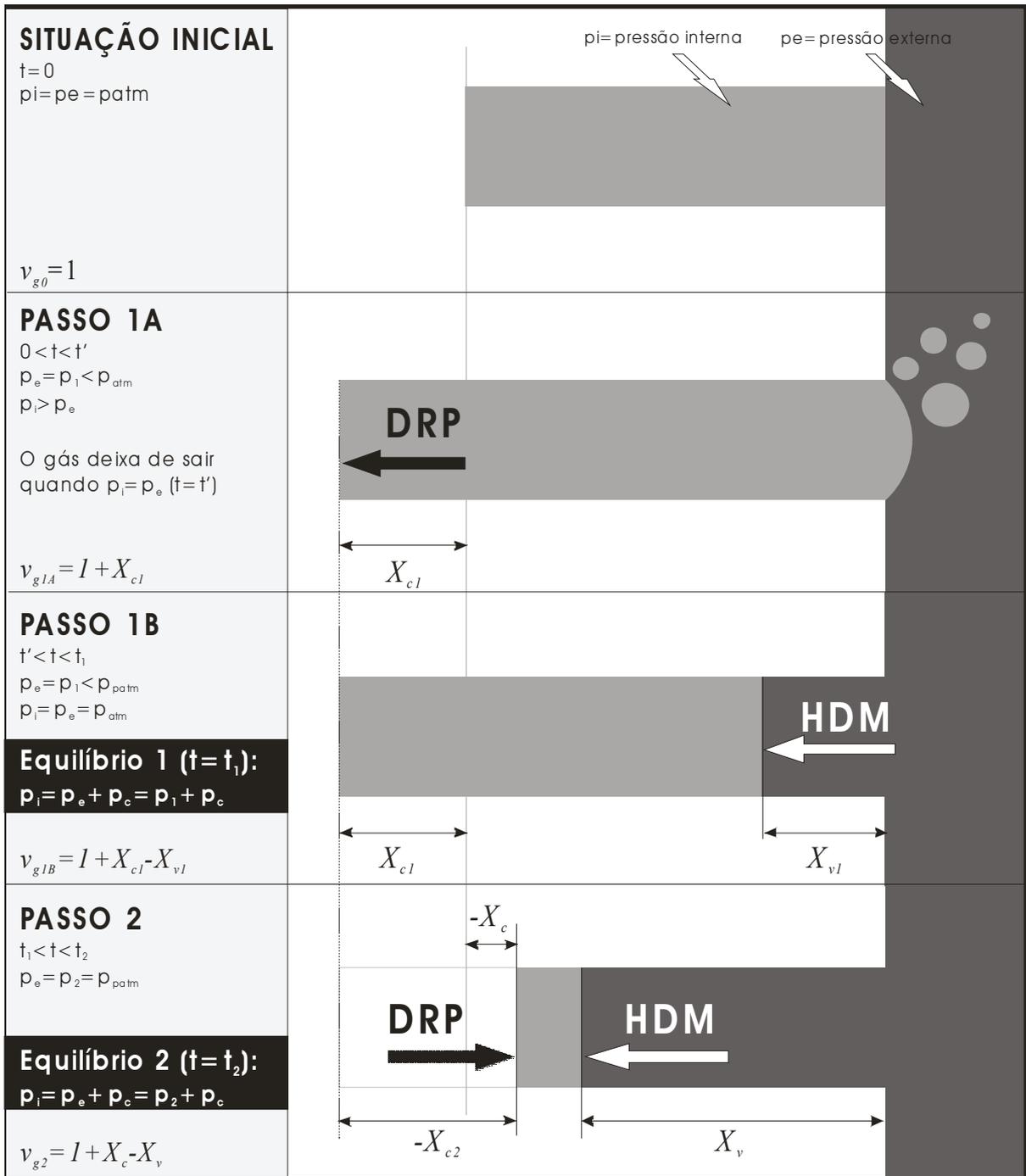
$$X = \varepsilon_e X_v. \quad (1.7)$$

### 1.2.1.2 – Modelo do Acoplamento do HDM com o Fenômeno de Deformação-Relaxação (FITO et al., 1996).

Para produtos porosos com características viscoelásticas, o modelo do HDM foi estendido, uma vez que neste caso as mudanças de pressão causam, além dos fluxos de gás e líquido, o fenômeno de deformação-relaxação da matriz sólida (DRP). O acoplamento da deformação e da impregnação na amostra depende dos tempos característicos de cada fenômeno, que são definidos respectivamente pelas propriedades mecânicas da amostra e pela queda de pressão durante a entrada do líquido nos poros (FITO e CHIRALT, 2000).

Durante o primeiro passo da impregnação a vácuo, o volume do produto tende a aumentar (inchar), sendo esse fenômeno associado à expansão do gás dentro dos poros. Isto ocorre até que a pressão interna se iguale à pressão externa. A amostra então relaxa e ocorre uma entrada capilar de líquido. Durante esta etapa ocorre ainda a saída de líquido nativo presente nos poros, carregado pelo gás que deixa a amostra. No segundo passo a compressão pode ocasionar a deformação do volume da amostra e a subsequente relaxação, juntamente com a penetração do líquido nos poros, pela ação do Mecanismo Hidrodinâmico. As propriedades mecânicas da matriz sólida e as propriedades de escoamento do líquido que penetra os poros irão definir os tempos característicos de penetração e de deformação-relaxação, responsáveis pela impregnação final e deformação das amostras no equilíbrio (FITO et al., 1996; FITO e CHIRALT, 2000).

A Figura 1.3 apresenta uma representação esquemática do poro de um produto poroso, submetido ao processo de impregnação a vácuo, e os passos característicos deste processo, modelado por Fito et al. (1996).



**Figura 1.3** - Representação da ocorrência do HDM acoplado com o DRP em um poro ideal (FITO et al., 1996).

No modelo do HDM acoplado com o DRP descrito por Fito et. al (1996), o volume de gás preso dentro do poro no tempo  $t = 0$ , antes de qualquer interação sólido-líquido, é selecionado como referência para os cálculos. Define-se a variável  $v_g$  como a fração volumétrica de gás ocluso no poro, com relação ao seu volume inicial e, portanto, no tempo  $t = 0$ ,  $v_{g_0} = 1$ .

A porosidade efetiva ( $\varepsilon_e$ ) é definida como a fração volumétrica total da amostra ocupada pelo gás ou fração volumétrica da amostra disponível para ação do HDM:

$$\varepsilon_e = \frac{v_{g_0}}{v_0} \quad (1.8)$$

Na impregnação a vácuo, a pressão de vácuo  $p_1$  é aplicada no sistema durante um tempo  $t_1$ . Esta situação resulta em uma expansão do gás preso dentro do poro (que sai parcialmente) e, com alguma extensão, a matriz sólida pode ser deformada (Passo 1.A na Figura 1.3) aumentando o valor de  $v_g$ .

No tempo  $t=t'$ , a pressão interna do poro  $p_i$  se torna igual à pressão externa  $p_e = p_1 < p_{atm}$ , e o fluxo de gás que deixa o poro cessa. Então, o volume de gás dentro do poro terá aumentado por  $X_{c_1}$ , como consequência da deformação da matriz sólida (DRP), e a fração de gás que permanece no poro ao fim do passo 1A ( $v_{g.1A}$ ) será dada pela Equação 1.9.

$$v_{g.1A} = v_{g_0} + X_{c_1} = 1 + X_{c_1} \quad (1.9)$$

Em seguida o HDM ocorre, e o líquido externo começa a entrar no poro como um efeito da pressão capilar (Passo 1B, Figura 1.3). O gás remanescente é comprimido pelo líquido que penetra os poros e uma situação de equilíbrio é alcançada no tempo  $t=t_1$ , quando a pressão interna  $p_i$  se iguala a pressão do vácuo  $p_1$  mais a pressão de capilaridade  $p_c$ . Assume-se que nenhuma ocorrência do DRP ocorre entre  $t'$  e  $t_1$  (Passo 1B).

No equilíbrio, o volume de gás que permanece dentro do poro será menor, uma vez que este foi comprimido, e o mesmo volume de líquido penetra o poro pela ação do HDM,

devido à pressão capilar. Ao final do período de vácuo (Passo 1), a fração volumétrica do gás que permanece no poro, com relação ao volume inicial de gás, é dado pela Equação 1.10.

$$v_{g.1B} = 1 + X_{c_1} - X_{V_1} \quad (1.10)$$

onde  $X_{V_1}$  é a fração volumétrica do poro ideal ocupado por líquido como resultado do HDM no passo 1.

Finalmente, quando a pressão atmosférica é restabelecida no sistema ( $p_e = p_2 = p_{atm}$ ), forças ocasionadas pela diferença entre a pressão interna e a pressão externa podem produzir tanto deformações na matriz sólida (DRP) quanto o HDM. Considera-se novamente que qualquer mudança no volume da amostra é resultado de mudanças no volume interno de gás (compressão e/ou expansão dentro dos poros). Na nova situação de equilíbrio ( $t = t_2$ ), a mudança de volume e a penetração de líquido no poro, durante o passo 2, serão  $X_{c_2}$  e  $X_{v_2}$ , respectivamente.

O volume de líquido que penetra o poro pelo HDM ( $X_v$ ) e a deformação da matriz sólida ( $X_c$ ) podem ser calculadas como a soma das mesmas no passo 1 e no passo 2, ou seja,  $X_v = X_{v_1} + X_{v_2}$  e  $X_c = X_{c_1} + X_{c_2}$ , respectivamente.

O valor do volume de gás dentro do poro, ao fim do passo 2, pode ser expresso como (Equação 1.11):

$$v_{g_2} = 1 + X_c - X_v \quad (1.11)$$

O valor de qualquer variável que se refere ao poro ideal é estendida para o volume total da amostra multiplicando-se pela porosidade efetiva ( $\varepsilon_e$ ):

$$X = \varepsilon_e X_v \quad (1.12)$$

$$\gamma = \varepsilon_e X_c \quad (1.13)$$

onde  $X$  é a fração volumétrica da amostra ocupada por líquido e  $\gamma$  é a deformação relativa da amostra ao fim do processo.

Quando a mudança de pressão ocorre no sistema sólido-líquido, e uma situação de equilíbrio é alcançada, o HDM assume uma compressão isotérmica do gás dentro do poro, e portanto:

$$\frac{v_{g_{j+1}}}{v_{g_j}} = \frac{p_{i_j}}{p_{i_{j+1}}} \quad (1.14)$$

Esta equação só pode ser aplicada quando nenhuma perda de gás ocorre entre os tempos  $t_j$  e  $t_{j+1}$ , ou seja, o número de moles permanece constante, uma vez que se considera uma compressão isotérmica de um Gás Ideal ( $p_j v_j = p_{j+1} v_{j+1}$ ). Este critério também pode ser usado para determinar as relações entre  $X$ ,  $\gamma$  e as variáveis de operação, em cada um dos passos mostrados na Figura 1.3.

Para o passo 2 (Figura 1.3), a Equação 1.14 pode ser aplicada entre  $t=t'$  e  $t=t_2$ .

$$\frac{v_{g_2}}{v_{g_{1A}}} = \frac{p_1}{p_2 + p_c} = \frac{1}{r_2} = \frac{1 + X_c - X_v}{1 + X_{c1}} \quad (1.15)$$

e multiplicando por  $\varepsilon_e$ , resulta em:

$$X - \gamma = (\varepsilon_e + \gamma_1) \cdot \left(1 - \frac{1}{r_2}\right) - \gamma_1 \quad (1.16)$$

A Equação 1.16 relaciona a fração volumétrica da amostra impregnada ( $X$ ) e a fração volumétrica da amostra deformada ( $\gamma$ ) resultantes do processo com a porosidade efetiva ( $\varepsilon_e$ ) da amostra, a taxa de compressão no período de relaxação ( $r_2$ ) e a deformação ao fim do período de vácuo ( $\gamma_1$ ). Este modelo do acoplamento do HDM com o DRP, representado pela Equação 1.16, apresenta algumas características que dificultam sua utilização prática:

(a) o modelo, apesar de descrever fisicamente o processo, apresenta baixa capacidade de predição das variáveis de interesse  $X$  e  $\gamma$ , uma vez que as variáveis  $\varepsilon_e$  e  $\gamma_1$  são, obrigatoriamente, determinadas experimentalmente.

(b) o modelo se baseia nas condições de equilíbrio do processo, entretanto, os tempos para se chegar ao equilíbrio tanto no passo 1 (vácuo) quanto no passo 2 (relaxação) não são conhecidos e a variável tempo não é tratada no modelo.

(c) o modelo apresenta uma boa capacidade de predição somente quando não ocorre deformação, o que não acontece na maioria dos alimentos, que em sua grande maioria se comportam como sólidos viscoelásticos.

### *1.2.2 - Aplicações da Impregnação a Vácuo*

Os estudos da impregnação a vácuo têm sido voltados principalmente à sua aplicação em frutas, como maçã (FITO et al., 1996; MARTÍNEZ-MONZÓ, et al., 2000; BARAT, FITO e CHIRALT, 2001; BETORET et al., 2003; MÚJICA-PAZ et al., 2003ab), pêra (CHÁFER et al., 2002), manga (SALVATORI et al., 1998a; CHIRALT et al., 2001a; GIRALDO et al., 2003; MÚJICA-PAZ et al., 2003ab), banana (MÚJICA-PAZ et al., 2003b), pêssegos (MÚJICA-PAZ et al., 2003b), laranja (CHÁFER, PÉREZ e CHIRALT, 2003), morango (SALVATORI et al., 1998a), entre outras.

Cháfer et al. (2001) estudaram a aplicação da IV para o desenvolvimento de produtos a partir de casca de frutas cítricas, demonstrando que a IV é uma técnica viável para este tipo de produto. As cascas de frutas cítricas (laranja, mandarim, limão) demonstraram uma boa capacidade de impregnação (entre 45-70% do volume inicial), possibilitando a obtenção de produtos com características composicionais e sensoriais de interesse, dependendo de composição da solução impregnada.

A utilização de pulsos de vácuo no processamento mínimo de pêras foi estudado por Cháfer et al. (2002). Este estudo demonstrou que com a utilização de pulsos de vácuo no tratamento osmótico de pêras a cor era mais bem preservada, evitando o escurecimento, se comparado ao tratamento osmótico tradicional (DO). A aplicação do vácuo parece evitar o escurecimento, provavelmente devido à limitação do acesso do oxigênio a parte interna do tecido através dos poros intercelulares.

A impregnação a vácuo também tem sido estudada nos processos de salga (CHIRALT et al., 2001b) aplicada em carnes (DEUMIER, et al., 2003), queijos (ANDRÉS,

1995; GONZALEZ et al., 1999; GUAMIS, et al., 1997; GONZÁLEZ-MARTINEZ et al., 2002; HOFMEISTER, SOUZA e LAURINDO, 2005) presunto (BARAT et al., 2005) e peixes. Na salga a vácuo, a entrada de sal é acelerada pela combinação do Mecanismo Hidrodinâmico (HDM) e pelos fenômenos difusivos promovidos pelas diferenças de concentrações entre o produto e a solução.

Recentemente, a utilização de pulso de vácuo tem sido foco de estudos para sua utilização no processo de salga de queijo, presunto e carne de aves. Estudos experimentais demonstraram que a utilização de pulso de vácuo promove um aumento no ganho de sal e uma redução na perda de água se comparado ao processo de salga tradicional, aumentando assim o rendimento do processo (DEUMIER et al., 2003ab, DEUMIER, 2004).

Hofmeister (2003) estudou a impregnação a vácuo de sal em queijo do tipo Minas (salga a vácuo). Neste estudo, a aplicação de vácuo intermitente favoreceu o processo de salga do queijo, devido aos mecanismos de deformação e relaxação da estrutura que forma o queijo. A distribuição de sal no interior das amostras foi mais homogênea nos queijos impregnados a vácuo, quando comparada a salga convencional.

A utilização da IV para obtenção de alimentos funcionais ou com componentes fisiologicamente ativos (PAC) tem sido foco de estudos mais recentes. Neste caso, pode-se aplicar a IV para o enriquecimento de frutas e vegetais com minerais, vitaminas e outros componentes fisiologicamente ativos (FITO et al., 2001b; BETORET et al., 2003).

Betoret et al. (2003) estudaram a utilização da IV combinada com a secagem para produção de frutas secas enriquecidas com probióticos. Neste trabalho, cilindros de maçã foram impregnados com uma solução de suco de maçã comercial contendo *Saccharomyces cerevisiae*. A impregnação de *L. casei* em cilindros de maçãs também foi estudada, adicionando o microrganismo a leite integral ou suco de maçã. A concentração do probiótico após a secagem e estocagem da fruta impregnada foi similar a dos produtos probióticos lácteos comerciais. Outra aplicação recentemente estudada é a fortificação de vegetais com íons cálcio e ferro através da técnica de IV (GRAS et al., 2003, FITO et al., 2001b; BARRERA, BETORET e FITO, 2004).

Tratamentos osmóticos aplicados antes do congelamento de frutas têm sido apontados como uma ferramenta na criopreservação da fruta, principalmente devido à redução

da quantidade de água congelável ou pela impregnação de solutos específicos para esta função. Chiralt et al. (2001a) estudaram a desidratação osmótica com pulsos de vácuo em manga e kiwi com soluções de sacarose e analisaram o efeito do tratamento na criopreservação das frutas. No trabalho citado, a utilização de pulsos de vácuo não favoreceu a criopreservação do kiwi e da manga.

Martínez-Monzó et al. (1998) estudaram a impregnação de maçãs com crioprotetores e analisaram a fração de água congelável através da técnica de calorimetria diferencial de varredura e também não obtiveram mudanças significativas na temperatura de transição vítrea com a impregnação de diferentes soluções. Já a quantidade de água congelável teve uma relação linear com a atividade de água do produto, que diminuiu.

### *1.3 - TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM TECIDOS VEGETAIS SUBMETIDOS A TRATAMENTOS OSMÓTICOS*

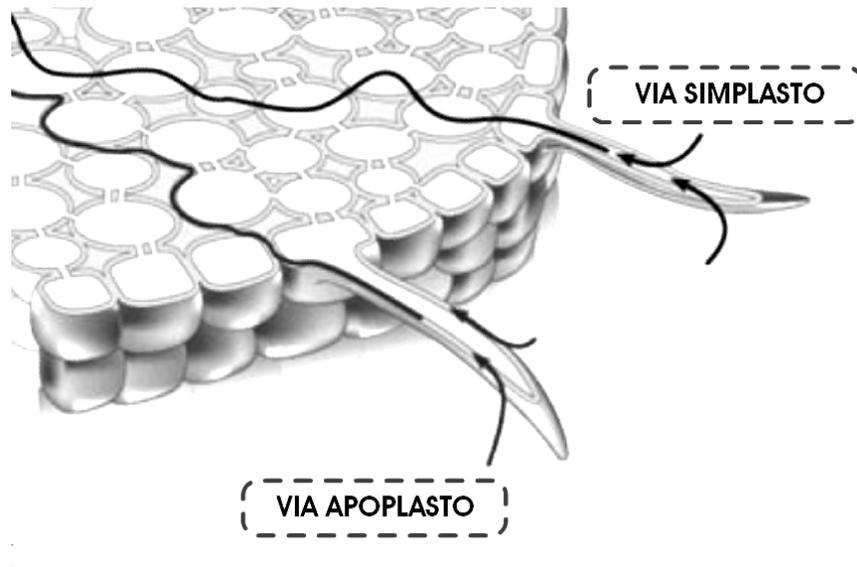
O tecido vegetal pode ser considerado como um meio poroso consistindo em fase líquida, fase gás e matriz sólida (LEWICKI e PORZECKA-PAWLAK, 2005).

As unidades estruturais fundamentais do tecido vegetal são células compostas pelo protoplasma cercado pela membrana plasmática (plasmalema) e pela parede celular. A membrana plasmática, formada por uma camada dupla de fosfolipídios infiltrada por proteínas, controla o transporte de água e de sólidos entre o protoplasma e o meio externo. O protoplasma é uma solução coloidal aquosa de proteínas e outras substâncias orgânicas e inorgânicas. O protoplasma compreende o núcleo e o citoplasma que, cercado pela membrana plasmática, constitui o protoplasto. A parede celular que cerca todas as células vegetais é composta por uma rede organizada de substâncias pécicas, hemicelulose, celulose e proteínas. A parede celular tem alta densidade de plasmodesmata, que são canais extremamente finos que agem como pontes citoplasmáticas intercelulares, e facilitam a comunicação e o transporte de materiais entre as células. Assim, o plasmodesmata une muitos protoplastos do tecido em uma unidade funcional chamada simplasto. As células são presas umas as outras através da lamela média formada por substâncias poliméricas (material pécico). Os espaços intercelulares são formados por junções da lamela média (CHIRALT e FITO, 2003).

A transferência de massa que ocorre no tecido vegetal no tratamento osmótico envolve mecanismos complexos, em sua maioria controlados pelas células das plantas. A transferência da água do tecido interno até a superfície envolve o seu transporte pelas células, através da estrutura porosa do tecido e então até a interface sólido-líquido (SHI e LE MAGUER, 2002). A interação da solução com o produto deve ser considerada em diferentes níveis: o tecido vegetal como um todo, a estrutura interna dos poros e as células cercadas por outras células e membranas (CHIRALT e FITO, 2003).

Existem três caminhos principais que a água pode seguir ao atravessar o tecido vegetal: (1) o transporte via apoplasto, que ocorre do lado externo das membranas celulares e pode ser definido como a difusão através das paredes celulares e espaços intercelulares; (2) o transporte via simplasto que ocorre dentro do plasmalema e é caracterizado pelo transporte de uma célula diretamente dentro de outra, através de pequenos canais (plasmodesmata) e (3) o

transporte transmembrana, que é definido como a troca de água que ocorre entre o interior celular (citoplasma e vacúolo) e o exterior da célula (parede celular e espaço intercelular) através da membrana da célula (MARCOTTE, TOUPIN e LE MAGUER, 1991; SHI e LE MAGUER, 2002; CHIRALT e TALENS, 2005).



**Figura 1.4** – Vias de transporte da água no tecido vegetal.

Quando frutas ou vegetais são imersos em uma solução hipertônica, o efeito eventual da desidratação celular nas propriedades de transporte irá depender fortemente das características iniciais da microestrutura do meio biológico, especialmente dos espaços intercelulares presentes no tecido vegetal (ISLAM e FLINK, 1982; LENART e FLINK, 1984). Além da remoção de parte da água inicialmente presente no alimento, o encolhimento (*shrinkage*) comumente está presente nos tratamentos osmóticos e afeta de maneira significativa a transferência de massa no tecido vegetal (SHI e LE MAGUER, 2002).

A perda de água pode provocar não somente a redução do volume, mas também alterações na membrana plasmática e sua separação da parede celular que também se deforma. Como resultado, ocorre uma tensão mecânica na lamela média, que também se altera. Quando as membranas perdem a sua funcionalidade, solutos externos se difundem

livremente por todo tecido e não somente pelos espaços intercelulares (CHIRALT e TALENS, 2005).

O comportamento da transferência de massa em tecidos vegetais submetidos a tratamento osmóticos é afetado pela fração volumétrica de espaços intercelulares (associado com o grau de compactação do empacotamento celular), pela presença de uma fase gasosa ou líquida nos poros e pelas diferentes permeabilidades das membranas celulares. Do mesmo modo, à medida que o processo progride, o desenvolvimento de mudanças nas características estruturais irá afetar também o comportamento na transferência de massa. Todos estes fatores determinarão a relação em que os diferentes mecanismos irão agir e, logo, as propriedades de transferência de massa (CHIRALT e FITO, 2003).

#### 1.4 - MAÇÃ COMO MEIO PARA O ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM ALIMENTOS

A maçã tem sido freqüentemente utilizada no estudo do fenômeno de transferência de massa e das propriedades de textura de frutas processadas (CONWAY et al., 1983; MARCOTTE, TOUPIN e LE MAGUER, 1991; FITO, 1994; FITO e PASTOR, 1994; LAZARIDES, NICKOLAIDIS e KATSANIDIS, 1995; LAZARIDES e MAVROUDIS, 1995; LAZARIDES e MAVROUDIS, 1996; MARTINEZ-MONZÓ et al., 1998). Nesses estudos, a variação das propriedades do tecido da maçã é considerada desprezível. Devido à aparente homogeneidade do tecido da maçã, se considera o meio isotrópico (PAOLETTI et al., 1993).

O tecido da maçã possui uma baixa densidade aparente ( $<1000 \text{ kg/m}^3$ ), indicando a presença de grandes espaços intercelulares, preenchidos principalmente por ar, o que influencia as características mecânicas e de textura do material (KHAN e VINCENT, 1990). Segundo Bourne (1982), as propriedades mecânicas e de textura dos alimentos apresentam um coeficiente de variabilidade em uma faixa de 10 a 25%.

Outros estudos realizados para se investigar a homogeneidade do tecido parenquimático da maçã também apresentam evidências da existência de heterogeneidade no mesmo, devido a diferenças na composição química (MASSIOT, BARON e DRILLEAU, 1994) e na morfologia e arranjo das células (VINCENT, 1989; KHAN e VINCENT, 1990).

Mavroudis, Dejmek e Sjöholm (2004) demonstraram a existência de anisotropia no tecido parenquimático de maçãs das variedades *Mutsu*, *Kim* e *Jonagold*. Nas variedades estudadas a porosidade da maçã pode diminuir entre 50-60% da casca até o núcleo. Desta forma, a utilização da maçã como meio de estudo dos fenômenos de transferência de massa que ocorrem nos processos osmóticos deve levar em conta a anisotropia do tecido parenquimático da mesma. Deve-se utilizar amostras retiradas à mesma distância do núcleo, de forma a obtê-las com características semelhantes em todos os experimentos.

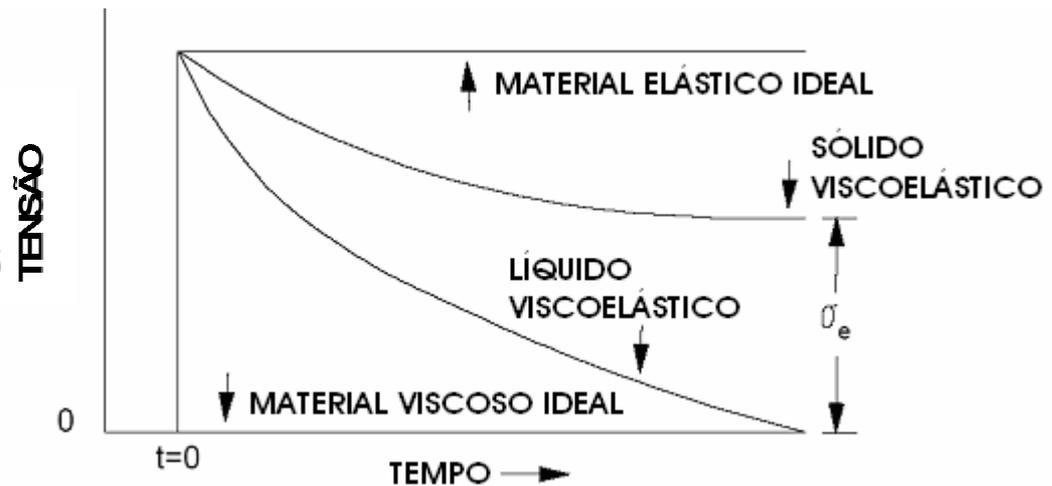
### 1.5 - MEDIDAS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

A textura é um dos parâmetros mais importantes relacionados à qualidade do produto (KROKIDA et al., 2000). As características de textura dependem das características químicas e biofísicas dos produtos (BOURNE, 1992). A textura do tecido vegetal é determinada principalmente pelas propriedades da parede celular, da lamela média e da pressão de turgor (JACKMAN e STANLEY, 1995). Além disso, outros fatores contribuem para o comportamento mecânico de tecidos vegetais. A força de ligação entre as células, a densidade do empacotamento celular, o tamanho e o formato das células, o volume ocupado pelo vacúolo, o volume ocupado pelos espaços intercelulares, a presença de grânulos de amido, a temperatura e a composição química da célula afetam as propriedades de textura do tecido vegetal (KHAN e VINCENT, 1990; CHIRALT et al., 2001a; LEWICKI e PORZECKA-PAWLAK, 2005).

As principais mudanças induzidas pelo tratamento osmótico, que afetam o comportamento mecânico dos tecidos de plantas são a perda do turgor celular, a alteração da lamela média, alteração da resistência da parede celular, estabelecimento de perfis de concentração de água e sólidos, mudança nas frações de sólido e líquido na amostra (FITO, 1994) e mudanças no tamanho e formato da amostra (SALVATORI et al., 1998ab; CHIRALT et al., 2001a). De maneira geral, com a DO ocorre o aumento da natureza viscosa dos materiais e a diminuição de sua elasticidade, causando a plastificação de sua estrutura (KROKIDA, KARATHANOS e MAROULIS, 2000).

Durante a impregnação a vácuo as amostras são submetidas a mudanças de pressão que resultam na deformação de sua estrutura celular. Esta deformação pode provocar danos nas junções entre as células e a separação das mesmas, afetando o comportamento mecânico da amostra (MARTÍNEZ-MONZÓ et al., 1998; CHIRALT et al., 2001a).

As propriedades viscoelásticas de alimentos sólidos têm sido frequentemente demonstradas através de curvas de relaxação (BOURNE, 1992). As curvas de relaxação típicas para diferentes comportamentos mecânicos são mostradas na Figura 1.5.



**Figura 1.5** – Curvas de relaxação para materiais com diferentes comportamentos viscoelásticos (STEFFE, 1996).

Em um teste de relaxação, a amostra é submetida a uma determinada deformação, que é mantida constante, enquanto a tensão requerida para manter esta deformação é medida em função do tempo. Os materiais viscoelásticos tendem a relaxar gradualmente, e se obtém uma tensão final, que depende da estrutura molecular do material que está sendo testado. Em sólidos viscoelásticos, a tensão decai até um valor de equilíbrio  $\sigma_e > 0$ .

O modelo de Maxwell tem sido freqüentemente utilizado na interpretação dos dados de testes de relaxação. No entanto, dados experimentais tem demonstrado que o modelo de Maxwell não descreve apropriadamente o comportamento viscoelástico de alguns materiais, porque não inclui um parâmetro de equilíbrio  $\sigma_e$ . A condição de equilíbrio em um teste de relaxação de um material biológico é muito difícil de ser determinada, devido ao fato de não estar relacionada às propriedades iniciais ou originais do material (STEFFE, 1996).

Peleg (1979) propôs um modelo empírico no qual as curvas de relaxação são normalizadas e linearizadas. Neste modelo, o parâmetro de decaimento é calculado pela Equação 1.17:

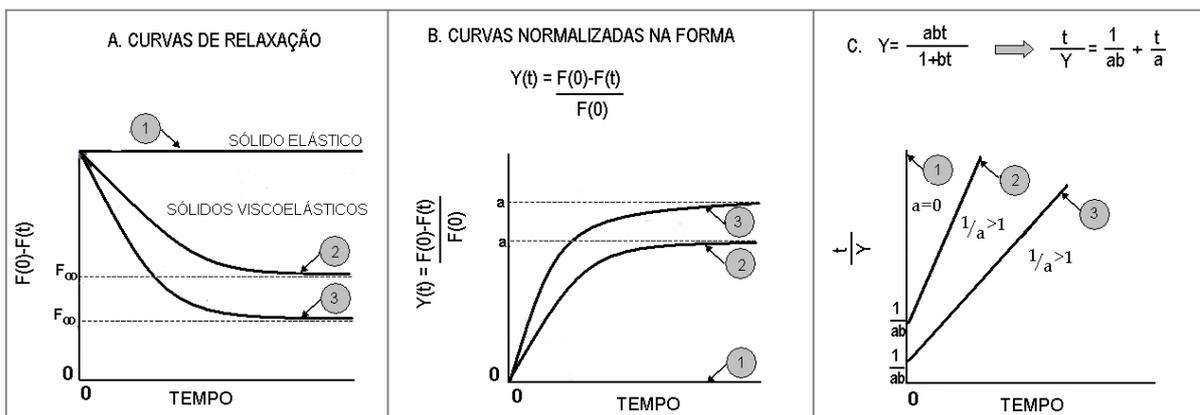
$$Y(t) = \frac{F(0) - F(t)}{F(0)} \quad (1.17)$$

onde  $Y(t)$  é o parâmetro de decaimento,  $F(0)$  é a força inicial e  $F(t)$  é a força medida após um tempo  $t$  de relaxação. Uma vez que, no teste de relaxação a deformação aplicada é constante, o parâmetro  $Y(t)$  representa o decaimento da tensão e do módulo aparente exatamente da mesma maneira (PELEG, 1979; PELEG, 1980). A Figura 1.6b apresenta as curvas de relaxação normalizadas através da Equação 1.17.

O formato das curvas  $Y(t)$  vs.  $t$  (Figura 1.6b) sugerem a utilização de um modelo matemático empírico da forma

$$\frac{t}{Y(t)} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{t}{a} \tag{1.18}$$

obtendo-se uma reta, onde  $a$  e  $b$  são constantes. A Figura 1.6c apresenta a reta  $\frac{t}{Y(t)}$  vs.  $t$ .



**Figura 1.6** – Normalização e caracterização das curvas de relaxação segundo o modelo proposto por Peleg (1979).

Apesar da Equação 1.18 representar um modelo empírico, as constantes  $a$  e  $b$  possuem significado físico e são úteis na interpretação dos resultados de testes de relaxação e para comparação de curvas de relaxação de amostras processadas de forma diferente. A constante  $a$  representa qual o nível que a tensão decai durante a relaxação. A constante  $b$  representa a taxa em que a tensão relaxa. O recíproco de  $b$  representa o tempo necessário para que a tensão alcance um nível  $\frac{a}{2}$ . O recíproco de  $a$  é o nível assintótico de  $Y(t)$  quando  $t \rightarrow \infty$  e pode ser usado com um parâmetro objetivo expressando a condição hipotética

de equilíbrio. Desta forma, representa também a parcela da tensão que não relaxa (PELEG, 1979; PELEG, 1980).

Outra forma de se quantificar as mudanças nas propriedades mecânicas através de teste de relaxação é se determinar o Tempo de relaxação que é definido com o tempo requerido para que a tensão, a uma deformação constante, decaia para  $\frac{1}{e}$  do seu valor original, onde  $e$  é a base do logaritmo natural. Uma vez que  $\frac{1}{e} = 0,3678$ , o Tempo de relaxação é o tempo necessário para que a força decaia para 36,8% do seu valor original (BOURNE, 1992).

Krokida, Karathanos e Maroulis (2000) estudaram o efeito da desidratação osmótica nas propriedades viscoelásticas de maçãs e banana, através de testes de compressão e relaxação. Os resultados mostraram que a DO e o conseqüente ganho de sólidos aumentou a natureza viscosa dos alimentos estudados, diminuindo a sua elasticidade e ocasionando a plastificação da estrutura. Além disso, o tratamento osmótico provocou um aumento na força remanescente e uma diminuição do Tempo de relaxação.

## ***CAPÍTULO II***

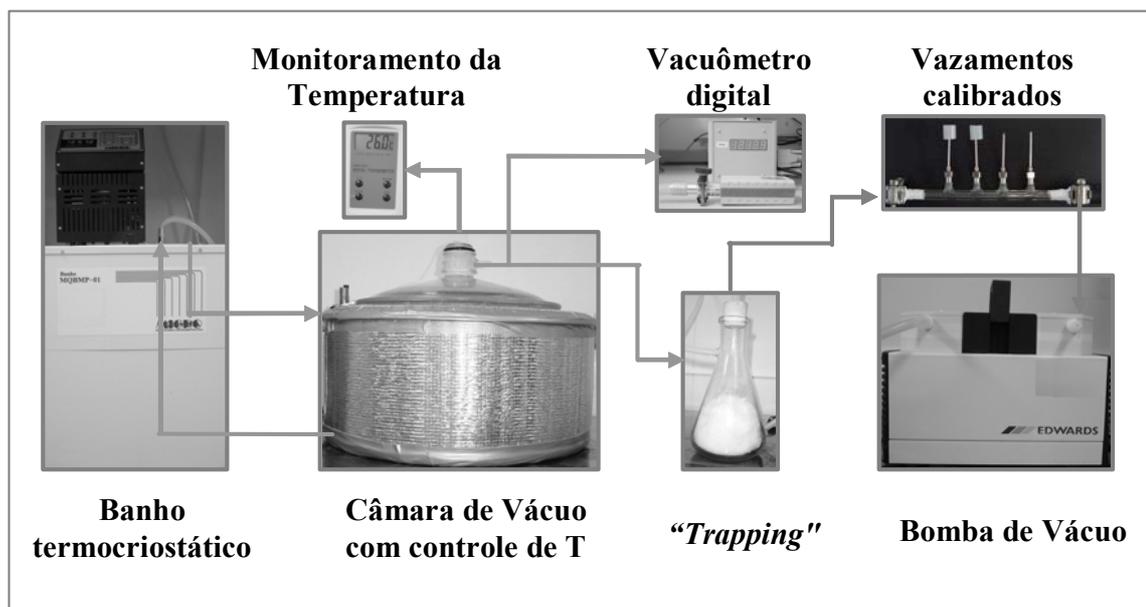
### ***MATERIAIS E MÉTODOS***

No primeiro tópico deste capítulo são apresentados os materiais usados na montagem do dispositivo experimental de impregnação a vácuo e a metodologia adotada para a obtenção das curvas de vácuo. O segundo tópico descreve os procedimentos empregados no preparo das amostras, preparo das soluções e análises físico-químicas da maçã *in natura*. No terceiro tópico é apresentada a metodologia experimental utilizada para a determinação dos parâmetros perda de água (WL), ganho de sólidos (SG), redução de peso (WR) e fração volumétrica da amostra impregnada ( $X$ ). No quarto tópico o procedimento para análise das propriedades mecânicas das amostras tratadas osmoticamente é descrito. O quinto e o sexto tópico apresentam as variáveis de processo da impregnação a vácuo que foram estudadas, bem como as condições de cada experimento. No último tópico, é apresentada a metodologia utilizada na montagem do equipamento para análise da cinética da IV, bem como a descrição dos experimentos realizados neste equipamento.

#### ***2.1 - MONTAGEM DO DISPOSITIVO EXPERIMENTAL DE IMPREGNAÇÃO A VÁCUO***

O dispositivo experimental utilizado para a realização dos experimentos de impregnação a vácuo foi montado no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI-EQA-UFSC). O equipamento, esquematizado na Figura 2.1, consiste em uma câmara de vácuo encamisada (volume interno de 13,35 L), com controle e monitoramento da temperatura. O controle da temperatura é realizado através da camisa que é alimentada por um banho termostaticado (MICROQUÍMICA, Modelo MQBMP-01). A câmara de vácuo é conectada a uma bomba de vácuo (BOC EDWARDS, Modelo D-LAB 10-8), com uma

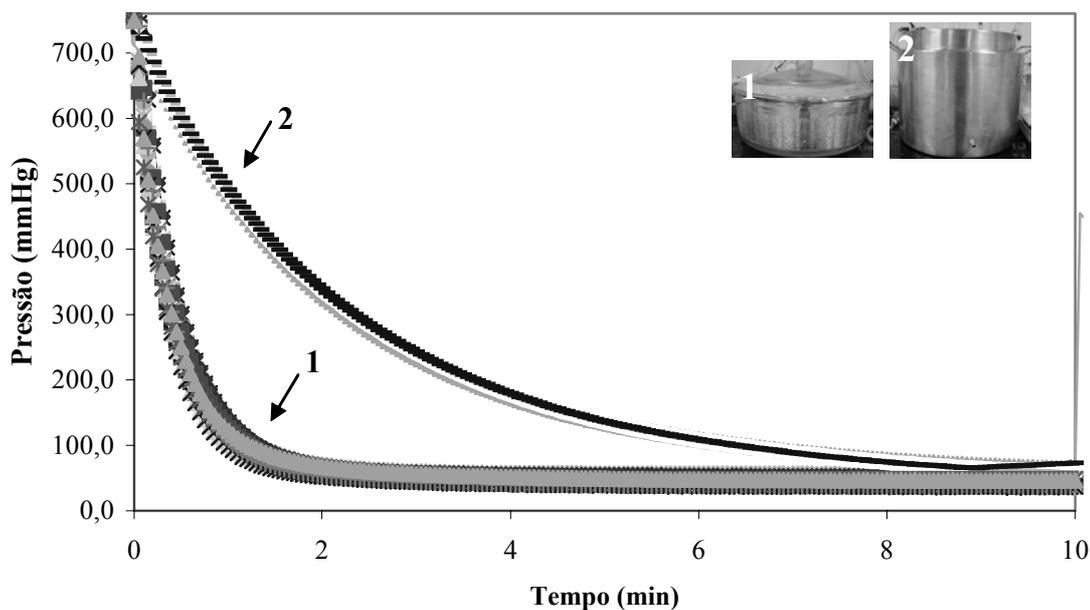
armadilha para gotículas que podem danificar a bomba (*trapping*) e a um vacuômetro digital (IOPE, Modelo TWPI, Série 8388), que possibilita o monitoramento *on-line* da pressão da câmara de vácuo. A bomba de vácuo utilizada possui uma capacidade máxima de sucção de 10 l/min e fornece um vácuo máximo de 754 mmHg. No interior da câmara foi colocado um recipiente para receber a solução de sacarose. A solução de sacarose era agitada através de uma bomba de circulação de líquido que permanecia submersa.



**Figura 2.1** – Representação esquemática do equipamento montado para ensaios de impregnação a vácuo.

### 2.1.1 - Obtenção das curvas de vácuo

Para as medidas de pressão, foi utilizado um vacuômetro da marca IOPE, Modelo TWPI, Série 8388. Este equipamento registra pressões na faixa de 0 a 760 mmHg, com a calibração realizada pelo fabricante. O sensor foi interligado a um microcomputador através de uma porta serial e um programa de aquisição de dados foi desenvolvido para o mesmo (*Vacuum Controller, Version 1.0*). Na Figura 2.2 são apresentadas as curvas de vácuo obtidas com o sistema descrito acima e as curvas obtidas com o mesmo sistema, substituindo-se a câmara de vácuo por outra de maior volume (50 L). Para as duas câmaras, as curvas demonstram a reprodutibilidade do dispositivo.

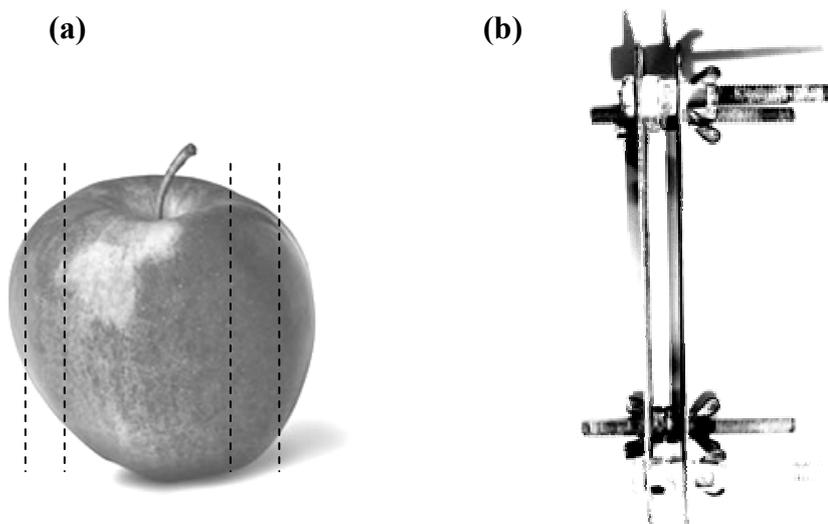


**Figura 2.2** – Curvas de pressão obtidas para as duas câmaras de vácuo utilizadas (1: Câmara de vácuo com 13,35 L ; 2: Câmara de vácuo com 50 L).

## 2.2 - MATERIAIS UTILIZADOS

### 2.2.1 - Preparo das amostras

As maçãs (*var. Gala*) foram compradas no comércio local de Florianópolis – SC e mantidas refrigeradas até o momento de sua utilização. As amostras foram selecionadas levando-se em conta seu grau de amadurecimento, através da medida do conteúdo de sólidos solúveis (Brix). As maçãs foram retiradas da refrigeração 2 h antes de seu uso e mantidas em uma câmara a 20 °C até sua utilização. Amostras cilíndricas foram cortadas, sempre paralelamente ao eixo da maçã (Figura 2.3a), evitando-se desta forma diferenças nas propriedades estruturais devido à orientação celular (VINCENT, 1994). Para se obter amostras com altura uniforme foi construído um dispositivo para o corte das mesmas (Figura 2.3b), obtendo-se desta forma amostras com  $1,37 \pm 0,08$  cm de altura. Foram utilizadas amostras com  $1,51 \pm 0,01$  cm de diâmetro, obtidas com o auxílio um cortador metálico cilíndrico.



**Figura 2.3** – (a) Representação do sentido do corte das amostras de maçã, (b) Dispositivo construído para corte das maçãs.

### 2.2.2 - Preparação das soluções de sacarose

As soluções de sacarose foram preparadas com açúcar comercial (sacarose) e água destilada. Uma razão de 1:50 de fruta:solução foi utilizada, grande o suficiente para evitar mudanças significativas na concentração de açúcar durante os ensaios.

A concentração das soluções foi determinada em ° Brix, utilizando-se um refratômetro óptico manual com resolução de 0,2 ° Brix, que permite a leitura na faixa de 0-90 ° Brix (Greers Ferry Glass, REF 107).

A atividade de água das soluções de sacarose, em uma faixa entre 0-60 °Brix, foi determinada com um higrômetro (Aqualab Model Series 3, Decagon Devices Inc., Pullman, USA). A densidade das soluções de sacarose, nesta faixa, foi determinada por picnometria (LEWIS, 1993). A viscosidade das soluções de sacarose, também na faixa entre 0-60 °Brix, foi determinada no Laboratório de Materiais - Depto.de Eng. Mecânica- UFSC, utilizando-se um viscosímetro rotativo (Thermo Haake, Modelo Viscotester 550).

### 2.2.3 - Determinação das propriedades físico-químicas da maçã *in natura*

Os conteúdos de umidade e de sólidos solúveis foram determinados para as maçãs *in natura*. O conteúdo de umidade foi determinado através da secagem das amostras a 105 °C em uma estufa com circulação de ar até se obter peso constante. Todas as determinações do conteúdo de umidade foram realizadas em triplicata. Todas as pesagens foram realizadas em uma balança semi-analítica, com precisão de 0,001 g (TECNAL, Linha 6K). Um refratômetro manual (Greens Ferry Glass, REF 107) foi utilizado para determinação do conteúdo de sólidos solúveis.

A densidade aparente e a densidade real da maçã foram determinadas por picnometria (SALVATORI et al., 1998). A densidade aparente foi determinada através da medida do volume da amostra por deslocamento, utilizando-se o picnômetro com uma solução isotônica como líquido de referência. A densidade real foi determinada com a amostra previamente triturada, homogeneizada e desaerada (pressão de 195 mmHg por 2 h), também em um picnômetro com uma solução isotônica como líquido de referência. Todas as determinações foram feitas em triplicata. A porosidade das amostras foi calculada através dos valores das densidades real e aparente, de acordo com a Equação 2.1:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (2.1)$$

onde  $\rho_s$  é a densidade real e  $\rho_b$  é a densidade aparente.

A atividade de água das maçãs *in natura* foi determinada, em triplicata, através de um higrômetro (Aqualab Model Series 3, Decagon Devices Inc., Pullman, Usa).

### 2.3 - ANÁLISES REALIZADAS NAS MAÇÃS TRATADAS OSMOTICAMENTE

Foram determinados os parâmetros relativos a perda de água (WL), ganho de sólidos (SG), redução de peso (WR), conteúdo de sólidos solúveis (Brix) e fração volumétrica da amostra impregnada ( $X$ ). Exceto no caso da determinação do conteúdo de sólidos solúveis, todas as determinações foram feitas em quadruplicata, e o valor experimental com maior desvio da média não foi utilizado. Foram investigadas as influências da concentração da solução, do período de vácuo, do período de relaxação, da relação entre os períodos de vácuo e de relaxação e da intensidade da pressão de vácuo utilizados.

#### 2.3.1 - Determinação dos parâmetros WL, SG e WR

Para a determinação dos parâmetros WL, SG e WR, quatro amostras foram pesadas individualmente e submersas na solução de sacarose, devidamente identificadas. Para identificação das amostras, foi montado um dispositivo que permitia o acondicionamento de até quatro amostras na câmara de vácuo, o qual também impedia que elas flutuassem durante os experimentos.

Após a impregnação, as amostras foram retiradas da solução e a solução aderida na superfície da amostra foi eliminada com uso de papel absorvente por 5 s em cada lado. As amostras foram então pesadas e o conteúdo de umidade e de sólidos solúveis foram determinados. Os parâmetros WL, SG e WR foram determinados através das Equações 2.2, 2.3 e 2.4, respectivamente.

$$WL = \frac{w_{w0} - w_w}{w_0} \cdot 100 \quad (2.2)$$

$$SG = \frac{w_s - w_{s0}}{w_0} \cdot 100 \quad (2.3)$$

$$WR = \frac{w_0 - w}{w_0} \cdot 100 \quad (2.4)$$

onde  $w_{w0}$  é o conteúdo inicial de água na amostra,  $w_w$  é o conteúdo de água na amostra ao fim do tratamento,  $w_o$  é a massa inicial da amostra,  $w_s$  é a massa de sólidos secos ao fim do tratamento,  $w_{s0}$  é a massa inicial de sólidos secos da amostra e  $w$  é a massa da amostra ao fim do tratamento.

### 2.3.2 - Determinação do conteúdo de sólidos solúveis

A determinação do conteúdo de sólidos solúveis foi feita através de um refratômetro manual e expresso em °Brix (Greers Ferry Glass, REF 107).

### 2.3.3 - Determinação da fração volumétrica impregnada da maçã

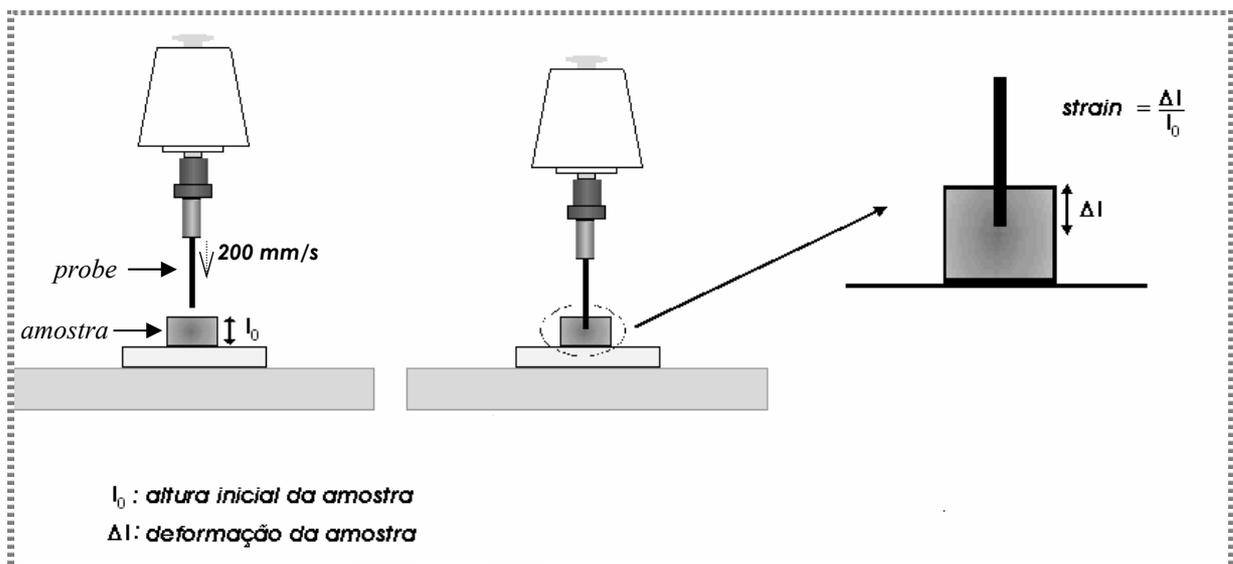
Os valores experimentais da fração volumétrica de líquido que penetrou no interior dos poros foram calculados de acordo com a Equação 2.5:

$$X = \frac{w - w_0}{\rho V_0} \quad (2.5)$$

onde  $w$  é a massa da amostra ao fim do tratamento,  $w_0$  é a massa inicial da amostra,  $V_0$  é o volume inicial da amostra e  $\rho$  é a massa específica da solução de sacarose. A densidade das soluções utilizadas foi determinada por picnometria (item 2.2.2) e o volume inicial da amostra foi determinado através do valor da densidade aparente da maçã (item 2.2.3) e da massa inicial da amostra.

#### 2.4 – MEDIDA DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas das maçãs *in natura* e submetidas a IV foram analisadas através de um teste de relaxação em um texturômetro (TA-TX2, Stable Micro Systems, England). Foi utilizada uma taxa de deformação de 200 mm/min mantida uma deformação (*strain*) constante de 0,54 mm/mm (Figura 2.4). A sonda (*probe*) utilizada possuía 2 mm de diâmetro.



**Figura 2.4** – Representação esquemática do teste de relaxação e do cálculo da deformação (*strain*).

As curvas de relaxação foram normalizadas (Equação 1.17) e linearizadas pelo modelo de Peleg (Equação 1.18). Os parâmetros  $a$  (nível de relaxação) e  $b$  (taxa de relaxação) foram determinados através da regressão linear dos dados experimentais da curva  $\frac{t}{Y(t)}$  vs.  $t$ .

O Tempo de relaxação e a Tensão máxima também foram determinados (BOURNE, 1982). O Tempo de relaxação foi determinado através da curva de relaxação linearizada, obtendo-se o tempo onde a tensão é igual a 36,8% do valor da Tensão máxima. A Tensão máxima é a tensão obtida no momento em que a *probe* atinge a distância pré-definida na amostra e começa então a exercer o *strain* constante de 0,54 mm/mm (Figura 2.4).

Para cada experimento foram utilizadas sete amostras, submetidas ao processo de impregnação a vácuo, as quais foram usadas nos testes de relaxação, obtendo-se desta forma sete curvas de relaxação. Foram determinados os parâmetros  $a$  (nível de relaxação) e  $b$  (taxa de relaxação) do modelo de Peleg, o Tempo de relaxação e a Tensão máxima para cada uma das curvas e a média e o desvio padrão desses resultados.

## 2.5- IMPREGNAÇÃO A VÁCUO

Em cada ensaio foram utilizadas treze amostras: quatro amostras identificadas para a determinação dos parâmetros WL, SG e WR, sete amostras não identificadas para as análises de textura e duas amostras não identificadas para determinação do conteúdo de sólidos solúveis (Brix). Todas as amostras foram retiradas da mesma maçã, a qual teve seu conteúdo de umidade e de sólidos solúveis determinados em cada ensaio. A pressão de vácuo foi obtida após cerca de 3 min em todos os experimentos, com a câmara de vácuo de 13,35 L (Figura 2.2). Em todos os casos foram determinados a média e o desvio padrão dos parâmetros e os resultados foram analisados estatisticamente por Análise de Variância (ANOVA) de fator único ( $\alpha=0,01$ ).

### 2.5.1 - Influência da concentração da solução

Neste estudo, os experimentos de impregnação a vácuo foram realizados em água destilada e soluções de sacarose com 5, 10, 12, 20, 30, 40, 50 ou 65 °Brix a 30 °C. As amostras foram submersas no líquido impregnante por 15 min a pressão de vácuo ( $P_1=50$  mmHg). Após este período a pressão atmosférica foi restabelecida e as amostras foram mantidas submersas por 25 min. Os períodos de vácuo (15 min) e de relaxação (25 min) foram escolhidos devido à observação experimental que demonstrou que estes períodos eram suficientes para se atingir o equilíbrio mecânico nos dois passos da IV, o que foi confirmado no estudo da cinética de IV (item 2.6).

### 2.5.2 - Influência do período de vácuo e do período de relaxação

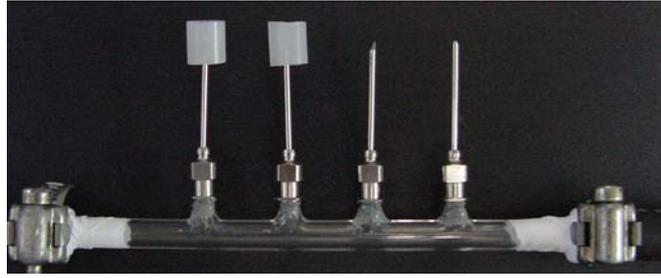
Todos os experimentos foram realizados a 30 °C com uma solução isotônica (21,8 °Brix), com o objetivo de evitar a ocorrência de outros mecanismos de transferência de massa. Para se investigar a influência do período de vácuo, a câmara foi mantida a pressão  $P_1=50$  mmHg por 2, 5, 10, 15, 30, 60, 90 ou 120 min. Após este período a pressão atmosférica foi restabelecida e mantida por 30 min em todos os casos. Para o estudo da influência do período de relaxação, um período de vácuo de 30 min foi utilizado ( $P_1=50$  mmHg) seguido por um período de relaxação ( $P_2=760$  mmHg) de 2, 5, 10, 15, 30, 60 ou 120 min.

### 2.5.3 - Influência da relação entre os períodos de vácuo e relaxação

Neste caso, a impregnação foi realizada aplicando-se uma pressão  $P_1= 50$  mmHg na câmara por 0, 10, 15, 25, 30 ou 40 min, seguida por um período de relaxação a pressão atmosférica, suficiente para se alcançar um tempo total de tratamento de 40 min. Quando se utilizou um período de vácuo de 40 min, o período de relaxação foi mínimo (20 s), consistindo apenas do tempo necessário para se restabelecer a pressão atmosférica, abrir a câmara de vácuo e retirar as amostras. Todos os experimentos foram realizados a 30 °C com uma solução isotônica (21,8 °Brix) ou hipertônica (50 °Brix) de sacarose.

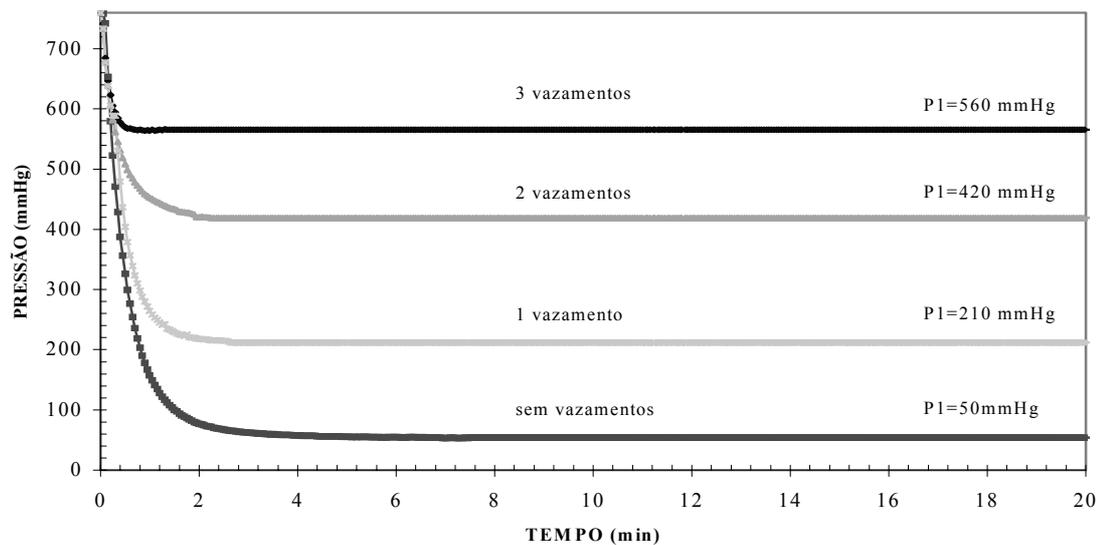
### 2.5.4 - Influência da intensidade do vácuo aplicado ( $P_1$ )

Neste estudo, os experimentos foram realizados a 30 °C, com solução isotônica. A impregnação foi realizada aplicando-se uma pressão  $P_1$  de 50, 210, 420, 560 ou 760 mmHg, na câmara por 15 min, seguida por um período de relaxação de 25 min a pressão atmosférica. No último caso ( $P_1=760$  mmHg) o tratamento realizado consistiu na DO clássica. A variação da pressão da câmara foi regulada, utilizando-se um dispositivo com vazamentos calibrados, ilustrado na Figura 2.5.



**Figura 2.5-** Dispositivo de vazamentos calibrados para obtenção de diferentes curvas de vácuo.

Este dispositivo consiste de um tubo de vidro com quatro agulhas hipodérmicas instaladas (vazamentos), o qual se encontrava conectado à linha de vácuo (Figura 2.1). A abertura de uma ou mais agulhas permite a obtenção de diferentes pressões. Quando todos os vazamentos eram fechados, o vácuo máximo no sistema era obtido ( $P_1 = 50$  mmHg). As curvas de vácuo obtidas com a utilização dos vazamentos são apresentadas na Figura 2.6.



**Figura 2.6 -** Curvas de vácuo obtidas com o dispositivo de vazamentos calibrados (Câmara de vácuo com 13,35 l).

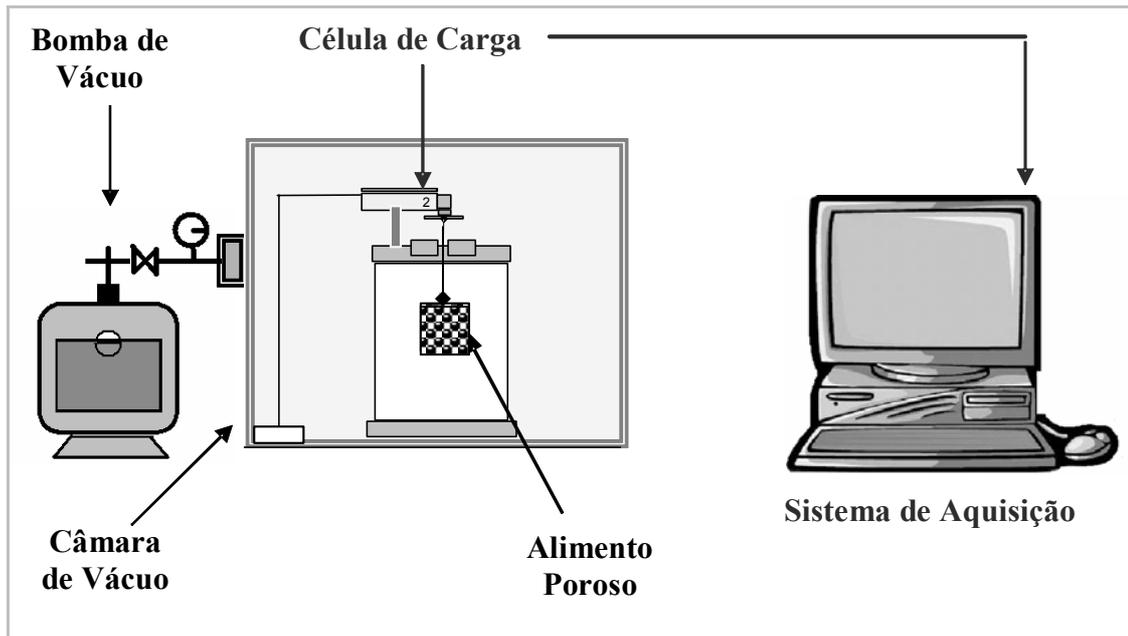
A partir dos valores experimentais dos ensaios em diferentes pressões de vácuo se determinou a porosidade efetiva da maçã ( $\varepsilon_e$ ). Isto é possível através da utilização da Equação 1.7 ( $X = \varepsilon_e X_v$ ), que representa o modelo do HDM. A porosidade efetiva,

considerando que não ocorrem deformações na matriz porosa durante o tratamento a vácuo, é o coeficiente angular da reta  $X$  vs.  $X_v$ .

A fração volumétrica do poro impregnada ( $X_v$ ) é calculada através das taxas de compressão ( $r$ ), de acordo com a Equação 1.6  $\left(X_v = 1 - \frac{1}{r}\right)$ . A pressão capilar reduzida ( $p_r$ ) não foi considerada nos cálculos da taxa de compressão ( $r$ ). A fração volumétrica da amostra impregnada é calculada através dos dados experimentais, de acordo com a Equação 2.5.

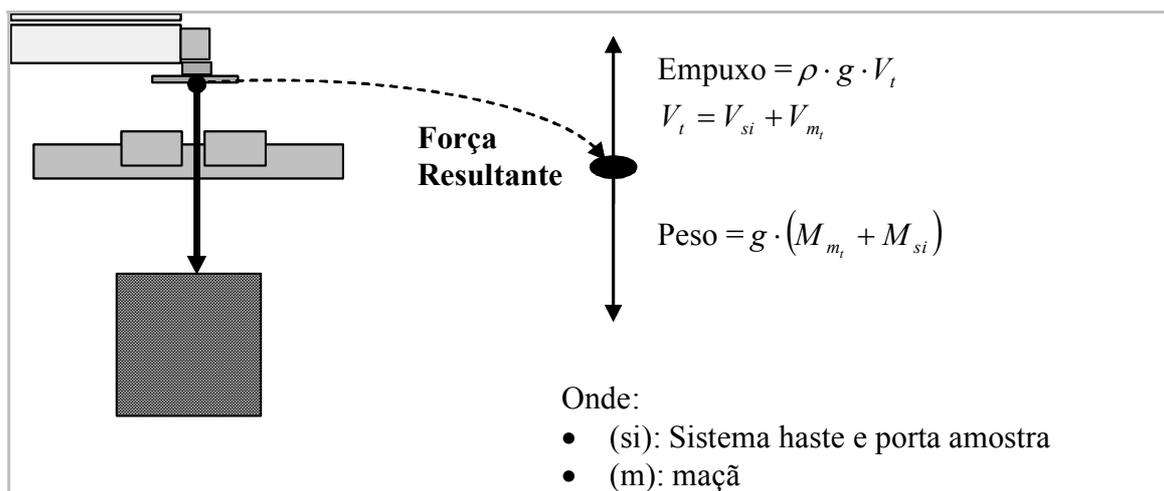
## 2.6. MONTAGEM DO EQUIPAMENTO PARA ESTUDO DA CINÉTICA DO PROCESSO DE IV

Foi montado um dispositivo para o estudo da cinética de IV, baseado no equipamento proposto por Fito (1994). O equipamento montado, apresentado na Figura 2.7, consiste em uma câmara de vácuo com 40 cm de diâmetro e 40 cm de altura, ligada a mesma linha de vácuo descrita no item 2.1. Dentro da câmara de vácuo uma célula de carga *single point* (Alfa Instrumentos, Modelo GL1) com capacidade de 1 kg e precisão de 0,5 g é sustentada por um suporte rígido. Um recipiente perfurado contendo as amostras é conectado à célula de carga através de uma haste de metal e se encontra imerso em um recipiente contendo a solução. O empuxo foi mantido utilizando-se duas bóias plásticas esféricas. A célula de carga se encontra ligada a um indicador de pesagem (Alfa Instrumentos, Modelo 3102) com interface RS232, que permite a medida *on-line* da massa registrada pelo indicador, através de um software de aquisição de dados especialmente desenvolvido (*Densimeter 2.0*). O efeito do vácuo nas medidas realizadas com a célula de carga foi medido em um experimento paralelo sem as amostras, nas mesmas condições experimentais. Desta forma os resultados dos experimentos da cinética de IV foram corrigidos, eliminando-se o efeito do vácuo nas medidas.



**Figura 2.7** – Representação esquemática do equipamento montado para estudo da cinética de IV.

O equipamento apresentado na Figura 2.7 permite a medida *on-line* das variações conjuntas de massa e de volume da amostra durante o processo de impregnação a vácuo. Fazendo-se um balanço de forças no sistema, a força resultante é registrada pela célula de carga, como demonstrado na Figura 2.8.



**Figura 2.8** - Representação esquemática do balanço de forças no sistema, medido pela célula de carga.

Desta forma, o valor registrado pelo indicador de pesagem ( $L_t$ ) pode ser representado pela Equação 2.6

$$L_t = \rho \cdot V_t - (M_{m_t} + M_{s_i}) \quad (2.6)$$

onde  $\rho$  é a densidade da solução,  $V_t$  é a soma do volume do sistema cesta-haste imerso na solução mais o volume da maçã no tempo  $t$ ,  $M_{m_t}$  é a massa da maçã no tempo  $t$  (que representa a massa inicial da maçã, mais a massa de solução que impregnou a amostra até o tempo  $t$ ) e  $m_{s_i}$  é a massa do sistema cesta-haste.

O sistema montado registra as variações simultâneas da massa e do volume da maçã durante o processo de IV. Se considerarmos que as variações de volume que ocorrem na maçã durante a IV são muito menores do que os volumes de solução que penetram a sua estrutura, as curvas obtidas com o dispositivo ilustrado pelas duas figuras anteriores, podem ser utilizadas para a análise da cinética de ganho de massa na IV. Essa consideração é suportada pelos resultados publicados por Fito et al. (1996), que obtiveram uma deformação máxima de 2,7% no volume das maçãs após a IV, enquanto a fração volumétrica impregnada foi da ordem de 20%, utilizando-se soluções isotônicas.

O equipamento proposto por Fito (1994) utiliza, ao invés de uma célula de carga, uma balança eletrônica, que também mede as variações conjuntas de massa e de volume da amostra durante a IV. A massa registrada pela balança é dada pela Equação 2.7,

$$L_t = M_{l_0} - M_{w_t} - X_t \cdot V_0 \cdot \rho + V_t \cdot \rho \quad (2.7)$$

onde  $M_{l_0}$  é a massa inicial de solução,  $M_{w_t}$  é a massa de água que evapora durante o processo no tempo  $t$ ,  $X_t$  é a fração volumétrica da amostra impregnada no tempo  $t$ ,  $V_0$  é o volume inicial da amostra,  $\rho$  é a densidade da solução e  $V_t$  é o volume da amostra no tempo  $t$ . A massa de água evaporada durante o experimento é medida em um experimento paralelo, sem as amostras.

Ao contrário do equipamento proposto por Fito (1994), o equipamento montado não apresenta a desvantagem de medir a massa de água evaporada durante o processo de IV, o que ocasiona erros significativo nos resultados obtidos, conforme relatado por Andrés

(1995). Neste trabalho a autora observou que, utilizando-se o equipamento proposto por Fito (1994), a medição da quantidade de água evaporada em um experimento paralelo, sem o alimento poroso, ocasiona erros significativos, pois quando a amostra está dentro do líquido o borbulhamento produzido na etapa de vácuo aumenta significativamente o valor de  $M_w$  pelo arraste de gotículas de líquido.

Neste estudo foram utilizadas 40 amostras de maçã em cada ensaio, com a geometria apresentada na seção 2.2.1, resultando em uma amostra total de cerca de 91 g. Neste estudo, a câmara de vácuo possuía aproximadamente 50 l o vácuo total era atingido após cerca 9 min, como demonstrado na Figura 2.2. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

## ***CAPÍTULO IV***

### ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

Neste capítulo primeiramente é apresentada a caracterização físico-química da maçã (*var. Gala*), utilizada neste trabalho e a caracterização das soluções de sacarose quanto à densidade, viscosidade e atividade de água, na faixa de concentrações estudadas. A seguir, são apresentados os resultados obtidos para os parâmetros WL, SG, WR e  $X$  nas diferentes condições experimentais estudadas. Em seguida são apresentados os resultados dos ensaios de relaxação, bem como os parâmetros do modelo de Peleg nas diferentes condições de IV. Finalizando este capítulo, os resultados sobre a cinética de IV são apresentados e discutidos.

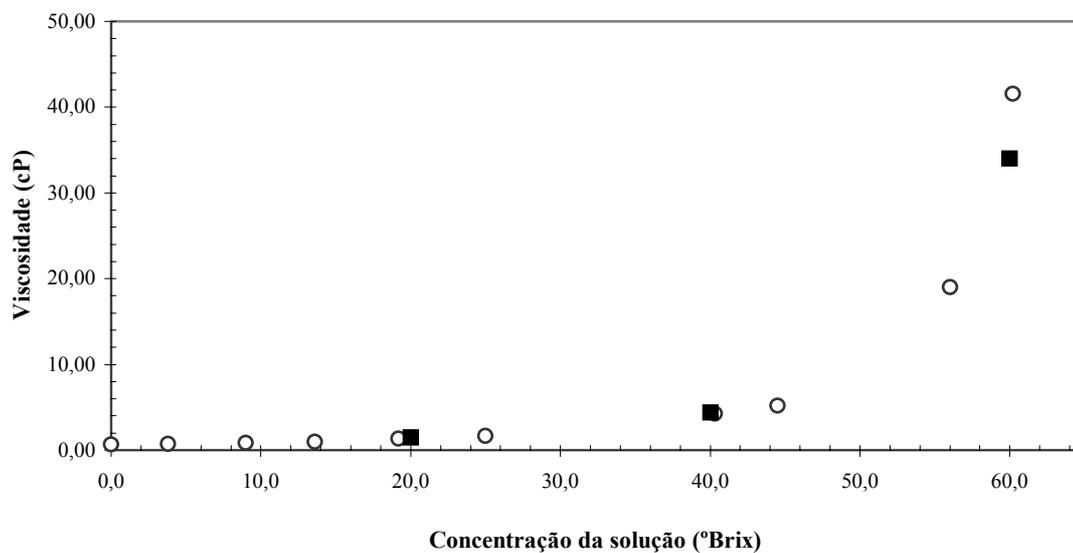
#### ***3.1- PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS MAÇÃS IN NATURA E DAS SOLUÇÕES DE SACAROSE***

As propriedades físico-químicas das maçãs (*var. Gala*) utilizadas neste trabalho estão apresentadas na Tabela 3.1. A porosidade real ( $\varepsilon$ ) constitui a medida do espaços vazios no tecido da fruta, e representa a quantidade máxima de espaços vazios que podem ser impregnados com uma solução isotônica. O valor da porosidade da maçã Gala (0,183) foi menor do que os obtidos por Salvatori et al. (1998) para outras variedades de maçã, na faixa de 0,216-0,238. Mújica-Paz et al. (2003a) encontrou uma porosidade de 0,273 para a variedade *Golden delicious*.

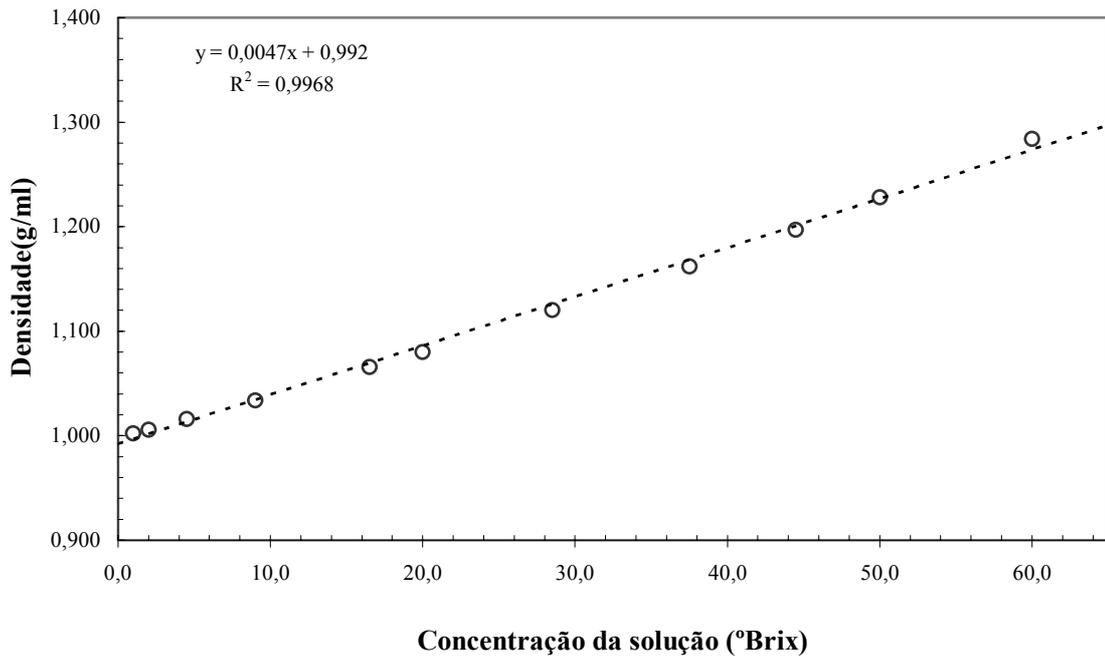
**Tabela 3.1** - Propriedades físico-químicas das amostras de maçã (*var. Gala*)

Propriedade	
Conteúdo de Umidade (kg água/kg amostra)	$0,881 \pm 0,013$
Sólidos Solúveis Totais (°Brix)	$12,5 \pm 1,4$
Densidade Aparente ( $\text{kg/m}^3$ )	$864 \pm 9$
Densidade Real ( $\text{kg/m}^3$ )	$1057 \pm 1$
Porosidade	0,183
Atividade de Água	$0,988 \pm 0,002$

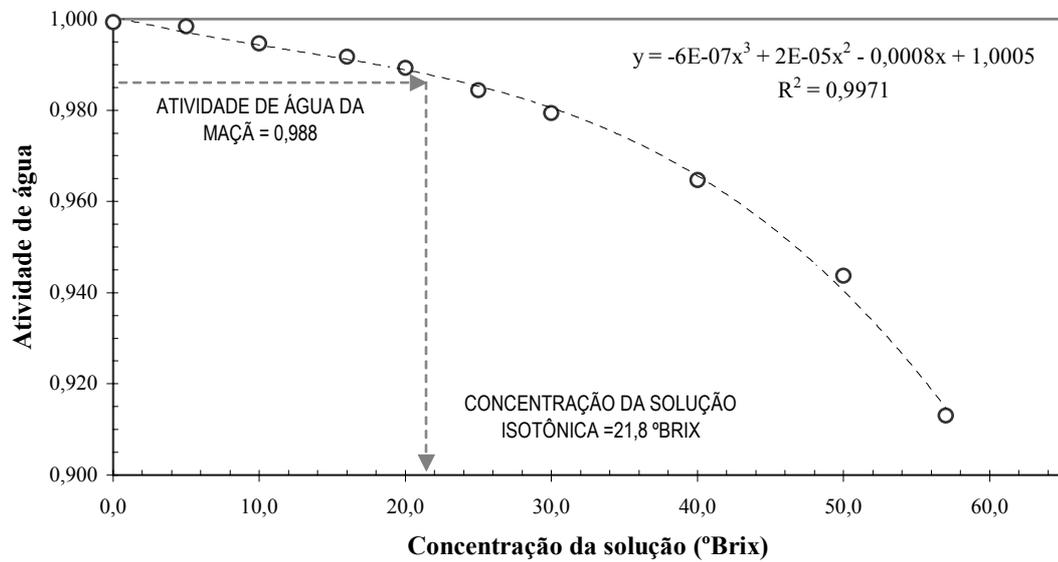
Nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3 são apresentados, respectivamente, os valores da viscosidade, da densidade e da atividade de água das soluções de sacarose na faixa estudada (0-60 °Brix), respectivamente.

**Figura 3.1** - Viscosidade das soluções de sacarose em concentrações de 0-60 °Brix.

○ Dados experimentais a 30 °C, ■ Dados da Literatura a 30 °C (PERRY e GREEN, 1984).



**Figura 3.2** - Densidade das soluções de sacarose em concentrações de 0-60 °Brix.  
 ○ Dados experimentais a 30 °C, ----- Regressão linear dos dados experimentais.



**Figura 3.3-** Atividade de água das soluções de sacarose em concentrações de 0-60 °Brix a 30 °C.

A curva da Figura 3.1 demonstra que a viscosidade das soluções de sacarose aumenta significativamente para concentrações maiores do que 20 °Brix, onde a viscosidade é de 1,67 cP. Para uma solução com 60 °Brix a viscosidade aumenta para o valor de 41,59 cP. Desta forma, pode-se esperar que a viscosidade das soluções de sacarose tenha um efeito maior na quantidade impregnada pela ação do HDM para soluções com concentrações maiores que 20 °Brix.

Já a densidade das soluções de sacarose apresenta uma relação linear com a concentração da solução, como apresentado na Figura 3.2. Neste caso, a regressão linear dos valores experimentais apresentou um coeficiente de correlação de 0,997.

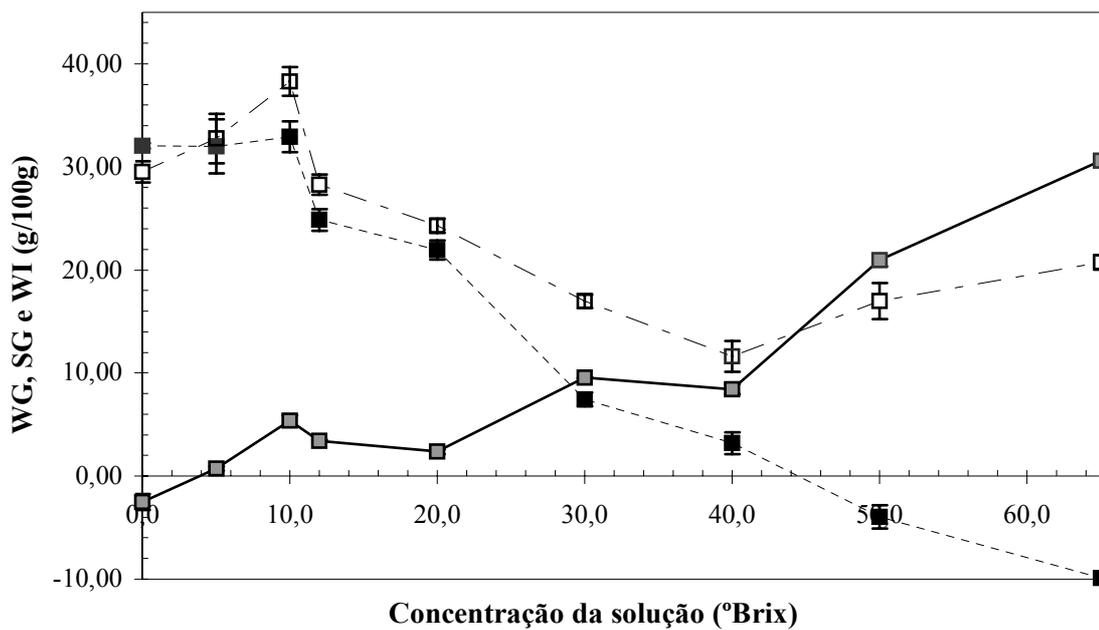
Os valores experimentais da atividade de água em função concentração da solução de sacarose (Figura 3.3) foram bem ajustados por um polinômio de terceiro grau ( $R^2 > 0,99$ ). A partir desta curva foi obtido o valor da concentração da solução isotônica que foi de 21,8 °Brix. Nesta concentração a solução de sacarose apresenta a mesma atividade de água da maçã com  $12,5 \pm 1,4$  °Brix e desta forma, também o mesmo potencial químico.

### 3.2 - EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NO CONTEÚDO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS FINAL E NOS PARÂMETROS WL, SG, WR

Neste item são apresentados os resultados obtidos para os parâmetros perda de água (WL), ganho de sólidos (SG) e redução de peso (WR), para as diferentes condições experimentais estudadas. Nos casos em que ocorreu um ganho de água, os resultados dos parâmetros WL e WR foram apresentados como ganho de água (WG) e aumento de peso (WI), respectivamente, com o objetivo de se evitar valores negativos.

#### 3.2.1 - Efeito da concentração da solução de sacarose (CSS)

Na Figura 3.4 são apresentados os resultados dos parâmetros ganho de água (WG), ganho de sólidos (SG) e aumento de peso (WI) para as amostras impregnadas com soluções de sacarose com concentrações entre 0 e 65 °Brix. Observa-se que a perda de água ocorreu somente para soluções com concentrações maiores que 40 °Brix. Estes resultados são similares àqueles encontrados por Mújica-Paz et al. (2003a), que obtiveram ganho da água para soluções com concentrações até 50 °Brix, para maçãs (*var. Golden delicious*) submetidas a IV (10 minutos do vácuo e 10 minutos na pressão atmosférica). A desidratação ocorreu para concentrações maiores que 40 °Brix provavelmente devido à ação de forças osmóticas elevadas, que promoveram fluxos de água para o exterior da fruta, maiores do que a entrada promovida pela ação do HDM (MÚJICA-PAZ et al., 2003a). O curto período de tratamento utilizado (40 min) não foi suficiente para permitir a desidratação das amostras em concentrações entre 21,8 e 40 °Brix. A utilização de um período mais longo de relaxação provavelmente levaria a desidratação para soluções de sacarose nesta faixa de concentração, uma vez que ocorre um aumento na área de transferência de massa na IV, ocasionada pelo enchimento dos poros da amostra pela solução pela ação do HDM.



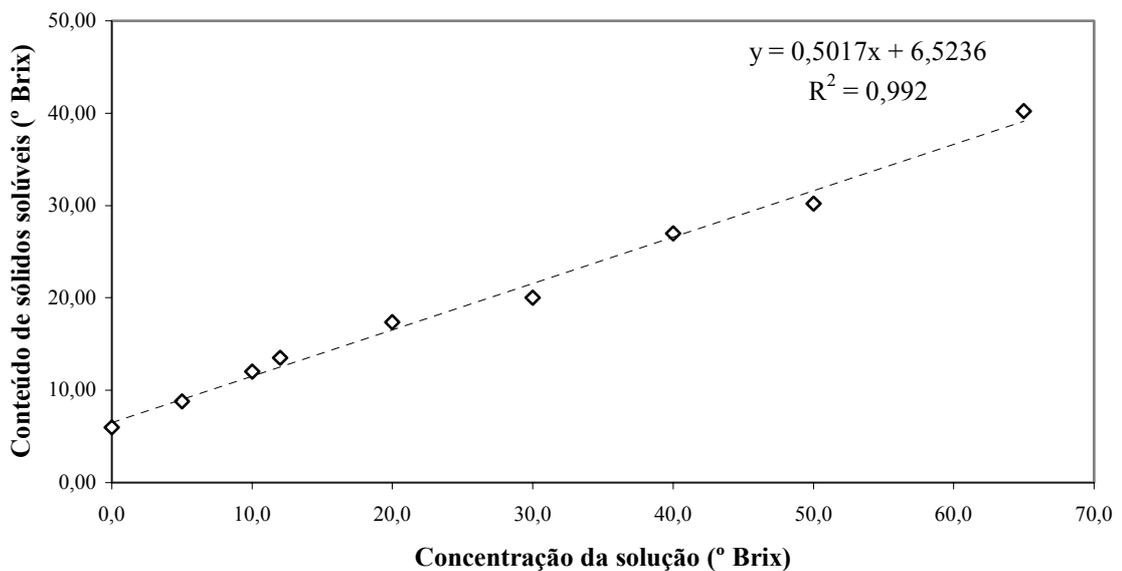
**Figura 3.4** - Efeito da concentração da solução de sacarose parâmetros WG, SG e WI.

Experimentos realizados a 30 °C, utilizando-se 15 min de vácuo seguido por 25 min a pressão atmosférica: Ganho de água (■), Ganho de sólidos (■) e Aumento de peso (□).

Pode-se observar que o ganho de sólidos aumentou com o aumento da concentração da solução de sacarose (CSS), tendo a impregnação por solutos ocorrido mesmo em concentrações tão baixas quanto 5 °Brix. Este ganho de sólidos com soluções hipotônicas (<21,8 °Brix) é possível no tratamento a vácuo porque o mecanismo hidrodinâmico é o fenômeno de “transferência de massa” que controla o processo (FITO, 1994; FITO et al., 1996). Quando o processo é realizado a pressão atmosférica, a difusão é o principal mecanismo responsável pela transferência de massa e um ganho de sólidos somente é possível utilizando-se soluções hipertônicas. Este fato demonstra outra vantagem da utilização do vácuo no tratamento osmótico, ou seja, a possibilidade de se obter um ganho de sólidos mesmo com soluções hipotônicas (SALVATORI et al., 1998a). Para todas as concentrações de solução houve um aumento na massa das amostras, como mostrado na Figura 3.4.

A CSS teve um efeito linear no conteúdo final de sólidos solúveis da maçã ( $R^2 > 0,99$ ), como mostrado pela Figura 3.5. Mesmo para situações nas quais ocorreu perda de

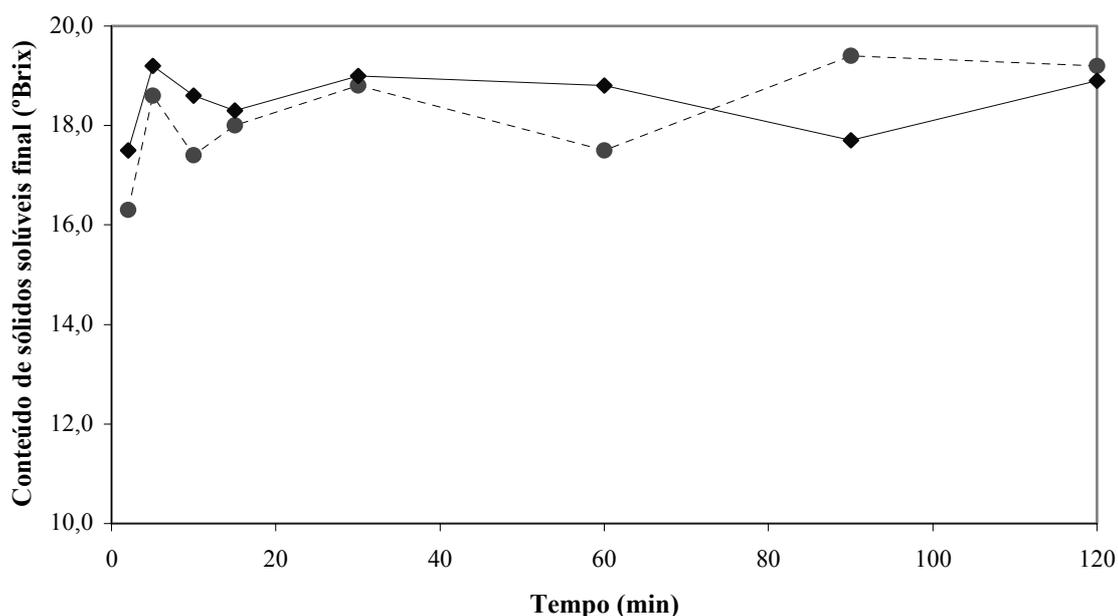
água e um ganho de sólidos elevado, (CSS maiores que 50 °Brix), o conteúdo de sólidos solúveis final da maçã foi menor que a concentração da solução, como era de se esperar. A menor alteração no conteúdo de sólidos solúveis original da fruta foi obtido com a solução de 12 °Brix, uma vez que, neste caso, os poros da amostra são preenchidos com uma solução com aproximadamente a mesma concentração de sólidos solúveis da fruta ( $12,5 \pm 1,4$ ). Estes resultados podem ser úteis para se prever o conteúdo de sólidos solúveis resultante da maçã, para CSS na faixa de 0-65 °Brix, nas condições estudadas.



**Figura 3.5** - Conteúdo de sólidos solúveis da amostra ao final da IV com diferentes soluções de sacarose (30 °C, 15 min de vácuo e 25 min de pressão atmosférica).

### 3.2.2- Efeito do período de vácuo e do período de relaxação

Na Figura 3.6 são apresentados os valores do conteúdo de sólidos solúveis das amostras ao final da impregnação a vácuo com soluções isotônicas, quando os períodos de vácuo e de relaxação foram estudados separadamente. No estudo do efeito do período de vácuo, o período de relaxação foi de 30 min em todos os ensaios, e no estudo do efeito do período de relaxação, o período de vácuo foi mantido em 30 min. Os resultados demonstraram que para as condições estudadas, o HDM ocorreu principalmente nos primeiros 5 min de relaxação, no qual ocorreu um aumento significativo no conteúdo de sólidos solúveis da maçã. Na investigação do efeito do período de vácuo, observou-se que o conteúdo de sólidos solúveis final é afetado pela desaeração da amostra, o que resultou em um aumento no conteúdo de sólidos solúveis com o aumento do período de vácuo, até que este alcance um valor de aproximadamente 25 min, para as condições estudadas. Para períodos de vácuos mais longos, nenhuma influência significativa foi observada.



**Figura 3.6** - Influência dos períodos de vácuo e de relaxação no conteúdo final de sólidos solúveis das maçãs submetidas a IV com uma solução isotônica a 30 °C. (●) Investigação da influência do período de vácuo; (◆) Investigação da influência do período de relaxação.

Na Figura 3.7 são apresentados os valores dos parâmetros ganho de água (WG), ganho de sólidos (SG) e aumento de peso (WI) para os experimentos nos quais os tempos de vácuo e relaxação foram investigados separadamente. Nas Figuras 3.7a, 3.7c e 3.7e são apresentados os resultados dos experimentos nos quais se variou o tempo de aplicação de vácuo de 2 a 120 min e fixou-se o tempo de relaxação à pressão atmosférica em 30 min. Pode-se observar que a duração do período de vácuo não teve um efeito significativo no ganho de água (Figura 3.7a), exceto para períodos de vácuo superiores a 60 min. Neste caso, uma degradação da estrutura da amostra pode ter ocorrido. Durante o período de vácuo, além da saída do gás, ocorre a saída do líquido nativo da fruta, que é carregado pelo gás que deixa a amostra. Desta forma, estes resultados demonstram que para as condições de temperatura e pressão estudadas, a saída do líquido deve ocorrer principalmente nos primeiros 2 minutos do processo de IV. Isso é rediscutido na seção 3.4, no estudo da cinética da IV.

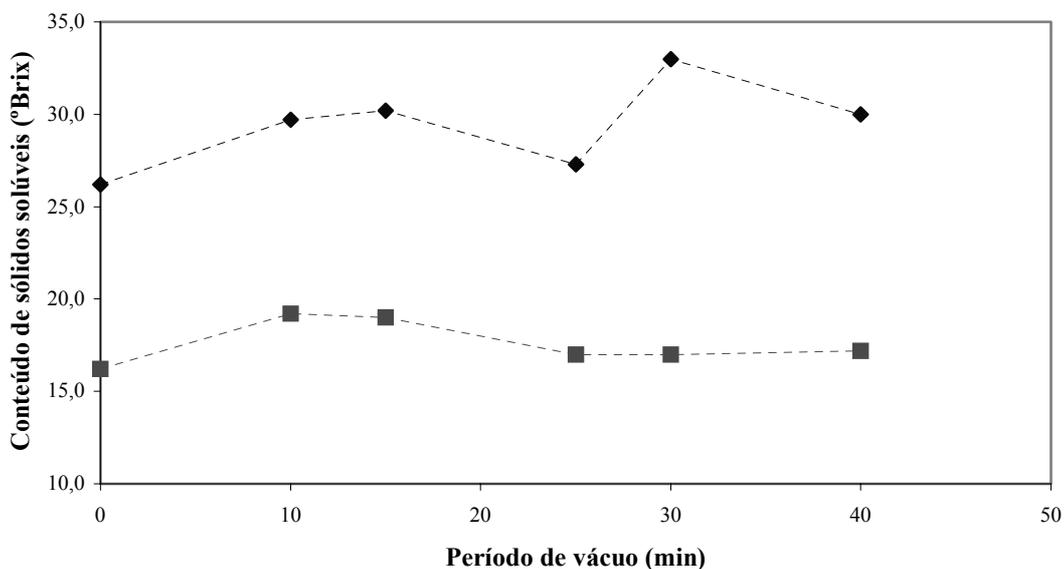
Por outro lado, para períodos curtos de vácuo ( $< 10$  min) o ganho de sólidos foi afetado, como pode ser observado na Figura 3.7c. Este efeito ocorreu provavelmente devido a maior resistência à penetração encontrada pela solução, uma vez que não se obteve uma desaeração apropriada da amostra neste curto período de vácuo. Estes resultados indicam que a desaeração da amostra deve ter ocorrido principalmente nos primeiros 10 min de aplicação do vácuo, para as condições e geometria da amostra de maçã estudadas. O aumento do peso da amostra, apresentado na Figura 3.7e é uma consequência dos valores dos ganhos de água e de sólidos obtidos.

A influência do período de relaxação no ganho de água é apresentada na Figura 3.7b. O ganho de água aumentou até um período de relaxação de 30 min, o que sugere que os gradientes macroscópicos de pressão necessitam de pelo menos 30 minutos para atingir o equilíbrio. Para os tempos de relaxação de 60, 90 e 120 min o ganho de água foi menor, provavelmente devido os efeitos osmóticos. O ganho de sólidos (Figura 3.7d) e o aumento do peso da amostra (Figura 3.7f) apresentaram comportamentos similares.



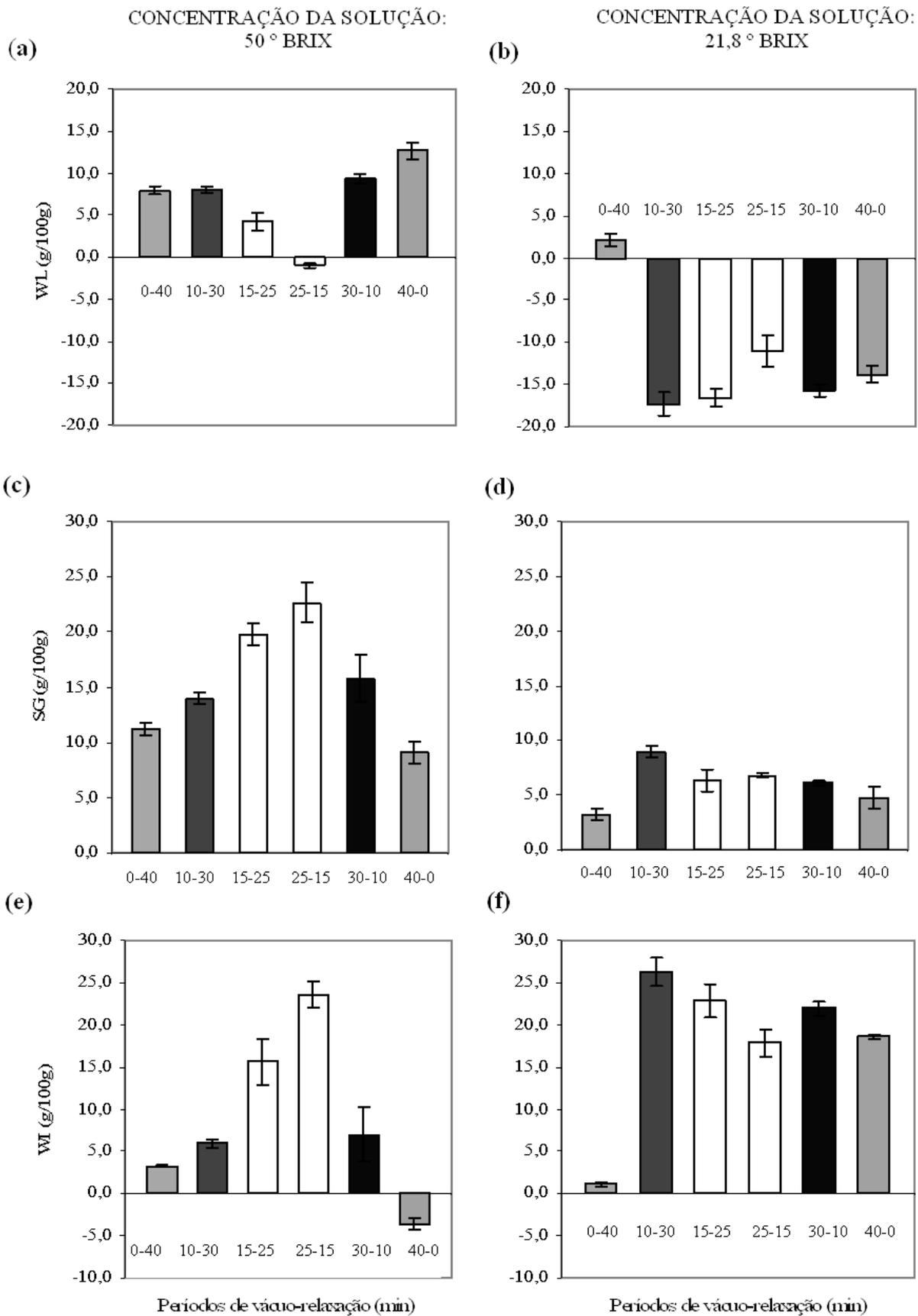
### 3.2.3 - Efeito da relação entre os períodos de vácuo e de relaxação

Na Figura 3.8 são apresentados os valores do conteúdo de sólidos solúveis ao final da IV, para um tratamento global de 40 minutos, variando-se a relação entre os períodos de vácuo e de relaxação. Os resultados obtidos indicaram que o conteúdo de sólidos solúveis final não é afetado por esta relação. Entretanto, o valor do conteúdo de sólidos solúveis não é suficiente para demonstrar o que ocorre quando a relação entre os períodos de vácuo e de relaxação é alterada.



**Figura 3.8** - Conteúdo de sólidos solúveis ao final da IV, em função do período de vácuo, com um tempo total de processo de 40 min a 30 °C. ♦ 50 °Brix, ■ Solução isotônica.

Desta forma, a influência da relação entre os períodos de vácuo e de relaxação na perda de água (WL), ganho de sólidos (SG) e aumento de peso (WI), para uma solução hipertônica (50 °Brix) e para a solução isotônica (21,8 °Brix) é apresentada na Figura 3.9. Em todos os casos o tempo total de processo foi de 40 min. A legenda ■ 10-30 na Figura 3.9 indica que o período de vácuo foi de 10 minutos, seguido por 30 min de relaxação a pressão atmosférica. Os resultados demonstraram que para o mesmo tempo total de processo a relação entre os períodos de vácuo e de relaxação tiveram influência significativa nos parâmetros WL, SG e W, o que foi confirmado pela análise estatística. ( $p < 0,01$ , para todos os parâmetros a 21,8 e a 50 °Brix).



**Figura 3.9** – Efeito da relação entre os períodos de vácuo-relaxação no WL, SG e WI na IV. Soluções de sacarose com concentrações de 50 °Brix (a, c, e) e 21,8 °Brix (b, d, f) foram utilizadas, a 30 °C.

Como esperado, quando as amostras foram submetidas à desidratação osmótica a pressão atmosférica (0-40), a perda de água (WL) para a CSS de 50 °Brix foi maior do que a obtida a 21,8 °Brix (Figuras 3.9a e 3.9b). Quando se utilizou a solução isotônica de 21,8 °Brix, nenhuma perda de água deveria ocorrer no processo, uma vez que a maçã e a solução apresentavam a mesma atividade de água. Entretanto ocorreu uma pequena perda de água, o que poderia estar relacionado a diferenças locais na pressão osmótica da amostra, que promoveu a difusão da água da maçã para a solução. Outra possibilidade está relacionada à metodologia experimental. O filtro de papel utilizado para remoção da solução aderida à superfície da amostra pode ter absorvido uma quantidade de solução maior do que a superficialmente aderida, o que resultaria em uma aparente perda de água da amostra.

Para todos os experimentos de IV com solução isotônica ocorreu um ganho de água uma vez que, embora uma quantidade significativa de solução nativa deixa a amostra com o gás durante o período de vácuo, uma quantidade ainda maior de solução penetra os poros da amostra durante o período de relaxação. Na maioria dos casos, o ganho de sólidos representou mais do que 21,8% da massa total impregnada. Isto deve ter ocorrido porque durante o período de vácuo uma grande quantidade de solução nativa deixa a amostra, sendo que esta tem um conteúdo de sólidos solúveis de 12,5 °Brix, menor que da solução impregnada. Este fato foi confirmado pela análise da cinética da IV, discutida no item 3.4.

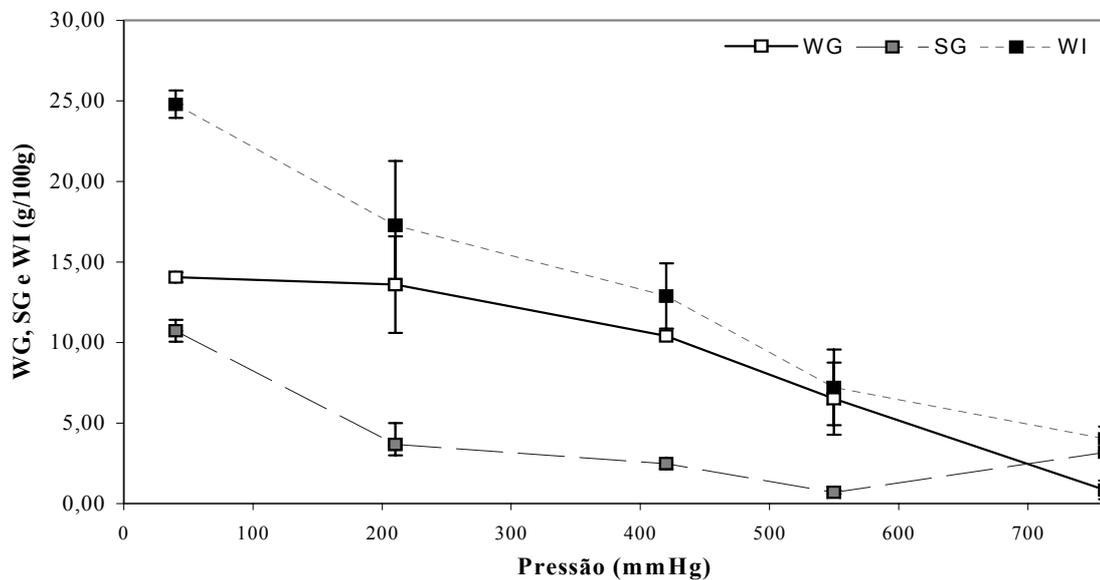
Para uma CSS de 50 °Brix, quando um período de 25 min de vácuo e de 15 min de relaxação foi utilizado, o ganho de sólidos foi maior do que 22%, enquanto um período de vácuo de 40 min seguido de um período de relaxação mínimo o ganho de sólidos foi de apenas 9,0%, como apresentado na Figura 3.9c. Isto ocorreu provavelmente porque um período de 25 min de vácuo foi longo o suficiente para promover uma degaseificação efetiva da amostra, permitindo a impregnação dos poros pela solução com uma menor resistência, antes exercida pelo gás. Este período 25-15 min de vácuo-relaxação resultou no maior valor para o SG e foi também o único caso em que ocorreu um ganho de água, nas condições de processo (30 °C, 50 °Brix). Neste caso, 90,0% do volume inicial dos poros foi ocupado pela solução de sacarose. O período de vácuo-relaxação de 40-0 min foi suficiente para promover uma degaseificação eficiente da amostra e uma grande quantidade de solução nativa deve ter sido expelida juntamente com o gás que deixa a amostra. Neste caso, a perda de água foi máxima (Figura 3.9a) provavelmente porque no período de vácuo uma grande quantidade de solução nativa deixou a amostra. Neste caso, a quantidade de solução de sacarose que penetrou a amostra foi mínima, visto que o ganho de sólidos foi o menor obtido (Figura

3.9c). Como consequência, este foi o único caso em que ocorreu uma redução de peso da amostra (Figura 3.9e).

As diferenças dos comportamentos nos ensaios realizados com solução hipertônica e com solução isotônica podem ser explicados tanto pelos mecanismos difusivos que ocorrem quando se utiliza soluções hipertônicas quanto pelo efeito da viscosidade. Quando se utiliza a solução com 50 °Brix a viscosidade é aproximadamente cinco vezes maior do que quando se utiliza a solução com 21,8 °Brix, o que dificulta a entrada da solução nos poros pela ação do mecanismo hidrodinâmico.

### 3.2.4 - Efeito da intensidade de vácuo

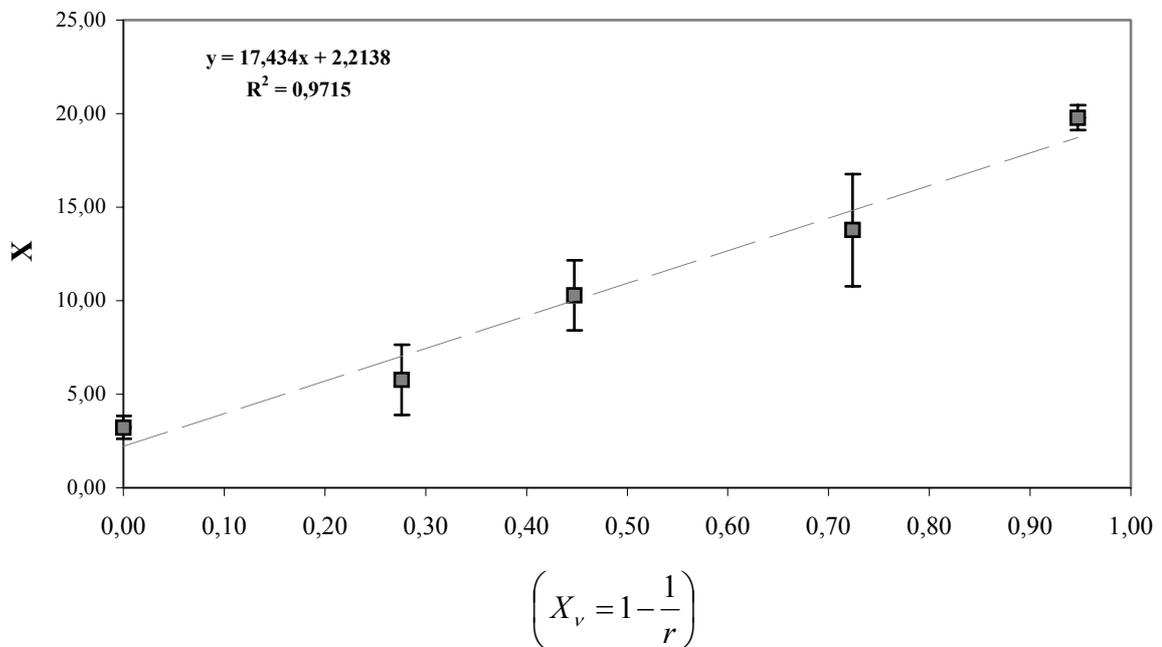
Os valores dos parâmetros WG, SG e WI para os experimentos realizados variando-se a intensidade de vácuo são apresentados na Figura 3.10. Os experimentos foram realizados a 30 °C, utilizando-se 15 min de vácuo, seguido por 25 min de relaxação a pressão atmosférica. Todos os experimentos foram realizados com soluções isotônicas com o objetivo de se evitar a ocorrência de outros mecanismos de transferência de massa e evidenciar o efeito da utilização do vácuo.



**Figura 3.10** – Efeito da intensidade de vácuo nos parâmetros WG, SG e WI. Experimentos com solução isotônica utilizando-se 15 min de vácuo seguido por 25 min a pressão atmosférica a 30 °C. Ganho de água (□), Ganho de sólidos (■) e Aumento de peso (■).

Pode-se observar que a intensidade de vácuo exerce um efeito significativo no processo de impregnação. O aumento da intensidade de vácuo aumenta o ganho de sólidos e o ganho de água que ocorre na IV, uma vez que o gradiente de pressão é maior, o que promove um maior fluxo da solução para dentro dos poros.

A fração volumétrica de solução que penetra as amostras ( $X$ ) nas diferentes taxas de compressão  $\left(X_v = 1 - \frac{1}{r}\right)$  é apresentada na Figura 3.11. Levando-se em conta que não ocorrem variações significativas do volume da maçã durante o processo de IV com uma solução isotônica, o que foi relatado por Andrés (1995), o coeficiente angular da reta obtida através de regressão linear representa a porosidade efetiva da amostra, de acordo com a Equação 1.7, do modelo do HDM ( $X = \varepsilon_e X_v$ ). Este valor foi de 0,174 para a maçã estudada. Considerando que a porosidade da maçã utilizada é de 0,183, o volume máximo dos poros que pode ser ocupado por uma solução isotônica neste caso é de aproximadamente 95%.



**Figura 3.11** - Valores experimentais da fração volumétrica da amostra impregnada ( $X$ ), em função fração volumétrica do poro impregnado  $\left(X_v = 1 - \frac{1}{r}\right)$ .

### 3.3 - PROPRIEDADES MECÂNICAS

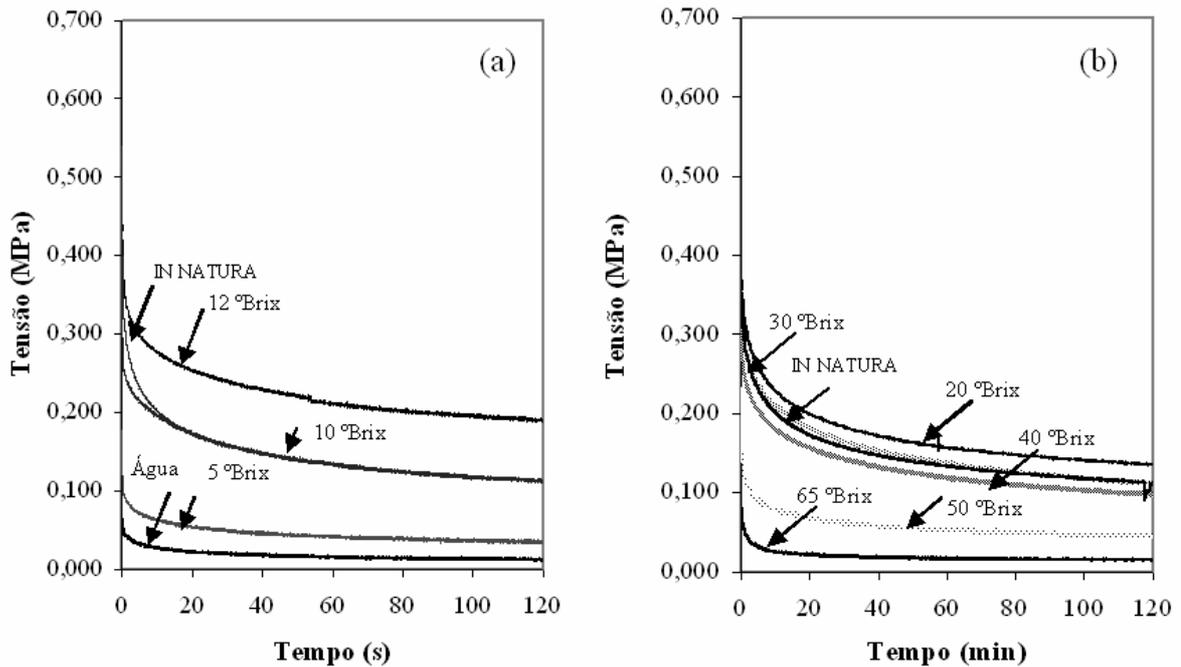
Na tabela 3.2 são apresentados os valores da Tensão máxima, do Tempo de relaxação e dos parâmetros do modelo de Peleg para as amostras de maçã *in natura* submetidas ao teste de relaxação.

**Tabela 3.2** – Valores da Tensão máxima, do Tempo de relaxação e dos parâmetros do modelo de Peleg para as amostras de maçã *in natura* submetidas ao teste de relaxação.

<b>PARÂMETRO</b>	
Tensão máxima (MPa)	0,557 ± 0,056
Tempo de relaxação (s)	11,2 ± 1,5
<b>PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG</b>	
a - Nível de relaxação	0,815 ± 0,013
b - Taxa de relaxação (s <sup>-1</sup> )	0,314 ± 0,035

#### 3.3.1 – Efeito da concentração da solução de sacarose (CSS)

A influência da utilização de diferentes soluções hipotônicas no comportamento da tensão exercida pela amostra em função do tempo no teste de relaxação é apresentada na Figura 3.12a. As maçãs impregnadas com água e com soluções de sacarose 5 °Brix apresentaram os menores valores de tensão final. Este efeito da CSS pode estar relacionado ao inchamento das células quando soluções hipotônicas são utilizadas (PITT, 1992; MARTÍNEZ-MONZÓ et al., 1998).



**Figura 3.12** - Curvas de Relaxação para as amostras de maçã submetidas a IV com diferentes soluções (a) hipotônicas e (b) hipertônicas ( $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_1=15\text{ min}$ ,  $t_2=25\text{ min}$ ).

Neste estudo, o nível de relaxação  $a$  diminuiu com o aumento da concentração da solução (Tabela 3.3), o que significa que a tensão teve um decaimento mais intenso quando a concentração da solução de sacarose utilizada era menor. Este comportamento demonstra que as amostras se tornam mais viscosas quando tratadas com uma solução com uma baixa concentração, o que pode ser explicado pelo aumento significativo do turgor celular, o que induz à ruptura das células, antes mesmo da aplicação do esforço externo pré-definido para o teste de relaxação (PITT, 1992). A saída da fase líquida intracelular no teste de relaxação, que resulta na compressão da amostra, também contribui para o comportamento da tensão na relaxação, devido ao alto turgor celular, resultando em valores elevados para o nível de relaxação  $a$ . O parâmetro  $a$  foi menor para as soluções com concentração entre 10 e 20 °Brix, com um valor mínimo de 0,718 quando a solução utilizada foi 12 °Brix. Estes resultados são similares aos encontrados por Martínez-Monzó et al. (1998), que estudaram a impregnação a vácuo de maçãs com crioprotetores com diferentes composições e concentrações. Neste estudo, os pesquisadores encontraram que os valores do nível de relaxação  $a$  era menor quando as amostras tratadas com soluções isotônicas ( $a=0,57$  e  $a=0,54$ ) e mais elevados para uma solução hipotônica ( $a=0,73$ ).

Os valores da taxa de relaxação ( $b$ ) obtidos utilizando-se o modelo de Peleg são apresentados na Tabela 3.3. O parâmetro  $b$  não foi afetado pela CSS quando soluções hipotônicas foram utilizadas ( $p > 0,05$ ). Para soluções hipertônicas, o parâmetro  $b$  foi afetado pela CSS ( $p < 0,05$ ), o que ocorreu devido à perda do turgor celular, como consequência de um nível de desidratação mais elevado. Martínez-Monzó et al. (1998) observaram que a viscosidade do líquido tem influência significativa na taxa de relaxação. Eles observaram que quanto menor a viscosidade, maior a taxa de relaxação. Neste estudo este comportamento foi observado apenas para soluções hipertônicas, o que pode ser explicado pelo aumento significativo da viscosidade da solução para concentrações acima de 20 ° Brix.

**Tabela 3.3** – Valores dos parâmetros de Peleg  $a$  e  $b$  para as amostras tratadas com soluções de sacarose com concentrações diferentes ( $T=30$  °C,  $t_1=15$  min,  $t_2=25$  min).

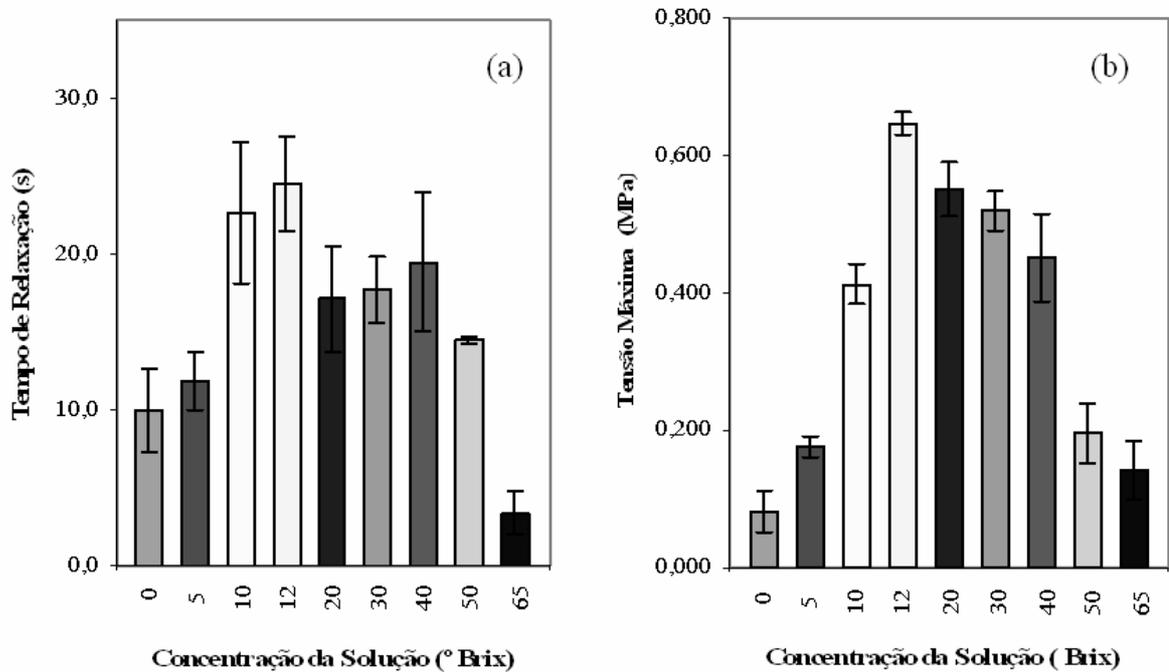
CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO (°BRIX)	$a^*$	$b^*(s^{-1})$
0	0,858 ± 0,038	0,269 ± 0,054
5	0,818 ± 0,028	0,294 ± 0,029
10	0,749 ± 0,027	0,184 ± 0,023
12	0,718 ± 0,008	0,304 ± 0,007
20	0,778 ± 0,020	0,269 ± 0,017
30	0,800 ± 0,013	0,208 ± 0,016
40	0,794 ± 0,022	0,221 ± 0,038
50	0,811 ± 0,040	0,321 ± 0,092
65	0,891 ± 0,035	0,729 ± 0,176

\* Média e desvio padrão de pelo menos cinco testes.

As curvas de relaxação para as maçãs tratadas com soluções hipertônicas é mostrada na Figura 3.12b. A IV com soluções hipertônicas diminui de maneira acentuada a tensão que amostra exerce na *probe* durante o teste de relaxação, provavelmente devido à perda do turgor celular, provocando a separação (*debonding*) das células e a redução do módulo mecânico do tecido vegetal (PITT, 1992). Neste estudo, o nível de relaxação ( $a$ ) aumentou com o aumento da CSS (Tabela 3.3), atingindo um valor máximo para a concentração de 65 °Brix. Estes resultados demonstraram que as amostras se tornam mais viscosas quando se utiliza uma CSS elevada, devido principalmente à perda do turgor celular.

O Tempo de relaxação mecânica foi estimado para as amostras submetidas a IV com diferentes CSS (Figura 3.13a). Um valor alto para o Tempo de relaxação indica que amostra

possui um comportamento mais elástico e um valor baixo para o Tempo de relaxação indica que a amostra possui um comportamento mais viscoso.



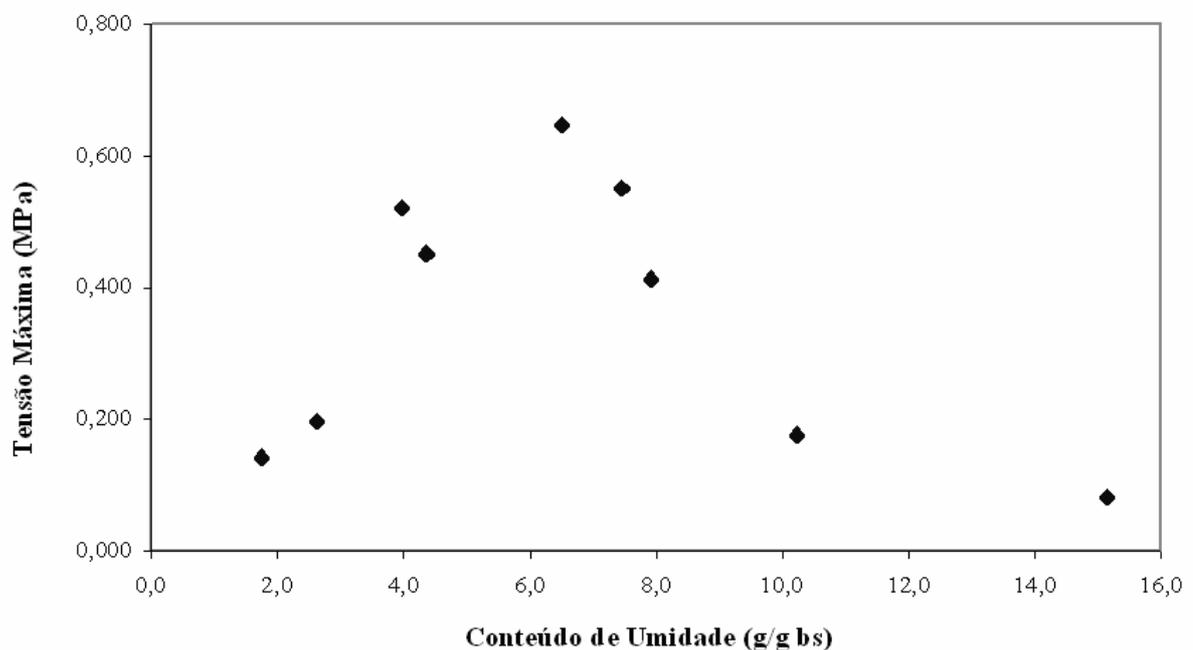
**Figura 3.13** - (a) Tempo de relaxação e (b) Tensão máxima para as amostras de maçã submetidas a IV com diferentes soluções ( $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_1=15\text{ min}$ ,  $t_2=25\text{ min}$ ).

Como esperado, o Tempo de relaxação foi menor para os tratamentos com soluções muito hipotônicas ou muito hipertônicas. Desta forma, o valor máximo para o Tempo de relaxação foi encontrado para a solução com 12 °Brix ( $24,488 \pm 3,071\text{ s}$ ), quando a concentração da solução de sacarose era aproximadamente a mesma da maçã ( $12,5 \pm 1,4\text{ }^{\circ}\text{Brix}$ ) e os poros foram preenchidos com uma solução com o mesmo conteúdo de sólidos solúveis da maçã. Neste caso, o conteúdo de umidade da maçã impregnada foi aproximadamente o mesmo das maçãs *in natura*.

Os valores da Tensão máxima (Figura 3.13b) aumentaram com o aumento da CSS quando soluções hipotônicas foram utilizadas. Por outro lado, quando soluções hipertônicas foram utilizadas, o comportamento oposto foi observado e tanto a Tensão máxima quanto o Tempo de relaxação diminuíram com o aumento da CSS. Para as soluções hipertônicas, o Tempo de relaxação foi afetado somente para CSS maiores que 40 °Brix, que é a CSS onde a

desidratação da amostra começa a ocorrer nestas condições, como demonstrado na Figura 3.4 ( $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_1=15\text{ min}$ ,  $t_2=25\text{ min}$ ). Desta forma, a célula começa a perder turgor e se torna mais viscosa.

Na Figura 3.14 apresenta-se a relação entre a Tensão máxima e o conteúdo de umidade da amostra após a IV. Pode-se observar que o máximo valor obtido para a Tensão máxima (0,647 MPa) foi alcançado para o conteúdo de umidade de 6,5 g/g em base seca (bs) e diminui para conteúdos de umidade maiores ou menores do que 6,5 g/g bs. Estes resultados são similares aos obtidos por Krokida et al. (2000), que demonstraram que um valor máximo para maçãs tratadas por diversos processos de remoção de água (secagem a vácuo, secagem e desidratação osmótica) ocorre quando o conteúdo de umidade se encontra em torno de 7g/g bs e diminui para valores maiores de conteúdo de umidade. O conteúdo de umidade entre 6,5-7 g/g bs é aproximadamente o conteúdo de umidade da fruta *in natura*, que possui o valor mais alto para a Tensão máxima.



**Figura 3.14** - Tensão máxima em função do conteúdo de umidade final para as amostras de maçã submetidas a IV com diferentes soluções ( $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_1=15\text{ min}$ ,  $t_2=25\text{ min}$ ).

## 3.3.2 - Efeito da duração dos períodos de vácuo e de relaxação

Na Tabela 3.4 são apresentados os valores dos parâmetros  $a$  e  $b$  do modelo de Peleg, o Tempo de relaxação e a Tensão máxima das amostras submetidas a IV com soluções isotônicas, com diferentes períodos de vácuo e de relaxação Na investigação do período de vácuo o período de relaxação foi mantido em 30 min e no caso da investigação do período de relaxação o período de vácuo foi mantido em 30 min.

**Tabela 3.4** - Valores dos parâmetros de Peleg  $a$  e  $b$ , Tempo de relaxação e Tensão máxima para as amostras tratadas com períodos de vácuo e de relaxação diferentes (T=30 °C, CSS 21,8 °Brix).

Período de vácuo <sup>1</sup>	$a^*$	$b^*(s^{-1})$	Tempo de relaxação (s)	Tensão máxima (MPa)
2	0,734 ± 0,014	0,403 ± 0,040	15,721 ± 2,807	0,795 ± 0,049
5	0,709 ± 0,032	0,343 ± 0,093	16,227 ± 0,792	0,796 ± 0,059
10	0,749 ± 0,017	0,331 ± 0,040	17,068 ± 4,583	0,761 ± 0,071
15	0,762 ± 0,043	0,370 ± 0,018	13,529 ± 4,003	0,549 ± 0,023
30	0,817 ± 0,032	0,271 ± 0,034	12,883 ± 1,242	0,560 ± 0,067
60	0,792 ± 0,040	0,293 ± 0,024	14,499 ± 4,670	0,568 ± 0,091
90	0,833 ± 0,016	0,272 ± 0,027	13,104 ± 2,653	0,639 ± 0,097
120	0,726 ± 0,021	0,343 ± 0,021	19,825 ± 4,685	0,530 ± 0,018
<i>p</i>	<i>4,23E-07</i>	<i>0,02</i>	<i>0,08</i>	<i>0,0006</i>
Período de relaxação <sup>2</sup>	$a^*$	$b^*(s^{-1})$	Tempo de relaxação (s)	Tensão máxima (MPa)
2	0,766 ± 0,031	0,270 ± 0,035	18,491 ± 4,205	0,621 ± 0,093
5	0,768 ± 0,016	0,250 ± 0,027	19,022 ± 3,575	0,555 ± 0,054
10	0,774 ± 0,025	0,315 ± 0,040	15,030 ± 5,492	0,562 ± 0,093
15	0,798 ± 0,027	0,282 ± 0,043	14,237 ± 3,658	0,660 ± 0,066
30	0,817 ± 0,032	0,271 ± 0,034	12,883 ± 1,242	0,560 ± 0,067
60	0,755 ± 0,029	0,270 ± 0,012	19,901 ± 4,919	0,528 ± 0,070
90	0,755 ± 0,032	0,255 ± 0,027	21,527 ± 6,419	0,518 ± 0,027
120	0,762 ± 0,033	0,229 ± 0,034	22,549 ± 5,303	0,677 ± 0,061
<i>p</i>	<i>0,52</i>	<i>0,059</i>	<i>0,21</i>	<i>0,07</i>

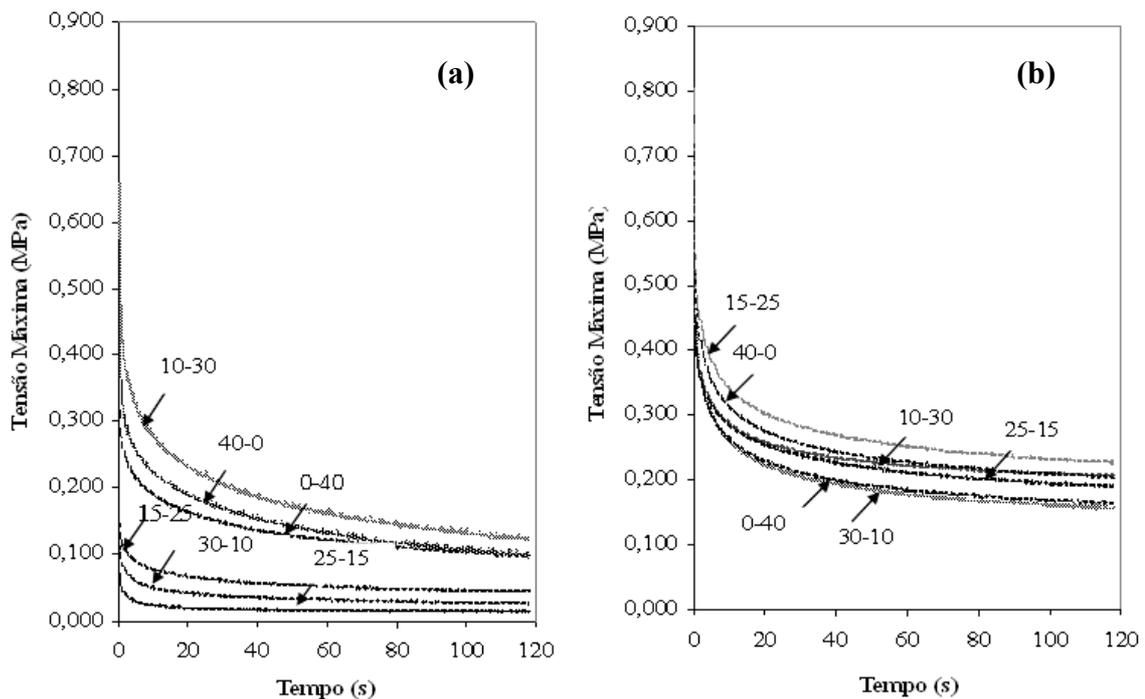
1: Período de relaxação de 30 min; 2: Período de vácuo de 30 min; \* Média e desvio padrão de pelo menos cinco testes.

Estes resultados indicam que a amostra ficou mais viscosa com o aumento do período de vácuo, o que foi confirmado pela análise de variância para estes fatores ( $p < 0,05$ ). O Tempo de relaxação não apresentou diferença significativa ( $p > 0,05$ ), porém os desvios do valor médio na determinação deste valor são, de maneira geral, elevados, devido à metodologia utilizada para sua determinação. O fato da amostra se tornar mais viscosa com o aumento do período de vácuo pode ser explicado pela expansão do gás dentro dos poros neste período.

Na investigação da influência do período de relaxação, não se obteve diferença significativa para nenhum dos parâmetros. Isto indica que a influência do período de relaxação ocorre nos primeiros 2 minutos de relaxação, uma vez que o período de vácuo foi o mesmo em todos experimentos. Isto ocorre porque a ação do mecanismo hidrodinâmico é maior exatamente quando os gradientes de pressão são maiores, o que ocorre no momento em que se quebra o vácuo. Este gradiente então diminui e a pressão atmosférica é atingida em aproximadamente 20 s na câmara utilizada, e neste período, entre a quebra do vácuo e o restabelecimento da pressão atmosférica, ocorre a maior entrada de líquido pela ação do HDM. O estudo da cinética da IV, apresentada mais adiante na seção 3.4, confirma este comportamento

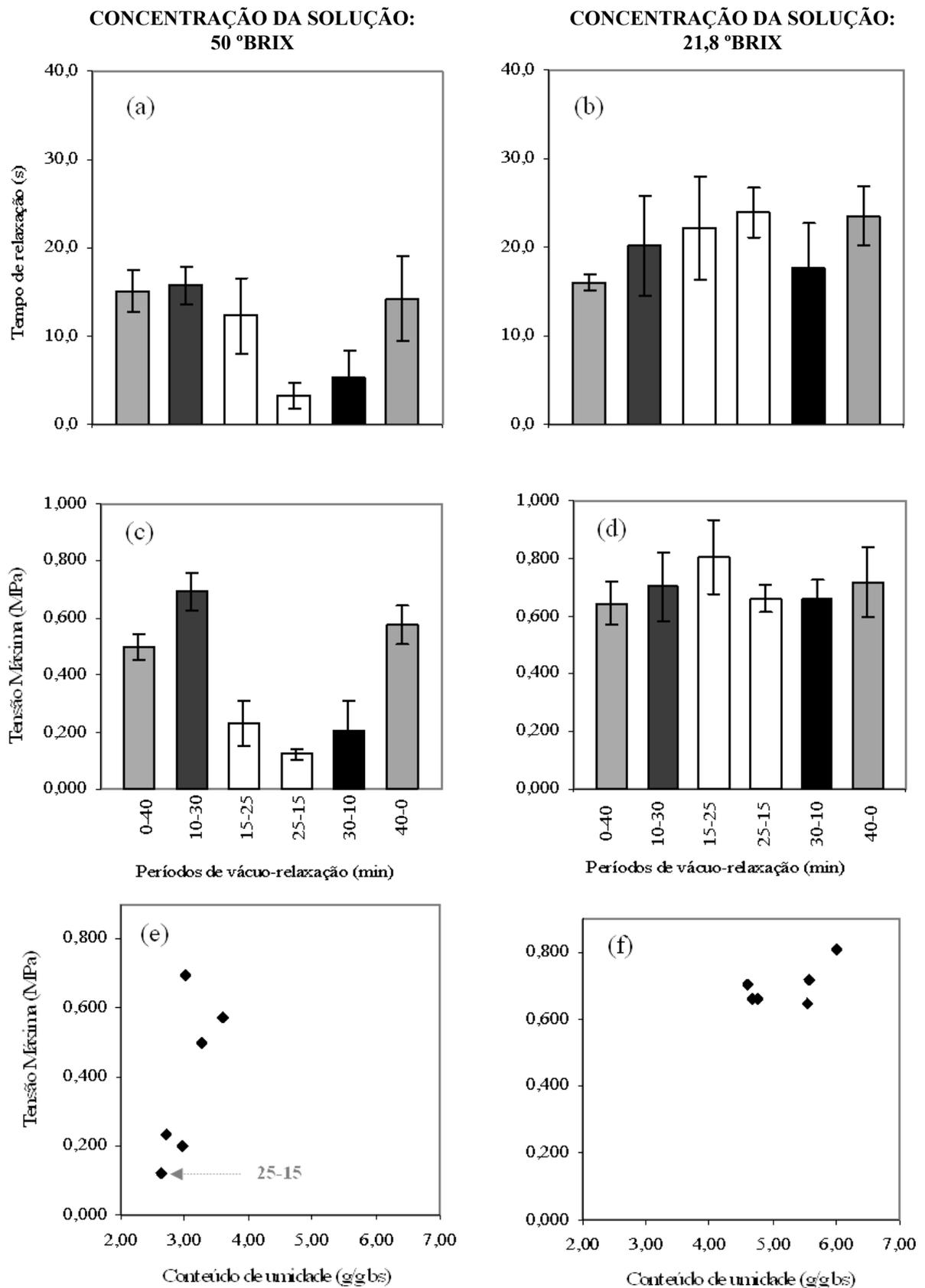
### 3.3.3 - Efeito da relação entre os períodos de vácuo e de relaxação

As curvas de relaxação das amostras submetidas a IV variando-se a relação entre os períodos de vácuo e de relaxação, com soluções de 50 °Brix e 21,8 °Brix, são apresentadas nas Figuras 3.15a e 3.15b, respectivamente. Na Figura 3.15, a indicação 10-30 significa que foi utilizado um período de vácuo de 10 min e um período de relaxação de 30 min, com um tempo total de processo de 40 min.



**Figura 3.15** - Curvas de Relaxação para as amostras de maçã submetidas a IV variando-se a relação entre os períodos de vácuo e de relaxação a 30 °C. (a) 50 °Brix e (b) 21,8 °Brix.

Quando soluções isotônicas foram utilizadas, nenhum efeito foi observado ( $p > 0,05$ ) nos parâmetros  $a$  e  $b$  (Tabela 3.5), na Tensão máxima (Figura 3.16d) e no Tempo de relaxação (Figura 3.16b). Neste caso, o conteúdo de umidade final da amostra variou entre 4,5 e 6,2 g/g bs e foi mais próximo do conteúdo inicial de umidade da amostra. Como consequência, a Tensão máxima também não foi muito afetada, como demonstrado na Figura 3.16f.



**Figura 3.16** - Tempo de relaxação e Tensão máxima em função dos períodos de vácuo-relaxação e Tensão máxima em função do conteúdo de umidade final para as amostras de maçã submetidas a IV. Soluções de sacarose com concentrações de 50 °Brix (a, c, e) e 21,8 °Brix (b, d, f) foram utilizadas, a 30 °C.

**Tabela 3.5** - Valores dos parâmetros de Peleg  $a$  e  $b$  para as amostras submetidas a IV variando-se a relação entre os períodos de vácuo-relaxação ( $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , CSS 21,8 °Brix).

<b>50 °Brix</b>			
<b>Período de Vácuo</b>	<b>Período de Relaxação</b>	<b><math>a^*</math></b>	<b><math>b^*(s^{-1})</math></b>
<b>(min)</b>	<b>(min)</b>		
<b>0</b>	<b>40</b>	0,820 ± 0,021	0,227 ± 0,014
<b>10</b>	<b>30</b>	0,845 ± 0,019	0,190 ± 0,016
<b>15</b>	<b>25</b>	0,791 ± 0,012	0,321 ± 0,092
<b>25</b>	<b>15</b>	0,890 ± 0,040	0,880 ± 0,275
<b>30</b>	<b>10</b>	0,884 ± 0,046	0,591 ± 0,270
<b>40</b>	<b>0</b>	0,852 ± 0,039	0,219 ± 0,062
<b>p</b>		<b>0,02</b>	<b>4,1E-05</b>
<b>21,8 °Brix</b>			
<b>Período de Vácuo</b>	<b>Período de Relaxação</b>	<b><math>a^*</math></b>	<b><math>b^*(s^{-1})</math></b>
<b>(min)</b>	<b>(min)</b>		
<b>0</b>	<b>40</b>	0,773 ± 0,017	0,282 ± 0,023
<b>10</b>	<b>30</b>	0,719 ± 0,021	0,391 ± 0,083
<b>15</b>	<b>25</b>	0,733 ± 0,020	0,305 ± 0,072
<b>25</b>	<b>15</b>	0,726 ± 0,025	0,294 ± 0,056
<b>30</b>	<b>10</b>	0,763 ± 0,053	0,304 ± 0,048
<b>40</b>	<b>0</b>	0,732 ± 0,015	0,275 ± 0,028
<b>p</b>		<b>0,09</b>	<b>0,11</b>

\* Média e desvio padrão de pelo menos cinco testes.

Por outro lado, pode-se observar que a relação entre os períodos de vácuo-relaxação exerceu uma grande influência no comportamento da relaxação da tensão quando soluções hipertônicas foram utilizadas (Figura 3.15a). Neste caso, o Tempo de relaxação (Figura 3.16a) e a Tensão máxima (Figura 3.16c) foram afetados principalmente pelo aumento de peso da amostra. Quando o período de vácuo-relaxação foi de 25-15, um valor máximo no aumento de peso foi obtido (23,5 g/100 g de amostra), como apresentado na Figura 3.9e do item 3.2.3. Como consequência, um valor mínimo para o Tempo de relaxação (Figura 3.16a) e para a Tensão máxima (Figura 3.16c) foram observados. Para este caso, o conteúdo de umidade final da amostra também foi mínimo (2,7 g/g bs), demonstrado na Figura 3.16e.

Estes resultados são similares aos encontrados por Krokida et al. (2000), que observaram um valor mínimo para a Tensão máxima para um conteúdo de umidade de 2,6 g/g bs. O aumento da Tensão máxima para conteúdos de umidade entre 2,0 e 4,0 g/g foi similar ao comportamento apresentado na Figura 3.14. Os parâmetros  $a$  e  $b$  (Tabela 3.5) também foram afetados pela relação entre os períodos de vácuo e de relaxação ( $p < 0,05$ ).

### 3.3.5 - Efeito da intensidade de vácuo

Na Tabela 3.6 são apresentados os valores dos parâmetros  $a$  e  $b$  do modelo de Peleg, do Tempo de relaxação e da Tensão máxima das amostras submetidas a IV com soluções isotônicas, com intensidade de vácuo diferentes.

**Tabela 3.6** - Valores dos parâmetros de Peleg  $a$  e  $b$ , Tempo de relaxação e Tensão máxima para as amostras submetidas a IV variando-se a intensidade de vácuo. (T=30 °C,  $t_1=15$  min,  $t_2=25$  min, CSS 21,8 °Brix).

Período de vácuo	$a^*$	$b^*(s^{-1})$	Tempo de relaxação (s) *	Tensão máxima (MPa) *
<b>40</b>	0,737 ± 0,020	0,317 ± 0,072	20,707 ± 6,317	0,768 ± 0,149
<b>210</b>	0,787 ± 0,042	0,303 ± 0,031	14,428 ± 3,642	0,891 ± 0,186
<b>420</b>	0,776 ± 0,040	0,333 ± 0,059	14,413 ± 4,530	1,030 ± 0,231
<b>550</b>	0,790 ± 0,035	0,327 ± 0,023	12,841 ± 3,076	0,830 ± 0,139
<b>760</b>	0,808 ± 0,027	0,327 ± 0,036	11,301 ± 1,787	0,791 ± 0,065
<b><math>p</math></b>	<b>0,02</b>	<b>0,84</b>	<b>0,007</b>	<b>0,07</b>

\* Média e desvio padrão de pelo menos cinco testes.

Pode-se observar que a utilização do vácuo, na desidratação osmótica com soluções isotônicas, não exerce uma influência significativa nas mudanças da textura da maçã, o que pode ser confirmado pela análise estatísticas dos parâmetros  $a$  e  $b$ , apresentados na Tabela 3.6. O parâmetro  $a$  apresentou uma diferença significativa somente para um nível de significância de 0,01. A Tensão máxima também não apresentou diferença significativa para as pressões estudadas. Já o Tempo de relaxação apresentou um valor  $p > 0,05$ . Entretanto, os

erros na determinação deste parâmetro são elevados, visto os valores do desvio padrão. Desta forma, este parâmetro deve ser utilizado somente para indicar um comportamento mais viscoso ou mais elástico da amostra, após o processamento.

Estes resultados sugerem que a pressão não exerce um efeito significativo nas mudanças de textura na IV se comparada ao processo tradicional (DO). Isso sugere que não ocorre degradação importante da matriz porosa pela aplicação do vácuo, em um curto período de tempo (15 min).

### 3.4. ESTUDO DA CINÉTICA DA IMPREGNAÇÃO A VÁCUO

No estudo da cinética de IV a massa impregnada e a variação do volume das amostras durante o processo em função do tempo foram medidos utilizando-se uma célula de carga, como descrito no item 2.6. No instante inicial ( $t=0$ ) dos experimentos, as variações de massa e de volume das amostras eram nulas. Na Figura 3.17 são apresentadas as curvas da cinética de impregnação a vácuo, para os experimentos realizados com soluções isotônicas, variando-se a relação entre os períodos de vácuo e de relaxação. A curva 1 representa o processo de IV com 15 min de vácuo e 30 min a pressão atmosférica, sendo que o vácuo máximo era obtido após cerca de 9 min (Figura 2.2). Da mesma forma, as curvas 2 e 3 representam os processos de IV com 25 e 1 min a pressão atmosférica, respectivamente, sendo que o período de vácuo foi o suficiente para se atingir um processo de 45 min. Em ambos os casos o vácuo máximo também era atingido após 9 min. As variações que ocorrem no volume da amostra durante o processo de IV foram assumidas desprezíveis. Pode-se observar, através da análise das curvas obtidas, os diferentes fenômenos que ocorrem durante o processo de IV.

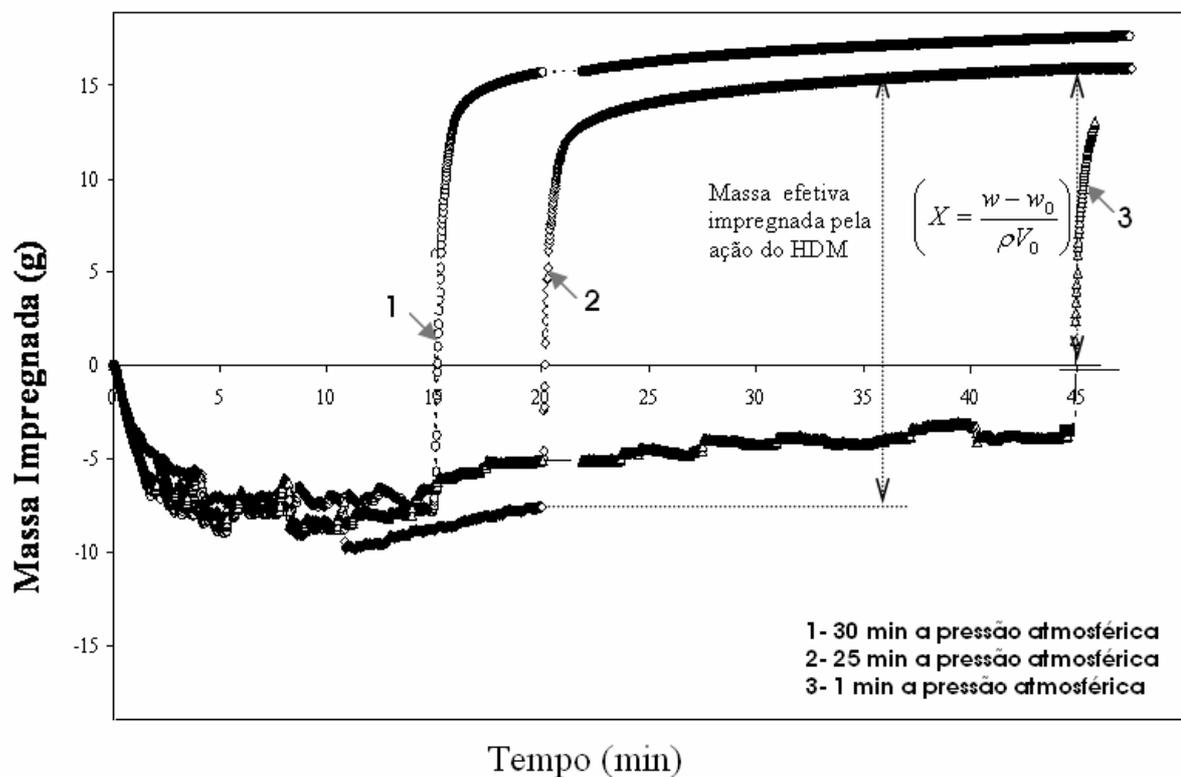


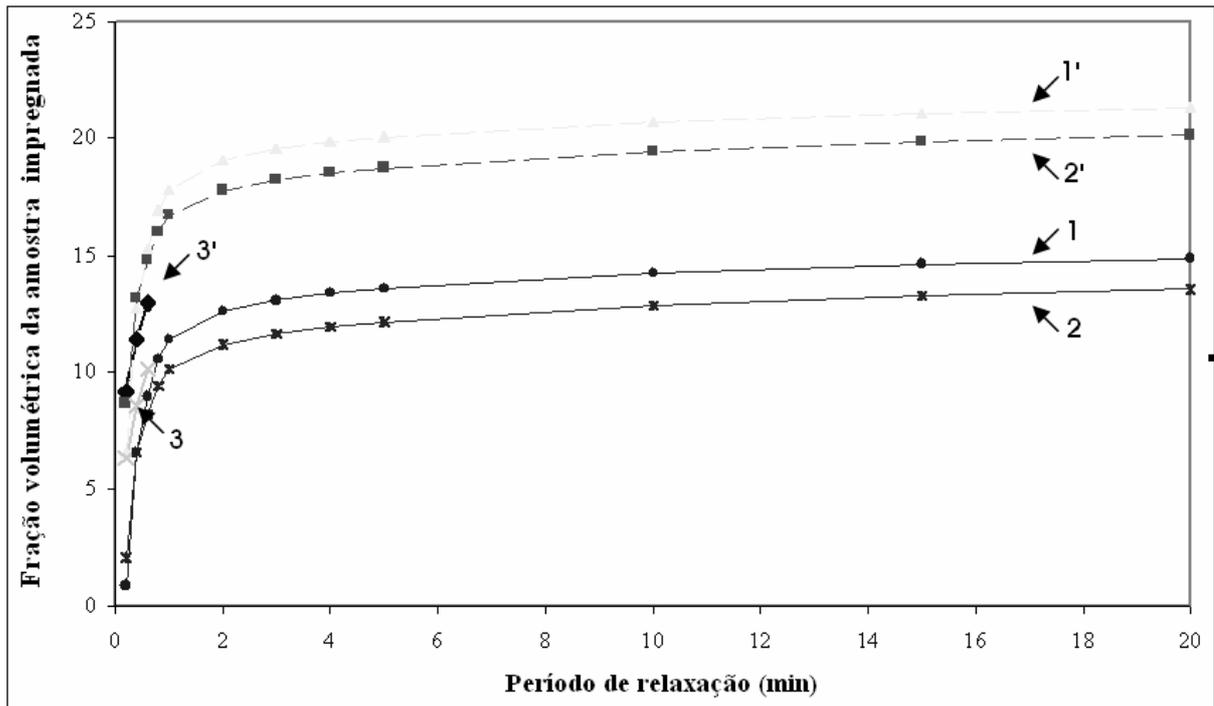
Figura 3.17 - Curvas da cinética de IV com tempo total de processo de 45 min.

Nos primeiros 10 min de processo pode-se observar que ocorreu uma rápida diminuição da massa da amostra. Neste período, a amostra, que tinha inicialmente cerca de 91 g em todos os casos, perdeu aproximadamente 9 g, ou seja, cerca de 10% de sua massa inicial. O que ocorre neste período é a saída da solução nativa da fruta, presente nos poros, que é carregada pelo gás que expande, levando à diminuição da massa da amostra (valores negativos). A observação deste fenômeno indica que no processo de IV o suco da fruta é substituído pela solução externa, o que modifica de maneira significativa os valores obtidos para o conteúdo de sólidos solúveis final da amostra e para os parâmetros WL, SG, WR e  $X$ .

Desta forma, uma fruta com um conteúdo inicial de sólidos solúveis de 12,5 °Brix, como no caso da maçã estudada, impregnada com uma solução isotônica com 21,8 °Brix, terá seu conteúdo de sólidos aumentado tanto pela entrada de uma solução mais concentrada quanto pela substituição de parte da solução nativa. Esta saída significativa de líquido no período de vácuo sugere ainda que os valores da fração volumétrica de líquido impregnada ( $X$ ) são sempre subestimados, uma vez que o volume de solução que impregna a amostra é sempre maior do que a calculada através da Equação 2.5  $\left( X = \frac{w - w_0}{\rho V_0} \right)$ .

Quando o período de relaxação foi 25 min, a fração volumétrica de amostra impregnada, calculada através da Equação 2.5, foi de 12,8%, obtida através da pesagem da amostra antes e depois da IV e dos valores da densidade da solução e do volume inicial da amostra. Entretanto, a massa de solução que penetra a amostra é muito maior do que a diferença entre a massa da amostra antes e após a IV, que é de cerca de 15 g (Figura 3.17). A quantidade efetiva de solução que penetra a amostra pela ação dos gradientes de pressão representa a soma da massa de solução que substitui o suco nativo com a massa adicional de solução que penetra a amostra pelo HDM, que representa cerca de 23 g. Isso representou uma fração volumétrica efetiva de amostra impregnada pelo HDM de aproximadamente 20 %.

A Figura 3.18 apresenta a comparação entre os valores da fração volumétrica efetiva da amostra impregnada, calculada através da Equação 2.5, com os valores da fração real da amostra preenchida pela solução pela ação dos gradientes de pressão. Pôde-se observar, desta forma, que a quantidade de líquido nativo substituído pela solução externa é expressiva, o que sugere que este valor não pode ser desconsiderado no cálculo do parâmetro ( $X$ ).

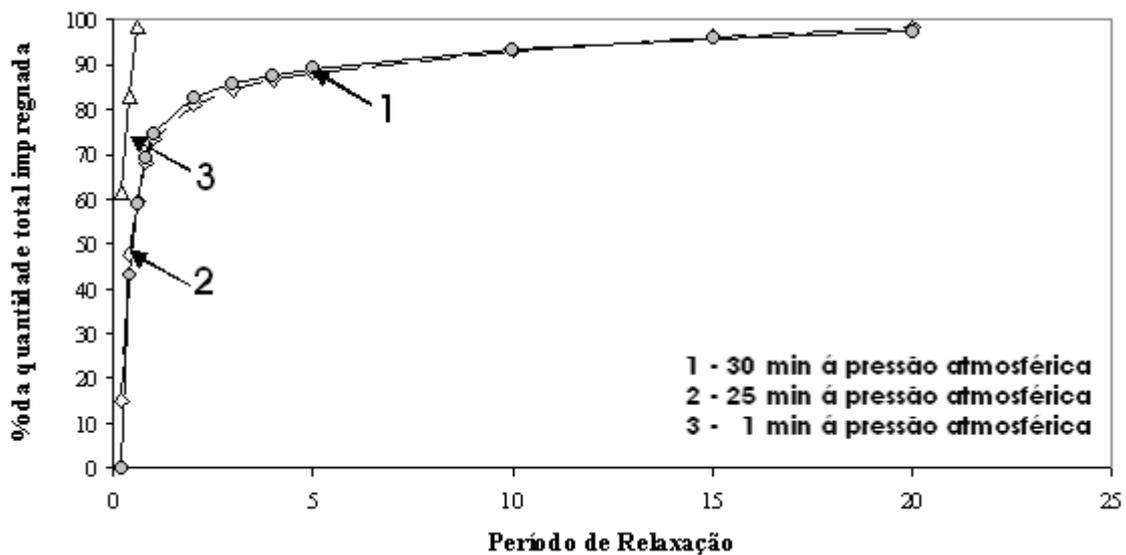


**Figura 3.18** - Comparação entre os valores da fração volumétrica efetiva da amostra impregnada (curvas 1, 2 e 3) calculada pela Equação 2.5  $\left( X = \frac{w - w_0}{\rho V_0} \right)$ , com os valores da fração real da amostra preenchida pela solução pela ação do HDM (curvas 1', 2' e 3').

Desta forma, estes resultados demonstram ainda que a quantidade de líquido nativo que deixa a amostra influencia os resultados dos parâmetros WL, SG, WR e  $X$ , devido à substituição do mesmo pela solução impregnante. Se esta quantidade não é considerada, a interpretação destes parâmetros é dificultada, uma vez que os valores não representam a diferença entre estas quantidades antes e após a IV. Por exemplo, o ganho de sólidos (SG) calculado pela diferença entre a quantidade inicial e final de sólidos na amostra não representa a quantidade de sólidos que penetrou a amostra e sim a massa de sólidos que penetra a amostra com a solução menos a quantidade de sólidos que deixa a fruta com o suco durante o período de vácuo.

O equilíbrio no período de vácuo foi obtido após 10 min aproximadamente, após o qual a solução penetra os poros da amostra por capilaridade. No caso em que o período de relaxação foi de 1 min (mínimo), uma maior quantidade de solução penetrou os poros por capilaridade (aproximadamente 5 g), se comparada aos períodos 30 min e 25 min devido à extensão do período de vácuo.

Quando a pressão atmosférica foi estabelecida, uma grande quantidade de solução penetrou as amostras (> 20 g). Quando período de relaxação utilizado foi o mínimo (1 min), a quantidade de solução que impregnou a amostra foi a menor obtida. Isso ocorreu devido ao fato do equilíbrio no período de relaxação só ser alcançado após cerca de 25 min, sendo que a solução penetrou a amostra principalmente nos primeiros 5 min de relaxação. A Figura 3.19 apresenta os valores da percentagem do volume total de solução impregnado em função do período de relaxação.



**Figura 3.19** – Percentagem do volume total de solução impregnado em função do período de relaxação. Tempo total de processo de 45 min.

Pode-se observar que uma grande quantidade de solução (> 70% do volume total) penetra a amostra no primeiro minuto de relaxação e que após 10 min de relaxação mais de 90% do volume total já penetrou os poros da fruta. Estes resultados demonstram eficiência da IV, evidenciada pela grande quantidade de solução que se consegue inserir em um meio poroso em um curto período de tempo. Um tempo de processo de apenas 20 min (10 min de vácuo e 5 min à pressão atmosférica) permitiria a impregnação de mais de 20g de solução, o que representa mais de 21% da massa inicial da amostra.

## **CONCLUSÕES**

O equipamento montado possibilitou a realização dos experimentos de impregnação a vácuo com temperatura controlada e a obtenção de diferentes curvas de pressão.

No estudo dos parâmetros relacionados à impregnação da solução e à perda de água, os resultados indicaram que para a maçã (*var. Gala*), períodos de vácuo maiores do que 10 min não afetam o ganho de sólidos. Esse tempo foi suficiente para a desaeração efetiva dos cortes de maçã. Do ponto de vista prático, o uso de um período de vácuo superior a 10 min representaria consumos desnecessários de tempo e de energia.

Por outro lado, períodos de relaxação maiores do que 30 min não afetaram o ganho de açúcar da amostra para soluções isotônicas. Para soluções hipertônicas, o valor da viscosidade aumenta com o aumento da concentração e tempos de relaxação mais longos seriam necessários para se atingir o equilíbrio após a restauração da pressão atmosférica.

Os resultados obtidos demonstraram que os períodos de vácuo e de relaxação podem ser variados com o objetivo de se obter os resultados desejados no processo. Desta forma, é possível se obter impregnação de sólidos mesmo com soluções hipotônicas através da seleção adequada dos períodos de vácuo e de relaxação. Estes resultados não podem ser preditos pelo modelo do HDM, que só pode ser aplicado a condições de equilíbrio e para soluções isotônicas, o que limita sua aplicação prática.

O estudo das propriedades mecânicas das maçãs submetidas a IV demonstrou que as condições de processo influenciam de maneira significativa as mudanças estruturais que

ocorrem na maçã. O modelo de Peleg ajustou os dados experimentais das curvas de relaxação satisfatoriamente e os parâmetros deste modelo podem ser úteis na análise da deformação da estrutura da amostra submetida ao processo de IV.

Os resultados indicaram que a relaxação mecânica é um fenômeno complexo, que depende da umidade final da amostra, da concentração de sólidos da solução impregnante e de sua viscosidade. Para tempos de processo mais longos seria esperado resultados diferentes nas propriedades mecânicas das maçãs impregnadas devido à ação mais lenta dos mecanismos osmótico-difusivos.

O estudo da cinética da IV demonstrou que a quantidade de solução nativa que deixa a amostra durante o período de vácuo é bastante expressiva. Os valores calculados para o parâmetro  $X$  (fração de amostra impregnada) não representam a fração dos poros que foram preenchidos pela ação do HDM. Um estudo experimental da influência da umidade inicial no parâmetro  $X$  poderia elucidar esta questão.

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram claramente as influências dos períodos de vácuo e de relaxação à pressão atmosférica no processo de IV. O desenvolvimento de um modelo físico-matemático que considere a cinética do processo, em todas as suas etapas, é o grande desafio para trabalhos futuros. O acoplamento com a transferência de massa provocada por forças osmóticas (soluções hipotônicas e hipertônicas) é outra questão que precisa ser devidamente equacionada.

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

- ANDRÉS, A. M. **Impregnacion a vacio en alimentos porosos. Aplicacion al salado de quesos.** 1995. 195f. Tese de doutorado – Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 1995.
- AZUARA, E. et al. Kinetic model for osmotic dehydration and its relationship with Fick's second law. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 27, p. 409-418, 1992.
- BARAT, J. M.; CHIRALT, A.; FITO, P. Equilibrium in cellular food osmotic solution systems as related to structure. **Journal of Food Science**, v. 63, n.5, p. 836-840, 1998.
- BARAT, J. M.; FITO, P.; CHIRALT, A. Modelling of simultaneous mass transfer and structural changes in fruit tissues. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 77-85, 2001.
- BARAT, J. M. et al. Post-salting studies in Spanish cured ham manufacturing. Time reduction by using brine thawing-salting. **Meat Science**, v. 69, n. 2, p. 201-208, 2005.
- BARRERA, C.; BETORET, N.; FITO, P.  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  influence on the osmotic dehydration kinetics of apple slices (var. Granny Smith). **Journal of Food Engineering**, v. 65, n. 1, p. 9-14, 2004.
- BETORET, N. et al. Development of probiotic-enriched dried fruits by vacuum impregnation. **Journal of Food Engineering**, v. 56, p. 273-277, 2003.
- BOLIN, H. R. et al. Effect of osmotic agent and concentration on food quality. **Journal of Food Science**, v. 28, p. 202-205, 1983.

- BOURNE, M. C. **Food texture and viscosity: concept and measurement**. New York: Academic Press, 1982. 330p.
- CHÁFER, M. et al. Long term osmotic dehydration of orange peel at atmospheric pressure and by applying a vacuum pulse. **Food Science and Technology International**, v. 7, p. 511-520, 2001.
- CHÁFER, M. et al. Effect of blanching and vacuum pulse application on osmotic dehydration of pear. **Food Science and Technology International**, v. 9, n. 5. p. 321-328, 2002.
- CHÁFER, M.; PÉREZ, S.; CHIRALT, A. Kinetics of solute gain and water loss during osmotic dehydration of orange slices. **Food Science and Technology International**, v. 9, n. 6, p. 389-396, 2003.
- CHIRALT, A. et al. Changes in mechanical properties throughout osmotic processes. Cryoprotectant effect. **Journal of Food Engineering** , v. 49, p. 129-135, 2001a.
- CHIRALT, A. et al. Use of vacuum impregnation in food salting process. **Journal of Food Engineering**, v. 49, n. 2-3, p. 141-151, 2001b.
- CHIRALT, A.; FITO, P. Transport mechanisms in osmotic dehydration: the role of the structure. **Food Science and Technology International**, v. 9, p. 179-186, 2003.
- CHIRALT, A.; TALENS, P. Physical and chemical changes induced by osmotic dehydration in plant tissues. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 167-177, 2005.
- CONWAY, J. et al. Mass transfer considerations in the osmotic dehydration of apples. **Canadian Institute of Food Science and Technology**, v. 16, p. 25-29, 1983.
- CUNHA, L. M. et al. Stochastic approach to the modelling of water losses during osmotic dehydration and improved parameter estimation. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 36, p. 253-262, 2001.
- DEUMIER, F. et al. Pulsed vacuum brining of poultry meat: experimental study on the impact of vacuum cycles on mass transfer. **Journal of Food Engineering**, v. 58, n. 1, p. 75-83, 2003a.

- DEUMIER, F. et al. Pulsed vacuum brining of poultry meat: interpretation of mass transfer mechanisms. **Journal of Food Engineering**, v. 58, n. 1, p. 85-93, 2003b.
- DEUMIER, F. Pulsed-vacuum immersion of chicken meat and skin in acid solutions. Effects on mass transfers, colour and microbial quality. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 39, n.3, p. 277-286, 2004.
- FITO, P. Modelling of vacuum osmotic dehydration of food. **Journal of Food Engineering**, v. 22, n. 1-4, p. 313-328, 1994.
- FITO, P.; PASTOR, R. Non-diffusional mechanisms occurring during vacuum osmotic dehydration. **Journal of Food Engineering**, v. 21, n. 4, p. 513-519, 1994.
- FITO, P. et al. Coupling of hydrodynamic mechanism and deformation-relaxation phenomena during vacuum treatments in solid porous food-liquid systems. **Journal of Food Engineering**, v. 27, n. 3, p. 229-240, 1996.
- FITO, P. et al. Vacuum impregnation for development of new dehydrated products. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 297-302, 2001a.
- FITO, P. et al. Vacuum impregnation and osmotic dehydration in matrix engineering: Application in functional fresh food development. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 175-183, 2001b.
- FITO, P; CHIRALT, A. Vacuum impregnation of plant tissues. In: **Minimally processed fruits and vegetables**. Maryland: Aspen publication, 2000. Cap. 11, p. 189-204.
- GIRALDO, G. et al. Influence of sucrose solution concentration on kinetics and yield during osmotic dehydration of mango. **Journal of Food Engineering**, v. 58, p. 33-43, 2003.
- GONZALEZ, C. et al. Effectiveness of vacuum impregnation brining of Manchego-type curd. **International Dairy Journal**, v. 9, p. 143-148, 1999.
- GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. et al. Development of salt profiles on Manchego type cheese during brining. Influence of vacuum pressure. **Journal of Food Engineering**, v. 53, n. 1, p. 67-73, 2002.

- GRAS, D. M. L. et al. Calcium fortification of vegetables by vacuum impregnation: Interactions with cellular matrix. **Journal of Food Engineering**, v.56, p. 279-284, 2003.
- GUAMIS, B. et al. Ripening control of Manchego type cheese salted by brine vacuum impregnation. **International Dairy Journal**. v. 7, p. 185-192, 1997.
- HAWKES, J.; FLINK, J. M. Osmotic concentration of fruit slices prior to freeze dehydration. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 2, p. 265–284, 1978.
- HOFMEISTER, L. C. **Estudo da impregnação a vácuo em alimentos porosos**. 2003. 75 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- HOFMEISTER, L. C; SOUZA, J. A. R.; LAURINDO, J. B. Use of dyed solutions to visualize different aspects of vacuum impregnation of Minas cheese. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 38, n. 4, p. 379-386, 2005.
- INSTITUTO CEPA. Disponível em: [http://www.icepa.com.br/Publicacoes/Maca\\_2004.pdf](http://www.icepa.com.br/Publicacoes/Maca_2004.pdf). Acesso em: 08/10/2004.
- ISLAM, M. N.; FLINK, J. N. Dehydration of Potato.2. Osmotic Concentration and Its Effect on Air Drying Behaviour. **Journal of Food Technology**, v. 17, p. 387-403, 1982.
- JACKMAN R. L.; STANLEY D. W. Perspectives in the textural evaluation of plant foods. **Trends In Food Science & Technology**, v. 6, n. 6, p. 187-194, 1995.
- KAYMAK-ERTEKIN, F.; SULTANOGLU, M. Modelling of mass transfer during osmotic dehydration of apples. **Journal of Food Engineering**, v. 46, p. 243-250, 2000.
- KEURENTJES, J. T. F. et al. Multicomponent diffusion in dialysis membranes. **Chemical Engineering Science**, v. 47, p. 1963–1971, 1992.
- KHAN, A. A.; VINCENT, J. F. V. Anisotropy of apple parenchyma. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 52, n. 455-466, 1990.
- KOWALSKA, H.; LENART, A. Mass exchange during osmotic pre-treatment of vegetables. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 137-140, 2001.

- KRISHNA, R.; WESSELINGH, J. A. The Maxwell–Stefan approach to mass transfer. **Chemical Engineering Science**, v. 52, p. 861–911, 1997.
- KROKIDA, M. K. et al. Drying related properties of apple. **Drying Technology**, v. 18, n.6, p. 1251-1267, 2000.
- KROKIDA M. K.; KARATHANOS, V. T.; MAROULIS, Z. B. Effect of osmotic dehydration on viscoelastic properties of apple and banana. **Drying Technology**, v. 18, p. 951-966, 2000.
- KROKIDA, M. K.; MAROULIS, Z. B. The effect of drying methods on viscoelastic behaviour of dehydrated fruits and vegetables. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 35, p. 391-400, 2000.
- LAZARIDES, H. N.; MAVROUDIS, N. E. Freeze/Thaw effects on mass transfer rates during osmotic dehydration. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 4, p. 826-828, 1995.
- LAZARIDES, H. N.; NICKOLAIDIS, A.; KATSANIDIS, E. Sorption changes induced by osmotic pre-concentration of apple slices in different osmotic media. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 2, p. 348-350, 1995.
- LAZARIDES, H. N.; MAVROUDIS, N. E. Kinetics of osmotic dehydration of a highly shrinking vegetable tissue in a salt-free medium. **Journal of Food Engineering**, v. 30, p. 61-74, 1996.
- LENART, A.; FLINK, J. M. Osmotic concentration of potato II. Spatial distribution of the osmotic effect. **Journal of Food Technology**, v. 19, p. 65-71, 1984.
- LERICI, C. R. et al. Osmotic dehydration of fruit: Influence of osmotic agents on drying behaviour and product quality. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 1217-1219, 1985.
- LEWICKI, P. P.; PORZECKA-PAWLAK, R. Effect of osmotic dewatering on apple tissue structure. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n.1, p. 43-50, 2005.
- LEWIS, M. J. **Propiedades De Los Alimentos Y De Los Sistemas De Procesado**. Ed.Acribia, Zaragoza, 1993.

- MADAMBA, P. S.; LOPEZ, R.I. Optimization of the osmotic dehydration of mango (*Mangifera indica l.*) slices. **Drying Technology**, v. 20, p.1227 - 1242, 2002.
- MARCOTTE, M.; TOUPIN, C. J.; LE MAGUER, M. Mass transfer in cellular tissues. Part I: The mathematical model. **Journal of Food Engineering**, v. 13, p. 199-220, 1991.
- MARTÍNEZ-MONZÓ, J. et al. Mechanical properties and structural changes in apple (Var. Granny Smith) due to vacuum impregnation with cryoprotectants. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 3, 1998.
- MARTÍNEZ-MONZÓ, J. et al. Changes in thermal properties of apple due to vacuum impregnation. **Journal of Food Engineering**, v. 43, p. 213-218, 2000.
- MASSIOT, P.; BARON. A.; DRILLEAU J. F. Characterization and enzymatic-hydrolysis of cell-wall polysaccharides from different tissue zones of apple. **Carbohydrate Polymers**, v. 25, p. 145-154, 1994.
- MAVROUDIS, N. E.; GEKAS, V.; SJÖHOLM, I. Osmotic dehydration of apples - Effects of agitation and raw materials. **Journal of Food Engineering**, v. 35, p. 191-209, 1998.
- MAVROUDIS, N. E.; DEJMEK, P.; SJÖHOLM, I. Studies on some raw material characteristics in different Swedish apple varieties. **Journal of Food Engineering**, v. 62, n. 2, p. 121-129, 2004,
- MORENO, J. et al. Osmotic dehydration and vacuum impregnation on physicochemical properties of Chilean papaya (*Carica candamarcensis*). **Journal of Food Science**, v. 69, n.3, p. 102-106, 2004.
- MÚJICA-PAZ, H. et al. Impregnation and osmotic dehydration of some fruits: effect of the vacuum pressure and syrup concentration. **Journal of Food Engineering**, v. 57, n. 4, p. 305-314, 2003a.
- MÚJICA-PAZ, H. et al. Impregnation properties of some fruits at vacuum pressure. **Journal of Food Engineering**, v. 56, n. 4, p. 307-314, 2003b.

- NIETO, A. B. et al. Structural changes in apple tissue during glucose and sucrose osmotic dehydration: shrinkage, porosity, density and microscopic features. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 269-278, 2004.
- OZEN, B. F. et al. Processing factors affecting the osmotic dehydration of diced green peppers. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 37, n. 5, p. 497-502, 2002.
- PAN, Y. K. et al. Osmotic dehydration pre-treatment in drying of fruits and vegetables. **Drying Technology**, v. 21, n. 6, p. 1101-1114, 2003.
- PANAGIOTOU, N. M.; KARATHANOS, V. T.; MAROULIS, Z. B. Effect of osmotic agent on osmotic dehydration of fruits. **Drying Technology**, v. 17, p. 175-189, 1999.
- PAOLETTI, F. et al. Mechanical properties and sensory evaluation of selected apple cultivars. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 26, p. 264-270, 1993.
- PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P. R. Drying of pear *d'Anjou* with and without osmotic dehydration. **Journal of Food Engineering**, v. 56, p. 97-103, 2002.
- PELEG, M. Characterization of the Stress relaxation curves of solid foods. **Journal of Food Science**, v. 44, p. 277-281, 1979.
- PELEG, M. Linearization of Relaxation and Creep Curves of Solid Biological Materials. **Journal of Rheology**, v. 24, p. 451-463, 1980.
- PERRY, R. H.; GREEN, D.W. **Perry's Chemical engineers'handbook**. 6. ed. New York: McGraw-Hill, 1984.
- PITT, R. E. Viscoelastic properties of fruits and vegetables. In: **Viscoelastic Properties of Foods**. London, New York: Elsevier Applied Science Publishers, 1992. p. 49-76.
- PONTING, J. D. et al. Osmotic dehydration of fruits. **Food Technology**, v. 20, p. 125-128, 1966.
- PONTING, J. D. Osmotic dehydration of fruits—recent modifications and applications. **Process Biochemistry**, v. 8, p. 18–20, 1973.

- RAOULT-WACK, A. L. Advances in osmotic dehydration. **Trends in Food Science and Technology**, v. 5, p. 255–260, 1994.
- RASTOGI, N. K. et al. Recent developments in osmotic dehydration: methods to enhance mass transfer. **Trends in Food Science and Technology**, v. 13, p. 48-59, 2002.
- REPPA, A. et al. Influence of Solute Temperature and Concentration on the Combined Osmotic and Air Drying. **Drying Technology**, v. 17, p. 1449-1458, 1999.
- SALVATORI, D. et al. The response of some properties of fruits to vacuum impregnation. **Journal of Food Process Engineering**, v. 21, p. 59-73, 1998a.
- SALVATORI, D. et al. Structural and compositional profiles in osmotically dehydrated apple. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 4, p. 606-610, 1998b.
- SHI, J.; LE MAGUER, M. Analogical Cellular Structure Changes in Solid-Liquid Contacting Operations. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 35, n. 5, p. 444-451, 2002.
- SHI, X. Q.; FITO, P. Mass transfer in vacuum osmotic dehydration of fruits: a mathematical model approach. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 27, p. 67-72, 1994.
- STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**, second edition (second printing). Freeman Press, East Lansing, MI, USA. 1996.
- TALENS, P. et al. Changes in optical and mechanical properties during osmodehydrofreezing of kiwi fruit. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 3, p. 191-199, 2002.
- TALENS, P. et al. Influence of osmotic dehydration and freezing on the volatile profile of kiwi fruit. **Food Research International**, v. 36, p. 635-642, 2003.
- TORREGGIANI, D. Osmotic dehydration in fruits and vegetable processing. **Food Research International**, v. 26, p. 59–68, 1993.
- TORREGGIANI, D.; BERTOLO, G. Osmotic pre-treatments in fruit processing: chemical, physical and structural effects. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 247-253, 2001.

TREGUNNO, N. B.; GOFF, H. D. Osmodehydrofreezing of apples: structural and textural effects. **Food Research International**, v. 29, n. 5-6, p. 471-479, 1996.

VAN NIEUWENHUIJZEN, N. H.; ZAREIFARD, M. R.; RAMASWAMY, H. S. Osmotic drying kinetics of cylindrical apple slices of different sizes. **Drying Technology**, v. 19, p. 525 - 545, 2001.

VINCENT, J. F. V. Relationship between density and stiffness of apple flesh. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 47, p. 443-462, 1989.

VINCENT, J. F. V. Texture of plants. **In: Vegetables and vegetable products**. H.F. LINSKENS; J.F. JACKSON (Eds.), p. 57-72, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

ZOZULEVICH, B. V.; D'YACHENKO, E. N. Osmotic dehydration of fruit. **Konservn. Ovoshchesush. Prom.**, v. 7, p. 32-42, 1969