

FRANCINY CAMPOS SCHMIDT

**ESTUDO DAS TROCAS DE MASSA DURANTE
O TRATAMENTO DE CORTES DE PEITO
DE FRANGO COM SOLUÇÕES SALINAS**

FLORIANÓPOLIS

2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**ESTUDO DAS TROCAS DE MASSA DURANTE O TRATAMENTO DE CORTES
DE PEITO DE FRANGO COM SOLUÇÕES SALINAS**

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. Dr. João Borges Laurindo

FRANCINY CAMPOS SCHMIDT

Engenheira de Alimentos

Florianópolis, maio de 2006.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. João Borges Laurindo, pela excelente orientação, pela confiança e pelo exemplo de profissional dedicado, contribuindo muito para o meu crescimento profissional.

Aos membros da banca Prof.^a Dr.^a. Sandra Regina Salvador Ferreira, Prof. Dr. José Antônio Ribeiro de Souza e Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral, por todas as sugestões que contribuíram para o aprimoramento deste trabalho.

Aos demais professores do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, em especial à Prof.^a. Gláucia por todo carinho e incentivo.

A todos os amigos do Laboratório PROFI, em especial à Sabrina que sempre me apoiou e à Carmen, pelo exemplo de dedicação, pela companhia, ajuda e por todos os momentos agradáveis no laboratório.

Ao amigo Bruno, Muito Obrigada por toda sua dedicação, pelas críticas, pelos ensinamentos, e por ser imprescindível na realização deste trabalho.

À Francislene, à Letícia e ao Gustavo por toda ajuda no trabalho do laboratório.

Ao pessoal do Laboratório Lema e Engebio, em especial ao Prof. Humberto, Aziza, Dani, Rênio e Fabrício: Muito Obrigada pela prestatividade sempre que precisei usar os equipamentos do laboratório.

Aos amigos do Engebio: Jaci, Bia S., Bia I., Fran, Mônica, Ricardo e Felipe. Muito Obrigada por toda ajuda e companhia nos últimos meses de redação da dissertação.

A todos os amigos que fiz no EQA, agradeço pelo carinho e pela torcida para realização do meu mestrado.

Ao Dudu por todo amor, carinho, compreensão e por sempre estar me apoiando. Muito Obrigada por tudo!!!

Aos meus pais Luiz Henrique e Jânia e aos meus avós Olavo e Nazaré por todo amor e incentivo. Dedico este trabalho a vocês!!!

*"A satisfação está no esforço feito para alcançar o objetivo,
e não em tê-lo alcançado."*

Ghandi

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	vi
SIMBOLOGIA	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
INTRODUÇÃO	1
Objetivos do Trabalho	3
Estrutura do Trabalho	3
1. REVISÃO DA LITERATURA	4
1.1. Carne de frango	4
1.1.1. Estrutura do músculo	5
1.1.2. Modificações na estrutura do músculo durante o estabelecimento do <i>rigor mortis</i>	7
1.2. Tratamento osmótico de carnes	10
1.2.1. Relações de equilíbrio no tratamento osmótico de alimentos	11
1.2.2. Aspectos bioquímicos do tratamento de carnes por imersão em soluções de NaCl	12
1.2.3. Métodos de incorporação de salmoura	14
1.3. Modelos de transferência de massa no tratamento osmótico	15
1.4. Impregnação a vácuo de alimentos porosos	18
1.4.1. Bases teóricas do mecanismo hidrodinâmico (HDM) (FITO, 1994)	19
1.4.2. Modelo do acoplamento do HDM com o fenômeno de deformação-relaxação (FITO et al., 1996).	22
1.4.3. Aplicações da impregnação a vácuo (IV)	28
2. MATERIAL E MÉTODOS	31
2.1. Dispositivo experimental	31
2.2. Preparo das amostras	33
2.3. Preparo das soluções salinas	33
2.4. Determinação das propriedades físico-químicas do peito de frango <i>in natura</i>	34
2.5. Tratamento osmótico a pressão atmosférica	35
2.5.1. Determinação dos parâmetros WI, WG e StG	35

2.5.2. Modelagem da cinética de ganho de sal pelas amostras de peito de frango durante o tratamento osmótico.	36
2.6. Impregnação a vácuo (IV)	41
2.6.1. Avaliação da ação conjunta do mecanismo hidrodinâmico (HDM) com o mecanismo de deformação-relaxação (DRP)	41
2.6.2. Efeito da aplicação de vácuo na transferência de massa	42
2.6.3. Influência da intensidade do vácuo (p_1)	42
2.7. Estudo da cinética de impregnação a vácuo	43
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
3.1. Propriedades físico-químicas dos cortes de peito de frango <i>in natura</i>	45
3.2. Tratamento osmótico a pressão atmosférica	47
3.2.1. Cinética do ganho de água (WG) pelos cortes de peito de frango	48
3.2.2. Cinética do ganho de sal (StG) pelos cortes de peito de frango	54
3.2.3. Diagrama operacional de salga de cortes de peito de frango	58
3.2.4. Cinética do ganho de massa total (WI) pelos cortes de peito de frango	61
3.2.5. Variação da atividade de água (a_w) nos cortes de peito de frango	62
3.2.6. Modelagem da impregnação de sal nos cortes de peito de frango	63
3.3. Impregnação a vácuo	67
3.3.1. Avaliação da ação combinada do HDM-DRP em cortes de peito de frango	67
3.3.2. Efeito da aplicação de vácuo na transferência de massa	71
3.3.3. Influência da intensidade do vácuo (p_1) no processo de IV	75
3.4. Estudo da cinética de impregnação a vácuo	79
RESUMO DOS RESULTADOS	81
CONCLUSÕES	83
REFERÊNCIAS	85
APÊNDICES	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Representação esquemática da estrutura muscular (Fonte: Animal Science Computer Labs, disponível em: http://www.anslab.iastate.edu).	6
Figura 1.2 - Mudanças estruturais que ocorrem no músculo de boi após a morte do animal (a) Músculo vivo ou imediatamente após o abate; (b) Músculo de 4 a 6 horas <i>post mortem</i> ; (c) Músculo em estado de <i>rigor mortis</i> (OFFER e COUSIN, 1992).	8
Figura 1.3 - Ilustração da geometria da placa plana infinita e as condições de contorno da Equação 1.4.	16
Figura 1.4 - Representação do mecanismo do HDM em um poro ideal (FITO, 1994).	19
Figura 1.5 - Representação da ocorrência do HDM acoplado com o DRP em um poro ideal (FITO et al., 1996).	23
Figura 2.1 - Esquema do dispositivo experimental usado para o estudo do tratamento osmótico a pressão atmosférica e da impregnação a vácuo de amostras de peito de frango.	32
Figura 2.2 - Ilustração das amostras de peito de frango utilizadas nos experimentos.	33
Figura 2.3 - Representação do algoritmo utilizado para estimativa dos valores da D_{ap} do sal nos cortes de peito de frango para cada intervalo de tempo.	39
Figura 2.4 - Curvas de pressão utilizadas nos tratamentos a vácuo.	42
Figura 2.5 - Representação esquemática do dispositivo usado para o estudo da cinética de IV e do balanço de forças no sistema amostra-porta amostra-haste.	44
Figura 3.1 - Cinética do WG pelos cortes de peito de frango para as diferentes C_s . (○) $C_s=0\%$ de NaCl (Água Destilada), (□) $C_s=5\%$ de NaCl, (◆) $C_s=10\%$ de NaCl, (Δ) $C_s=15\%$ de NaCl, (●) $C_s=20\%$ de NaCl.	48
Figura 3.2 – Ilustração da formação do complexo proteínas miofibrilares–íons Cl^- , causando a expansão nos espaços entre os filamentos de actina e miosina.	50
Figura 3.3 - Efeito da C_s na cinética do WG pelos cortes de peito de frango imersos em salmoura a 5°C. (a) Diagrama do WG em função do tempo e da C_s (b) Plano WG vs C_s .	51
Figura 3.4 - Concentração de salmoura referente ao ganho de água nulo (WG=0) em função do tempo de imersão dos cortes de peito de frango a 5°C.	53
Figura 3.5 - Cinética do StG pelos cortes de peito de frango para as diferentes C_s . (□) $C_s=5\%$ de NaCl, (◆) $C_s=10\%$ de NaCl, (Δ) $C_s=15\%$ de NaCl, (●) $C_s=20\%$ de NaCl.	54
Figura 3.6 - Efeito da C_s na cinética do StG pelos cortes de peito de frango imersos em salmoura a 5°C. (a) Diagrama do StG em função do tempo e da C_s (b) Plano StG vs C_s .	56

- Figura 3.7 - Diagrama operacional de salga de cortes de peito de frango ($4 \times 3 \times 1,5 \text{ cm}^3$) a 5°C . ____ 58
- Figura 3.8 - Cinética do WI pelos cortes de peito de frango para as diferentes C_s . (\circ) $C_s=0\%$ de NaCl (Água Destilada), (\square) $C_s=5\%$ de NaCl, (\blacklozenge) $C_s=10\%$ de NaCl, (Δ) $C_s=15\%$ de NaCl (\bullet) $C_s=20\%$ de NaCl. _____ 61
- Figura 3.9 - Cinética de variação da a_w nos cortes de peito de frango para os tratamentos com diferentes C_s . (\square) $C_s=5\%$ de NaCl, (\blacklozenge) $C_s=10\%$ de NaCl, (Δ) $C_s=15\%$ de NaCl (\bullet) $C_s=20\%$ de NaCl. _____ 62
- Figura 3.10 - Ajuste da cinética da concentração de NaCl no peito de frango para tratamento osmótico a 5°C com C_s de 5%, 10%, 15% e 20% de NaCl (a) Modelo proposto por Azuara et al. (1992) (Equação 2.7), (b) Solução analítica do modelo difusivo (Equação 1.5). _____ 66
- Figura 3.11 – Comparação dos ganhos de massa total (WI) pelos cortes de peito de frango submetidos aos processos de IPA e IV, para soluções com diferentes concentrações de NaCl (C_s). 67
- Figura 3.12 - Comparação dos ganhos de água (WG) pelos cortes de peito de frango submetidos aos processos de IPA e IV, para soluções com diferentes concentrações de NaCl (C_s). _____ 69
- Figura 3.13 - Comparação dos ganhos de sal (StG) pelos cortes de peito de frango submetidos aos processos de IPA e IV, para soluções com diferentes concentrações de NaCl (C_s). _____ 70
- Figura 3.14 - Efeito da aplicação de vácuo no WG pelos cortes de peito de frango imersos em solução com 10% de NaCl a 5°C . (\circ) IPA ($p=760\text{mmHg}$; $t=6\text{h}$) (\blacksquare) IV ($p_1=10\text{mmHg}$; $t_1=15\text{min}$; $p_2=760\text{mmHg}$; $t_2=5,75\text{h}$). _____ 71
- Figura 3.15 - Efeito da aplicação de vácuo no StG pelos cortes de peito de frango imersos em solução com 10% de NaCl a 5°C . (\circ) IPA ($p=760\text{mmHg}$; $t=6\text{h}$) (\blacksquare) IV ($p_1=10\text{mmHg}$; $t_1=15\text{min}$; $p_2=760\text{mmHg}$; $t_2=5,75\text{h}$). _____ 73
- Figura 3.16 - Ilustração da área disponível para transferência de massa no processo de salga de cortes de peito de frango por imersão (a) a pressão atmosférica (IPA) e (b) com aplicação de vácuo (IV). _____ 73
- Figura 3.17 - Efeito da aplicação de vácuo no WI pelos cortes de peito de frango imersos em solução com 10% de NaCl a 5°C . (\circ) IPA ($p=760\text{mmHg}$; $t=6\text{h}$) (\blacksquare) IV ($p_1=10\text{mmHg}$; $t_1=15\text{min}$; $p_2=760\text{mmHg}$; $t_2=5,75\text{h}$). _____ 74
- Figura 3.18 - Efeito da intensidade do vácuo no WG pelos cortes de peito de frango imersos em salmoura com 10% de NaCl a 5°C . (\circ) IPA (\blacksquare) IV a $p_1=10\text{mmHg}$ (\diamond) IV a $p_1=50\text{mmHg}$ (\blacktriangle) IV a $p_1=200\text{mmHg}$. _____ 75
- Figura 3.19 - Efeito da intensidade do vácuo no StG pelos cortes de peito de frango imersos em salmoura com 10% de NaCl a 5°C . (\circ) IPA (\blacksquare) IV a $p_1=10\text{mmHg}$ (\diamond) IV a $p_1=50\text{mmHg}$ (\blacktriangle) IV a $p_1=200\text{mmHg}$. _____ 77

Figura 3.20 - Efeito da intensidade do vácuo no WI pelos cortes de peito de frango imersos em salmoura com 10% de NaCl a 5°C. (○) IPA (■) IV a $p_1=10\text{mmHg}$ (◇) IV a $p_1=50\text{mmHg}$ (▲) IV a $p_1=200\text{mmHg}$. _____ 78

Figura 3.21 - Curvas experimentais da cinética de IV de cortes de peito de frango imersos em salmoura (10% de NaCl em massa) e pressão obtida na câmara de vácuo. _____ 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades físico-químicas dos cortes de peito de frango <i>in natura</i> . _____	46
Tabela 3.2 - Equações dos ajustes dos dados experimentais do WG pelos cortes de peito de frango em função da C_s para diferentes tempos de imersão (Figura 3.3b). _____	52
Tabela 3.3 - Equações dos ajustes dos dados experimentais do StG pelos cortes de peito de frango em função da C_s para diferentes tempos de imersão (Figura 3.6b). _____	57
Tabela 3.4 - Concentração de sal de equilíbrio nos cortes de peito de frango (C_{eq}) para as diferentes concentrações salinas analisadas (C_s), os valores das concentrações médias de sal nas amostras ($C(t)$) e das difusividades aparente do NaCl nesse material (D_{ap}) para diferentes tempos de imersão em salmoura a 5°C. _____	64
Tabela 3.5 – Erro médio quadrático percentual (%MSE) para os modelos utilizados. _____	65
Tabela 3.6 - Parâmetros relativos ao aumento de peso (WI), ganho de água (WG) e ganho de sal (StG) após os 20 min do processo de IV. _____	80

SIMBOLOGIA

a_w	Atividade de água
C_s	Concentração de NaCl na salmoura
$C_s^{WG=0}$	Concentração de NaCl na salmoura referente ao WG=0
D_{ap}	Difusividade aparente
DRP	Fenômeno de Deformação Relaxação
HDM	Mecanismo Hidrodinâmico
IPA	Impregnação a pressão atmosférica
IV	Impregnação a vácuo
WG	Ganho de água
StG	Ganho de sal
WI	Incremento de massa total

RESUMO

Realizou-se um estudo das trocas de massa durante o tratamento osmótico de cortes de peito de frango imersos em soluções salinas com diferentes concentrações de cloreto de sódio. O transporte de massa foi caracterizado pela determinação dos parâmetros relativos ao ganho de água (WG), ganho de sal (StG) e incremento da massa total (WI) das amostras. Em um primeiro estudo os tratamentos foram realizados inteiramente a pressão atmosférica, com as amostras imersas em salmoura a uma temperatura controlada de 5°C. A partir dos resultados obtidos foi possível verificar o efeito da concentração de cloreto de sódio na salmoura (C_s) no sentido do fluxo de água resultante, sendo que para as C_s com até 10% de NaCl pôde-se observar o ganho de água pelas amostras (WG positivo), enquanto que para o processo com C_s de 15% e 20% de NaCl ocorreu a perda de água pelas mesmas (WG negativo). Foi observado um comportamento linear dos parâmetros WG e StG em relação à concentração de NaCl na solução (5% a 20% em massa), para um determinado tempo de processo. A partir da linearidade do WG com C_s , foi possível estimar o valor de C_s que delimita os processos de hidratação e desidratação osmótica de cortes de peito de frango para diferentes tempos de imersão. Esses resultados demonstraram que as variáveis C_s e tempo de imersão podem ser manipuladas para a obtenção da concentração de NaCl e umidade desejadas no produto final. Para a simulação da cinética do StG pela amostras, foi utilizado o modelo difusivo e o modelo proposto por Azuara et al. (1992), e ambos representaram adequadamente os dados experimentais. A difusividade aparente média do sal no peito de frango variou entre $2,5 \cdot 10^{-10}$ e $2,9 \cdot 10^{-10}$ m²/s. Em um segundo estudo, foi avaliado a influência de um período inicial de vácuo nos parâmetros WG, StG e WI, bem como da intensidade do vácuo nos experimentos, todos realizados a 5°C, com amostras imersas em solução com 10% de NaCl em massa. Os resultados deste estudo demonstraram que a utilização de um período inicial de vácuo provocou o aumento da impregnação de água e sal e conseqüentemente no aumento da massa total das amostras durante o processo. A intensidade do vácuo aplicado (10 a 200 mmHg) não influenciou significativamente o StG pelas amostras, porém influenciou o WG. Em um terceiro estudo foi analisada a cinética de impregnação a vácuo (IV). Os resultados destes experimentos permitiram determinar o tempo de vácuo necessário para se atingir o equilíbrio no primeiro passo da IV (período de vácuo) para a geometria das amostras analisadas. Deste modo, este trabalho apresenta resultados que podem ser de grande utilidade para a compreensão das trocas de massa durante o tratamento osmótico de cortes de peito de frango, os quais poderão ser utilizados para melhoria de processos industriais.

Palavras chaves: peito de frango, tratamento osmótico, transferência de massa, impregnação a vácuo.

ABSTRACT

A study of the mass exchanges during the osmotic treatment of chicken breast cuts immersed on salt solutions with different sodium chloride concentrations was performed. The mass transport was characterized by the determination of parameters relative to the water gain (WG), salt gain (StG), and the total weight increment (WI) of the samples. On a first study, the treatments were realized entirely under atmospheric pressure, with the samples immersed in brine with the temperature controlled at 5°C. From the obtained results it was possible to verify the effect of the brine sodium chloride concentration (C_s) on the direction of the resulting water flow. For values of C_s up to 10% of NaCl it was possible to verify a water gain by the samples (positive WG), while for the processes with C_s of 15% and 20% of NaCl a water loss have occurred (negative WG). A linear behavior of the WG and StG parameters with regard to the NaCl concentration on the solution (5% to 20% of mass) was observed for a determined process time. From the linearity of WG with C_s , it was possible to estimate the value of C_s that delimits the hydration and osmotic dehydration processes in chicken breast cuts for different immersion times. Such results demonstrated that the C_s and immersion time variables can be manipulated to obtain the desired NaCl concentration and moisture on the final product. In order to simulate the sample StG kinetics, the diffusive model and the model proposed by Azuara et al. (1992) were used and both represented well the experimental data. The mean apparent diffusivity of the salt on the chicken breast varied between $2,5 \cdot 10^{-10}$ e $2,9 \cdot 10^{-10}$ m²/s. On a second study, the influence of an initial vacuum period and its intensity on the WG, StG and WI parameters was evaluated, with all experiments performed at 5°C and with the samples immersed on a solution with 10% of NaCl. The results of such study demonstrated that the use of an initial vacuum period promoted an increase on the water and salt impregnation and, consequently, on the total weight increment of the samples during the process. The intensity of the applied vacuum (10 to 200 mmHg) had no significant influence on the StG by the samples, but it had influence on the WG. On a third study the vacuum impregnation (VI) kinetics was analyzed. The results of such experiments permitted to determine the vacuum time required to the attainment of the equilibrium on the first step of the IV (vacuum period) for the geometry of the analyzed samples. Thus, this work presents results that can be very useful for the comprehension of the mass transfer during the osmotic treatment of chicken breast cuts, which could be used for the improvement of industrial processes.

Keywords: chicken breast, osmotic treatment, mass transfer, vacuum impregnation.

INTRODUÇÃO

O tratamento de carnes com soluções de cloreto de sódio (NaCl) é usado na indústria com os objetivos principais de conservação, aumento da capacidade de retenção de água e geração de características sensoriais específicas (LE MESTE, LORIENT e SIMATOS, 2002). Esta operação, onde os cortes de carnes são imersos em soluções concentradas com solutos (sal, ácidos, fosfatos, etc.) é denominada de tratamento osmótico (COLLIGNAN et al., 2001).

O tratamento de carnes com soluções salinas envolve a transferência de sal e de água, no mesmo sentido ou em sentidos opostos, dependendo da concentração de sal na solução na qual o produto está imerso (PARDI et al., 1995). Essa transferência é causada tanto pelas diferenças de concentração entre a solução nativa do produto e a solução externa, como pelas forças capilares que promovem a entrada de solução nos espaços entre as fibras e entre os feixes de fibras que compõem o músculo da carne. Neste contexto, o conhecimento da cinética da variação dos conteúdos de umidade e de sal durante o processamento é de extrema importância, pois permite estimar o tempo de imersão em função da composição desejada para o produto final.

Os processos de salga de peças grandes de alimentos geralmente são lentos, devido aos baixos valores da difusividade do sal para as baixas temperaturas requeridas para garantir a segurança do alimento durante a operação. Recentemente, a aplicação de vácuo nos processos de salga tem sido reportados para reduzir o tempo de salga, além de promover uma melhor distribuição

do sal no produto (CHIRALT et al., 2001b; DEUMIER et al., 2003ab, HOFMEISTER, SOUZA e LAURINDO, 2005).

Pesquisadores da Universidade Politécnica de Valência têm contribuído com avanços no entendimento dos mecanismos de transporte de massa que ocorrem 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 na impregnação 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 , durante o qual ocorre a entrada da solução externa pela ação do mecanismo hidrodinâmico (HDM) (FITO, 1994; FITO e PASTOR, 1994; FITO et al., 1996).

OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho teve como objetivo principal o estudo da trocas de massa durante o tratamento osmótico a pressão atmosférica e a vácuo de cortes de peito de frango imersos em soluções salinas.

Os objetivos específicos foram:

- a) analisar o efeito da concentração de NaCl da salmoura no ganho de água (WG), no ganho de sal (StG), no incremento da massa total (WI) e na atividade de água (a_w) do produto durante o tratamento osmótico;
- b) modelar a transferência de sal durante o tratamento e determinar o coeficiente de difusão aparente do sal em cortes de peito de frango;
- c) avaliar a ação do mecanismo hidrodinâmico em cortes de peito de frango;
- d) verificar a influência de um período inicial de vácuo na transferência de água e solutos durante o tratamento osmótico com salmoura;
- e) avaliar a influência da intensidade do vácuo aplicado na impregnação de salmoura em cortes de peito de frango;
- f) efetuar uma avaliação preliminar da cinética de impregnação a vácuo.

ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado em capítulos. No primeiro capítulo apresenta-se uma revisão da literatura, abordando os assuntos referentes à carne de frango, à estrutura do músculo, ao tratamento osmótico, a modelagem do processo osmótico e à impregnação a vácuo (IV). O segundo capítulo, referente à metodologia empregada, descreve com detalhes a montagem dos equipamentos utilizados nos ensaios, bem como as considerações realizadas para os cálculos dos parâmetros de interesse. Os resultados experimentais são apresentados e discutidos no terceiro capítulo. As seções seguintes apresentam o resumo dos resultados, as conclusões, as referências e os anexos.

REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo foi dividido em tópicos. No primeiro tópico apresenta-se uma revisão sobre a matéria-prima utilizada neste trabalho. O segundo tópico aborda o tratamento osmótico aplicado a carnes. No terceiro tópico é apresentada uma breve revisão sobre os modelos matemáticos de transferência de massa no tratamento osmótico. Finalizando este capítulo, apresenta-se a técnica de impregnação a vácuo, os modelos físico-matemáticos existentes para esse processo e as suas principais aplicações em alimentos.

1.1. CARNE DE FRANGO

O consumo de carne de aves tem aumentado notoriamente em todo o mundo, em virtude de fatores como a imagem saudável do produto, associada ao seu baixo teor de gordura e alto teor de proteínas, à disponibilidade crescente de produtos processados e ao seu baixo preço (NEGRÃO et al., 2004).

O Brasil tem se destacado como um dos grandes produtores de carne de frango, conquistando continuamente novos mercados no exterior. Desde 2003, o Brasil passou a ser o maior exportador, tanto em volume como em valor, ocupando a cota de 43% do mercado mundial, sendo essa carne comercializada em 134 países (USDA, 2006).

Segundo a Associação Brasileira de Exportadores de Frango (ABEF), em 2005 as exportações atingiram uma receita de US\$ 3,5 bilhões, sendo que foram exportadas 2,76 milhões de toneladas de carne de frango *in natura* (inteiro e cortes), além de 83,98 mil toneladas de produtos processados de frango, este último representando um aumento de 85,9% em relação ao volume exportado no ano anterior. Ainda em 2005, Santa Catarina destacou-se como o principal estado exportador (ABEF, 2006).

Um dos fatores que contribuíram para a melhoria dos índices mencionados acima e para que o Brasil se tornasse o maior exportador mundial, foi o aumento da comercialização da carne de frangos em cortes e na forma de produtos processados (MOREIRA, 2005)

Neste contexto, as indústrias de carnes passaram a aumentar a diversidade de seus produtos processados, produtos estes que agregam um maior valor comercial. Filés marinados, produtos empanados, produtos completamente cozidos, cortes defumados destacam-se como exemplos (MOREIRA, 2005). A maioria desses produtos apresenta uma etapa em comum no processamento, onde os cortes de carnes são imersos em soluções contendo sal, açúcares, fosfatos, ácidos, entre outros, podendo essa etapa receber a denominação geral de tratamento osmótico (COLLIGNAN et al., 2001).

Sob o aspecto tecnológico e para o estudo das trocas de massa durante o tratamento de cortes de peito de frango com soluções salinas é importante conhecer a estrutura do músculo e as mudanças que acontecem nas proteínas que o constituem. Sendo assim, serão descritos brevemente o músculo e as proteínas que o conformam, comuns aos diversos tipos de carnes.

1.1.1. Estrutura do músculo

A representação esquemática da estrutura muscular pode ser observada na Figura 1.1. Circundando o músculo como um todo, existe uma bainha de tecido conjuntivo conhecido como epimísio, de cuja superfície interna partem septos de tecido conjuntivo para dentro do músculo, separando as fibras musculares em feixes. Esses septos constituem o perimísio, que contém os vasos sanguíneos e os nervos. A partir do perimísio forma-se uma fina rede de tecido conjuntivo que envolve cada fibra muscular individualmente, denominada de endomísio (PARDI et al., 1995, ROÇA, 2000 e LAWRIE, 2005).

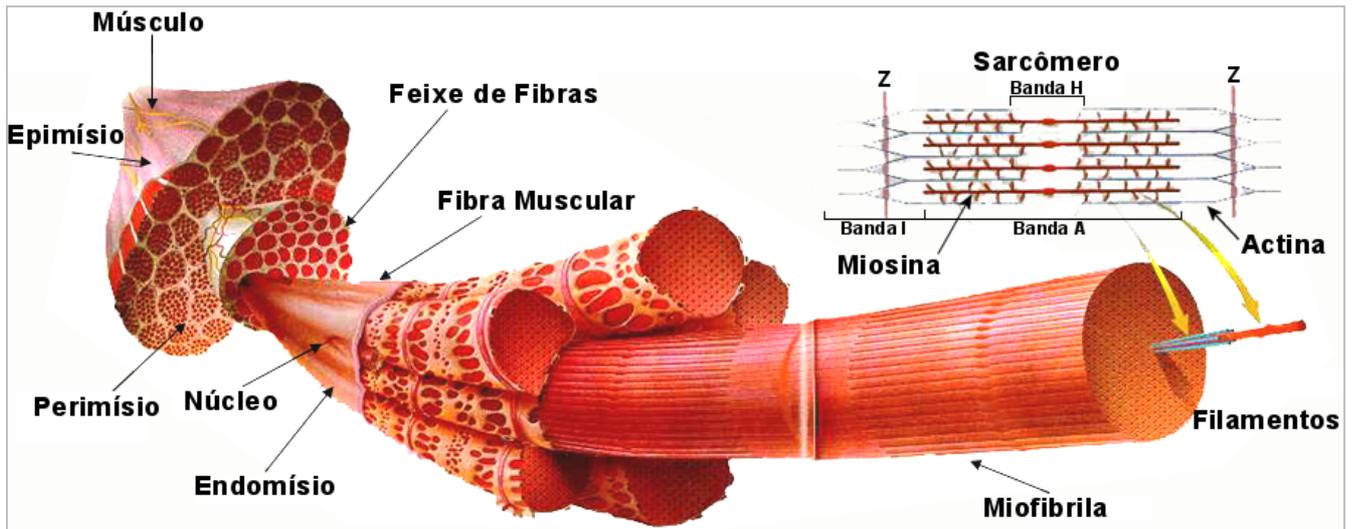


Figura 1.1 - Representação esquemática da estrutura muscular (Fonte: Animal Science Computer Labs, disponível em: <http://www.anslab.iastate.edu>).

A fibra muscular é a unidade fundamental na estrutura do músculo e constitui de 75 a 92% do volume muscular total, sendo o restante preenchido por tecido conjuntivo, vasos sanguíneos e líquido extracelular (PARDI et al, 1995). Ao redor de cada fibra e abaixo do tecido conjuntivo do endomísio, encontra-se uma membrana celular dupla, denominada de sarcolema. Os núcleos da célula muscular são encontrados, geralmente, logo abaixo do sarcolema. Cada fibra individualmente é composta de um número de unidades menores, as miofibrilas. Estas últimas são banhadas pelo sarcoplasma (líquido intracelular) e se estendem pelo comprimento total da fibra muscular. Por sua vez, cada miofibrila é composta por um arranjo de filamentos, comumente denominados de filamentos grossos e finos, os quais constituem em moléculas de proteína contráctil: miosina e actina, respectivamente. Cada filamento de miosina é cercado de seis filamentos de actina em um arranjo hexagonal (LAWRIE, 2005). Como resultado da disposição desses filamentos, denomina-se de banda I, aquela que é formada por filamentos finos não invadidos por filamentos grossos. A banda A é formada principalmente por filamentos grossos, e a banda H somente pelos filamentos grossos. No centro de cada banda I aparece uma linha transversal escura - a linha Z (detalhe na Figura 1.1). A unidade funcional denominada sarcômero, onde ocorrem os eventos de contração e relaxamento muscular, é representada pela porção da miofibrila compreendida entre duas linhas Z adjacentes. (ROÇA, 2000).

As proteínas do músculo podem ser divididas, de um modo geral, naquelas que são solúveis em água ou em soluções salinas diluídas (proteínas sarcoplasmáticas), aquelas que são solúveis em soluções salinas concentradas (proteínas miofibrilares) e aquelas que são insolúveis em

soluções salinas concentradas, pelo menos a baixa temperatura (proteínas do tecido conjuntivo) (LAWRIE, 2005).

As proteínas sarcoplasmáticas representam uma mistura complexa de cerca de 50 componentes, muitos dos quais são enzimas do ciclo glicolítico. A miosina é a mais abundante das proteínas miofibrilares. Devido ao alto conteúdo em ácido glutâmico, ácido aspártico e aminoácidos dibásicos, a miosina é uma proteína altamente carregada. A outra proteína principal da miofibrila é a actina. Esta pode existir sob duas formas, a actina *G*, que consiste em unidades globulares relativamente pequenas e a actina *F*, na qual estas unidades globulares estão agregadas pela extremidade para formar uma cadeia dupla. A actina *G* polimeriza-se em actina *F* na presença de sais e de pequenas quantidades de ATP. É a actina *F* que se combina com a miosina para formar a actomiosina contráctil no músculo ativo ou em pré-rigor e a actomiosina inextensível no músculo em *rigor mortis*. Outras proteínas miofibrilares como a tropomiosina, diversas troponinas, α e β -actinina estão localizadas ao longo da hélice da actina *F*. Dentre as proteínas do tecido conjuntivo destacam-se em maior proporção o colágeno e a elastina, sendo que o colágeno tem influência significativa na tenderização da carne (LAWRIE, 2005).

1.1.2. Modificações na estrutura do músculo durante o estabelecimento do rigor mortis

À medida que a glicólise *post mortem* ocorre, o músculo vai tornando-se inextensível. Esse é o endurecimento conhecido como *rigor mortis*, associado com o desaparecimento do ATP no músculo. Na ausência de ATP, a actina e a miosina se combinam para formar cadeias rígidas de actomiosina (LAWRIE, 2005). Em carne de aves, este processo é relativamente rápido. Os músculos do peito de frango podem entrar em *rigor mortis* uma hora após o abate (OLIVO et al., 2001).

Currie e Wolf (1980) apud Le Meste Lorient e Simatos (2002) relataram que durante a instalação do *rigor mortis* no músculo ocorrem modificações do espaço extracelular (que dependem da velocidade de redução do pH) e diminuição do diâmetro das fibras. Esses autores sugerem que essas modificações ocorrem devido ao rápido aumento da pressão osmótica após a migração de íons para o espaço extracelular. Por outro lado, Honikel et al. (1986) sugerem que esse aumento da pressão osmótica ocorra provavelmente devido ao acúmulo de pequenas moléculas (lactato, fosfato inorgânico) resultantes do metabolismo *post mortem*.

Offer e Cousin (1992) observaram as mudanças estruturais que ocorrem no músculo *Sterno mandibularis* de boi a 10°C, após a morte do animal. Essas mudanças estão ilustradas na Figura 1.2.

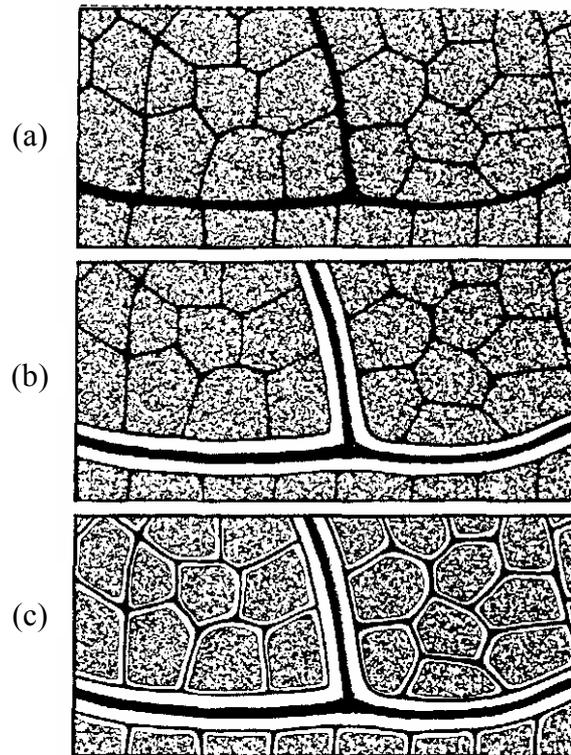


Figura 1.2 - Mudanças estruturais que ocorrem no músculo de boi após a morte do animal (a) Músculo vivo ou imediatamente após o abate; (b) Músculo de 4 a 6 horas *post mortem*; (c) Músculo em estado de *rigor mortis* (OFFER e COUSIN, 1992).

Duas horas *post mortem* (Figura 1.2a) as fibras musculares, como no músculo “vivo”, preenchem completamente a rede endomísia e os feixes de fibras (rede perimísial). Entre 4 e 6 horas *post mortem* (Figura 1.2b), espaços de aproximadamente 20-50µm aparecem entre os feixes de fibras e o perimísio, devido ao afastamento dos feixes de fibras uns dos outros. Após 24 horas da morte do animal (Figura 1.2c), os espaços entre os feixes de fibras continuam presentes, mas pode-se observar também a existência de espaços entre as fibras (OFFER e COUSIN, 1992). Segundo esses autores, existem dois tipos de espaços extracelulares no músculo *post mortem*: os espaços entre as fibras e o perimísio e os espaços entre as fibras e o endomísio, que podem ser considerados como capilares abertos nas duas extremidades.

Foucat et al. (1995) determinaram os coeficientes de difusão (D) de água em carne de coelho durante o estabelecimento do *rigor mortis*. As determinações foram realizadas nas direções

paralela (D_{\parallel}) e perpendicular (D_{\perp}) às fibras do músculo, por meio de medidas de ressonância magnética nuclear (RMN). Os autores observaram um aumento dos valores médios de D_{\parallel} e D_{\perp} *post mortem*, mas esse aumento foi maior para D_{\parallel} ($\cong 20\%$) que para D_{\perp} ($\cong 10\%$). A anisotropia de difusão, definida pela razão D_{\parallel}/D_{\perp} , passou de 1,6 para 1,9 entre 1 hora e 11 horas *post mortem*. Essas observações sugerem o aparecimento de espaços extracelulares durante a instalação do *rigor mortis*, o que favorece a difusão de moléculas de água ao longo do eixo das fibras.

1.2. TRATAMENTO OSMÓTICO DE CARNES

O tratamento osmótico consiste na imersão do alimento em uma solução contendo agentes osmóticos, como sais, açúcares, fosfatos, ácidos, etc. (COLLIGNAN et al., 2001). Nos processos de salga, dependendo da concentração salina e da temperatura da solução, os cortes de carnes podem absorver ou perder água (PARDI et al., 1995). Neste contexto, o tratamento osmótico pode ser dividido em dois processos distintos: a hidratação e a desidratação osmótica (LAWRIE, 2005; VOLPATO et al., 2007).

O processo de hidratação de cortes de aves, comumente denominado de marinação, visa a incorporação de água e dos agentes osmóticos quando estes são imersos em soluções pouco concentradas. Este processo é utilizado pela indústria frigorífica com o objetivo de agregar valor aos produtos cárneos melhorando suas características sensoriais, conferindo maior maciez e suculência aos mesmos (LEMOS, NUNES e VIANA, 1999). O cloreto de sódio (NaCl) é o principal ingrediente das soluções osmóticas utilizadas em produtos cárneos e tem a capacidade de solubilizar as proteínas miofibrilares, contribuindo para a emulsificação da gordura e para o aumento da capacidade de retenção de água (CRA). Estudos demonstraram que a incorporação de salmoura em cortes de aves é uma via efetiva para acentuar a maciez e aumentar os rendimentos após o cozimento, em virtude do aumento da CRA (LEMOS, NUNES e VIANA, 1999; VOLPATO et al., 2007).

A desidratação osmótica (DO) é um processo utilizado para a remoção parcial da água dos alimentos por imersão em soluções com alta pressão osmótica e baixa atividade de água (MARCOTTE, TOUPIN e LE MAGUER, 1991; RAOULT-WACK, 1994; KAYMAN-ERTEKIN e SULTANOGLU, 2000). Neste contexto, a DO tem sido proposta para a obtenção de produtos com conteúdo intermediário de umidade e como um processo preliminar à secagem, pasteurização ou congelamento (AZUARA et al., 1992). Durante a desidratação osmótica, pelo menos dois fluxos ocorrem simultaneamente: saída de água do produto para a solução e migração de solutos da solução para o sólido (BARBOSA-CANOVAS e VEGA-MERCADO, 2000). A transferência de água e de solutos depende das propriedades intrínsecas dos tecidos biológicos e das condições de operação: temperatura, concentração e composição da solução e agitação (RAOULT-WACK, 1994).

Tanto nos processos de marinação como nos processos de desidratação osmótica, outros ingredientes podem ser adicionados à solução para conferir características organolépticas específicas ao produto cárneo ou para aumentar a eficiência do processo. O impacto na transferência de massa da adição de solutos como fosfatos (LEMOS, VIANA e NUNES, 1999; VOLPATO et al., 2007; XIONG, 2005), ácidos (COLLIGNAN et al., 2001) e açúcares (MEDINA, 2003; VOLPATO et al., 2007) como complemento do cloreto de sódio tem sido avaliado. A adição de fumaça líquida também pode ser adicionada à solução osmótica para obter-se um produto diretamente defumado (COLLIGNAN et al., 2001).

1.2.1. Relações de equilíbrio no tratamento osmótico de alimentos

Durante o tratamento osmótico, a diferença de potencial químico (μ) entre o alimento e a solução externa é a força impulsora para a transferência de massa, sendo esta diferença relacionada com os gradientes de concentração entre o produto e a solução osmótica externa, com os gradientes de pressão e com forças capilares e de atração. Assim, o equilíbrio termodinâmico do sistema (alimento-solução) será atingido quando os potenciais químicos de cada componente forem iguais no alimento e na solução osmótica (BARBOSA-CANOVAS e VEGA-MERCADO, 2000). Para a água, considerando o sistema formado pelo produto e a solução osmótica, o equilíbrio será atingido quando os potenciais químicos da água na fase líquida do produto (FLP) e na solução osmótica forem iguais:

$$\mu_w|_{FLP} = \mu_w|_{solução} \quad (1.1)$$

onde o potencial químico da água na fase líquida de um meio poroso, a uma dada temperatura, pode ser expresso pela soma das contribuições do potencial associado com a presença de solutos (potencial osmótico), do potencial de pressão e do potencial matricial do meio (o qual envolve a interação da água com a matriz através de forças capilares, forças de sorção e elétricas), como explicitado na Equação 1.2 (REICHARDT, 1985; FITO e CHIRALT, 1997).

$$\mu_w = RT \ln a_w + \bar{V}p + \bar{V}\psi \quad (1.2)$$

onde μ_w é o potencial químico da água, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura, a_w é a atividade de água, \bar{V} é o volume parcial molar da água, p é a pressão e ψ é o

potencial matricial. Para o tratamento a pressão atmosférica não há gradientes de pressão e o potencial matricial do alimento (ψ) é função das forças de atração (como por exemplo: água-proteína) e da capilaridade.

1.2.2. Aspectos bioquímicos do tratamento de carnes por imersão em soluções de NaCl

A imersão de uma amostra de músculo em *rigor mortis* em um grande volume de solução de NaCl 1M (5,5% em massa) provoca um aumento de volume da amostra. O inchamento do tecido pode provocar o aumento do volume final em até 80%. Essa expansão de volume depende da concentração de sal na solução e ocorre devido à entrada de água e sal no músculo (LE MESTE, LORIENT e SIMATOS, 2002). Offer e Trinick (1983), em um estudo detalhado das miofibrilas isoladas de coelhos quando imersas em soluções salinas, reportaram que o diâmetro e a estrutura das mesmas mudaram pouco quando irrigadas com soluções de NaCl a 0,1M (0,55% em massa) até 0,5 M (2,8% em massa). No entanto, a 0,6M (3,3% em massa) as miofibrilas incharam consideravelmente e o centro da banda A foi parcialmente solubilizado. O inchamento máximo, observado pelos autores, ocorreu na faixa de 0,8M (4,4% em massa) a 1M (5,5% em massa), onde quase toda banda A foi solubilizada. Para concentrações maiores de NaCl o volume do músculo tende a diminuir.

As mudanças na estrutura das miofibrilas podem ser explicadas pelo efeito do NaCl na interação entre a miosina e a actina. O papel dos íons Cl^- na variação do volume foi estudado por Hamm (1960) apud Le Meste, Lorient e Simatos (2002). Usando soluções de acetato de sódio e cloreto de sódio, esse autor mostrou que somente soluções de NaCl promovem aumento da retenção de água pelo tecido muscular. Belton et al., (1987) através da análise dos espectros em ressonância magnética nuclear (RMN) do Cl^{35} indicaram a existência de ligações entre os íons Cl^- e as proteínas musculares. Offer e Trinick (1983) sugeriram que uma parte dos íons cloretos se liga aos filamentos de actina e miosina, aumentando as cargas negativas destes últimos. Isso provoca o aumento das forças de repulsão entre esses filamentos e induzem a um inchamento da miofibrila, provocando uma maior captação de água. No entanto, concentrações elevadas de sal levam à despolimerização dos filamentos grossos de miosina (PATERSON et al., 1988). A dissolução desses filamentos diminui a carga total e leva à diminuição das forças de repulsão eletrostática entre eles. Nessas condições, ocorre uma retração do volume e a conseqüente perda de água. A microscopia eletrônica

de varredura (MEV) permite a visualização do inchamento/retração das miofibrilas em função da concentração de NaCl na solução (OFFER e TRINICK, 1983).

Foucat et al. (1995) determinaram os coeficientes de difusão da água (D) em músculos de coelho, com e sem injeção de salmoura, através de imagens obtidas por ressonância magnética nuclear (RMN). Esses coeficientes de difusão foram medidos paralelamente (D_{\parallel}) e perpendicularmente (D_{\perp}) ao eixo das fibras. Os autores relataram que uma hora após a injeção de salmoura, os valores de D foram de 10 a 35% superiores com relação aos valores de D para o músculo não tratado. Onze horas *post mortem*, os valores médios de D_{\parallel} e D_{\perp} no músculo com salmoura foram respectivamente inferior e superior se comparados com os valores medidos no músculo não tratado. A anisotropia de difusão, determinada pela razão entre D_{\parallel} e D_{\perp} foi 20% menor nos músculos tratados com salmoura. Esses resultados confirmam a expansão lateral da rede actina-miosina, às custas dos espaços extracelulares.

Além das concentrações de sal na salmoura (e o tempo de contato com a carne) e da estrutura microscópica da musculatura, vários outros fatores afetam a penetração do sal durante o tratamento osmótico. Diversos estudos têm demonstrado que o aumento da temperatura aumenta a velocidade de penetração do sal em carnes (CHIRALT et al., 2001b; TELIS et al., 2003; PEZANTES, 2006). No entanto, o aumento da temperatura do processo requer rigorosa higiene, já que aumenta o risco de desenvolvimento de microrganismos patogênicos (LAWRIE, 2005).

Salmouras contendo fosfatos e proteínas hidrolisadas de soja têm sido usadas para aumentar a capacidade de retenção de água de cortes de aves (LEMOS, NUNES e VIANA, 1999; VOLPATO et al., 2007; XIONG, 2005). Acredita-se que os polifosfatos aumentam a capacidade de ligação com água pela ação sequestrante dos íons cálcio (LAWRIE, 2005). O aumento da capacidade de retenção de água pelas proteínas hidrolisadas é atribuído à alta hidrofiliabilidade dos peptídeos da soja e possivelmente às suas interações sinérgicas com as proteínas do músculo, formando uma matriz de gel capaz de imobilizar a água (XIONG, 2005).

1.2.3. Métodos de incorporação de salmoura

Outros métodos podem ser utilizados para acelerar a incorporação de salmoura. Sendo assim, a injeção da solução de sal por multiagulhas ou pelo método intravascular são utilizadas, atualmente, para iniciar o processo osmótico. A injeção é realizada sob pressão, através de agulha única ou múltipla. A salmoura bombeada distribui-se nos espaços entre as fibras musculares e, por difusão penetra em seu interior (PARDI et al., 1995).

Outro processo atualmente utilizado na indústria frigorífica é o “tambleamento” ou massagemanto em tambores rotativos, denominados *tamblers*. Este processo consiste na movimentação intensa das peças de carne umas contra as outras, na presença de salmoura. Isso provoca a solubilização das proteínas solúveis em sal (principalmente a actomiosina) na superfície da carne e aumenta a capacidade de retenção de água. Nos últimos 25 anos, esse procedimento tem sido cada vez mais utilizado na produção de presunto. Mais recentemente, os *tamblers* que operam sob vácuo têm sido utilizados e, por meio deles, as perdas por cozimento subsequente são praticamente eliminadas, tornando possível a produção de presunto com maior conteúdo de salmoura que o produzido de modo tradicional (LAWRIE, 2005).

1.3. MODELOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO TRATAMENTO OSMÓTICO

Os modelos matemáticos usados para descrever a transferência de massa durante o tratamento osmótico são geralmente baseados em várias soluções da lei da difusão de Fick. Esta lei estabelece que o fluxo de cada componente é proporcional ao gradiente de concentração, de acordo com a Equação 1.3:

$$\vec{J}_i = -D \cdot \vec{\nabla} C_i \quad (1.3)$$

onde J_i é o fluxo do componente i , C_i é a concentração mássica do componente i e D é o coeficiente de difusão aparente do componente i na matriz do produto. O coeficiente de difusão aparente depende das variáveis que influenciam a difusão, como temperatura e pressão e das propriedades da matriz porosa: porosidade (ε) e tortuosidade (τ) (CREMASCO, 2002).

A equação da conservação da massa, com a contribuição difusiva em termos da lei de Fick, a qual permite a obtenção da distribuição espacial da concentração do componente i em função do tempo é dada por:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \underbrace{\vec{\nabla}^2 D_{ap} C_i}_{\text{Contribuição difusiva}} - \underbrace{\vec{v} \cdot \vec{\nabla} C_i}_{\text{Contribuição convectiva}} \quad (1.4)$$

onde C_i é a concentração mássica do componente i , D_{ap} é a difusividade aparente e v é a velocidade do componente i na matriz (BIRD et al., 1960). Quando se trabalha com sólidos porosos, é comum expressar empiricamente todo o mecanismo de transferência de massa em termos da lei de Fick, onde todas as outras contribuições (capilaridade, osmose, etc.) são englobadas no coeficiente aparente de difusão (CREMASCO, 2002).

Em muitos casos, a Equação 1.4 pode ser solucionada analiticamente a partir de dados experimentais e condições de contorno conhecidas. A solução dessa equação permite determinar a difusividade aparente, permitindo assim simular a transferência de massa e a distribuição da concentração do componente i no interior do sólido em função do tempo de processo. Para casos em que se pode desprezar a contribuição convectiva, Crank (1975) propôs uma solução analítica para a Equação 1.4, considerando apenas a contribuição difusiva em sólidos de geometrias clássicas

(placa plana infinita, cilindro infinito e esfera). Para uma placa plana infinita de espessura $2L$ e com distribuição da concentração inicial uniforme e concentração da superfície constante (geometria ilustrada pela Figura 1.3), a solução pode ser expressa pela Equação 1.5:

$$\frac{C - C_o}{C_{eq} - C_o} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D_{ap}(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right) \quad (1.5)$$

onde C é a concentração do componente i no tempo t , C_o é a concentração inicial, C_{eq} é a concentração no equilíbrio (condição considerada para as superfícies da amostra), D_{ap} é a difusividade aparente do componente de interesse, t é o tempo e L é a dimensão característica da placa (metade da espessura).

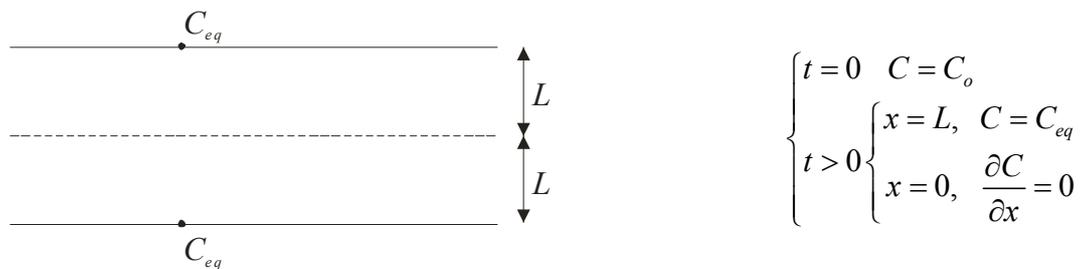


Figura 1.3 - Ilustração da geometria da placa plana infinita e as condições de contorno da Equação 1.4.

A concentração de equilíbrio é necessária para a modelagem do processo osmótico e também importante para a compreensão dos mecanismos de transferência de massa presentes no sistema (BARAT, CHIRALT e FITO, 1998). Azuara et al. (1992) propuseram um modelo baseado em um balanço de massa no produto, capaz de prever a cinética de desidratação osmótica e a condição de equilíbrio final. Corzo e Bracho (2005) determinaram experimentalmente os valores do conteúdo de sal e de água no equilíbrio da desidratação osmótica de filés de sardinha e compararam a capacidade de predição desses valores através do modelo proposto por Zugarramurdi e Lupin (1980), para salga de peixe, e do modelo descrito por Azuara et al. (1992). Esses autores relataram que ambos os modelos estimaram o conteúdo de equilíbrio com bons coeficientes de correlação ($R^2 > 0,92$).

Mujaffar e Sankat (2005) estudaram a modelagem da desidratação osmótica de filés de tubarão utilizando soluções saturadas de cloreto de sódio, a diferentes temperaturas. Os autores observaram que as expressões apresentadas por Azuara et al. (1992), baseadas no modelo apresentado por Crank (1975), foram utilizadas com sucesso para predizer a concentração de equilíbrio e para calcular os coeficientes de difusão nos estágios iniciais e durante todo processo de desidratação.

Telis et al. (2003) estudaram a cinética de difusão do cloreto de sódio em carne de jacaré do Pantanal (*Caiman crocodilus yacare*) com diferentes relações de volume de salmoura e músculo, concentração de salmoura e temperatura de processo. Os autores encontraram boa correlação com os dados experimentais quando utilizaram a solução analítica da segunda lei de Fick proposta por Crank (1975) para volumes limitados de solução.

Volpato et al. (2007) modelaram, utilizando a Equação 1.5, a concentração de sal em peito de frango durante o processo de cura em soluções com cloreto de sódio (2% e 6% em massa), fosfato (1% e 3% em massa) e dextrose (4% em massa) nas temperaturas de 5 e 15°C e relação salmoura:carne de 1:1. Mesmo assumindo que a concentração da superfície manteve-se constante durante o processo e não considerando a influência dos outros solutos na difusividade do sal, os autores obtiveram boa concordância com o modelo utilizado e os dados experimentais.

1.4. IMPREGNAÇÃO A VÁCUO DE ALIMENTOS POROSOS

O processo de impregnação a vácuo (IV) de alimentos porosos consiste na troca do gás e do líquido nativo aprisionados dentro dos poros por um líquido externo. Isso se faz pela ação de gradientes macroscópicos de pressão promovidos pela aplicação de vácuo e posterior restabelecimento da pressão atmosférica em uma câmara contendo o produto imerso em uma solução (FITO, 1994; FITO e PASTOR, 1994; FITO et al., 1996).

No primeiro passo do processo de IV, submete-se o sistema a uma pressão subatmosférica (p_1) por um dado período de tempo (t_1), onde o gás ocluso nos poros se expande, até o equilíbrio com a pressão imposta ao sistema, saindo do produto e levando parte do líquido nativo presente no interior dos poros. Uma vez alcançado o equilíbrio das pressões do sistema, uma quantidade de líquido penetra nos poros devido à ação das forças capilares. Após este período, a pressão atmosférica (p_2) é restabelecida e o produto é mantido imerso na solução por um tempo t_2 . Nesta segunda etapa, o gás residual na amostra se comprime, conduzindo à impregnação dos poros do produto pela solução externa (FITO, 1994, FITO et al., 1996; FITO et al., 2001a). Este fenômeno implica uma mudança composicional rápida no produto, com modificação das condições para a transferência de massa (FITO et al., 1996; BARAT, FITO e CHIRALT, 2001a).

As mudanças promovidas na amostra durante o processo de impregnação a vácuo são resultado tanto do preenchimento dos poros pela solução externa quanto pela deformação do volume da amostra, provocada pela variação da pressão sobre o sistema. Este preenchimento dos poros implica em: (a) um aumento da área de contato entre as células e a solução osmótica; (b) uma abrupta mudança na força motriz do processo de transferência de massa, já que a composição total da amostra se modifica com a impregnação da solução; (c) um aumento da área disponível para transferência de massa por difusão (FITO et al., 2001a; STRINGARI, CARCIOFI e LAURINDO, 2006).

A impregnação a vácuo de alimentos permite a introdução de substâncias dissolvidas ou dispersas em uma fase líquida, diretamente na estrutura porosa do alimento de forma rápida e controlada, permitindo desta forma mudanças na composição e estrutura dos alimentos (CHIRALT et al., 2001a e GRAS et al., 2002). Desta forma, a IV pode aumentar a impregnação de um componente em muitos processos nos quais as operações sólido-líquido estão presentes: salga, desidratação osmótica de frutas, acidificação, adição de preservativos, adição de probióticos, entre

outros (CHIRALT et al., 2001b; MARTÍNEZ-MONZÓ et al., 1998; MÚJICA-PAZ et al., 2003ab; BETORET et al., 2003).

Fito (1994) propôs o primeiro modelo matemático que descreve o mecanismo responsável pela “transferência de massa” na impregnação a vácuo. Este mecanismo foi denominado Mecanismo Hidrodinâmico (HDM), visto que este não pode ser explicado por mecanismos osmóticos e nem difusivos. 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, 1994; FITO e PASTOR, 1994).

1.4.1. Bases teóricas do mecanismo hidrodinâmico (HDM) (FITO, 1994)

O modelo foi concebido a partir da análise do processo de impregnação a vácuo em um poro cilíndrico com diâmetro D e comprimento z , preenchido com gás e imerso na solução osmótica (Figura 1.4). A penetração do líquido nos poros ocorre devido aos gradientes de pressão, ocasionados pela aplicação do vácuo e pelo mecanismo de capilaridade.

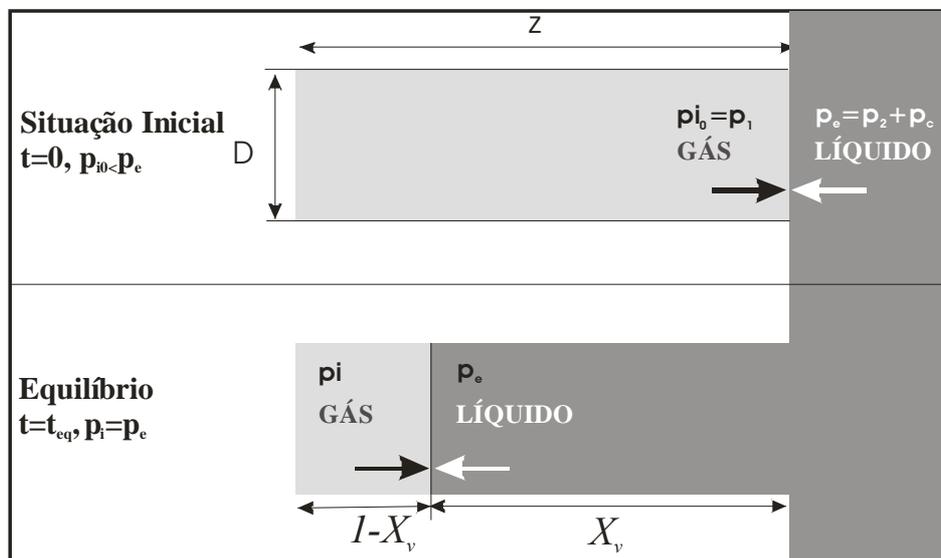


Figura 1.4 - Representação do mecanismo do HDM em um poro ideal (FITO, 1994).

O gás no interior do poro encontra-se inicialmente a uma pressão p_i . A pressão na interface gás-líquido (p_e) é igual à pressão aplicada ao sistema (p_2) somada à pressão capilar (p_c). Esta última pode ser calculada através da equação de Young-Laplace (Equação 1.6).

$$p_c = \frac{8\sigma}{D^2} \quad (1.6)$$

onde σ é a tensão superficial do líquido e D o diâmetro do poro.

A penetração do líquido devido aos gradientes de pressão pode ser estimada pela equação de Poiseuille (Equação 1.7), a qual descreve a queda de pressão em um tubo, para escoamento laminar.

$$-\Delta p + \frac{32\mu z^2}{D^2} X_v \frac{dX_v}{dt} = 0 \quad (1.7)$$

onde μ 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 1.4.

Com o restabelecimento da pressão atmosférica, o gradiente de pressão vai diminuindo como conseqüência do aumento da pressão interna do poro, devido à compressão do gás pela entrada de líquido. Assumindo uma compressão isotérmica e utilizando-se a lei dos gases ideais ($pV = nRT$), obtém-se a Equação 1.8.

$$-\Delta p = p_e - \frac{p_{i0}}{(1 - X_v)} \quad (1.8)$$

onde p_{i0} é a pressão inicial do gás.

Substituindo Δp (Equação 1.8) na Equação de Poiseuille (Equação 1.7), obtém-se a Equação 1.9.

$$p_e - \frac{p_{i0}}{(1 - X_v)} + \frac{32\mu z^2}{D^2} X_v \frac{dX_v}{dt} = 0 \quad (1.9)$$

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:

$$X_v = \frac{(p_e - p_{i0})}{p_e} \quad (1.10)$$

Lembrando que a pressão externa é dada por $p_e = p_2 + p_c$, onde p_2 é a pressão atmosférica e que a pressão interna inicial é a pressão de vácuo, ou seja, $p_{i0} = p_1$, e substituindo na Equação 1.10, obtém-se que:

$$X_v = \frac{(p_2 + p_c - p_1)}{(p_2 + p_c)} \quad (1.11)$$

Quando não existirem gradientes de pressão impostos ao sistema, $p_1 = p_2$ e a única força impulsora será p_c . Nesse caso:

$$X_v = \frac{p_c}{(p_2 + p_c)} \quad (1.12)$$

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 a fração volumétrica do poro ocupado por líquido, dada pela Equação 1.13:

$$X_v = 1 - \frac{1}{r} \quad (1.13)$$

Em muitos casos, quando se trabalha a baixas pressões (vácuo), a pressão capilar reduzida é muito menor que a relação de compressão aparente ($p_r \ll R$). Portanto, a quantidade de líquido que entra por capilaridade pode ser desprezada, podendo-se considerar $r = R$.

Esses cálculos foram estendidos ao volume total da amostra, multiplicando o valor médio de X_v pela porosidade efetiva (ϵ_e), definida como a fração volumétrica total da amostra ocupada pelo gás ou fração volumétrica da amostra disponível para ação do HDM. Deste modo, a fração volumétrica de líquido transferido ao total da amostra (X) pelo HDM é dada por:

$$X = \epsilon_e X_v \quad (1.14)$$

Fito et al. (1996) propuseram também um modelo matemático levando em conta a possibilidade de deformações na matriz sólida devido à expansão e compressão do gás ocluso na estrutura dos poros, denominado Fenômeno de Deformação-Relaxação (DRP).

1.4.2. 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). 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 1.5 apresenta uma representação esquemática de um poro cilíndrico ideal de um produto poroso, submetido ao processo de impregnação a vácuo, e os passos característicos deste processo modelado por Fito et al. (1996).

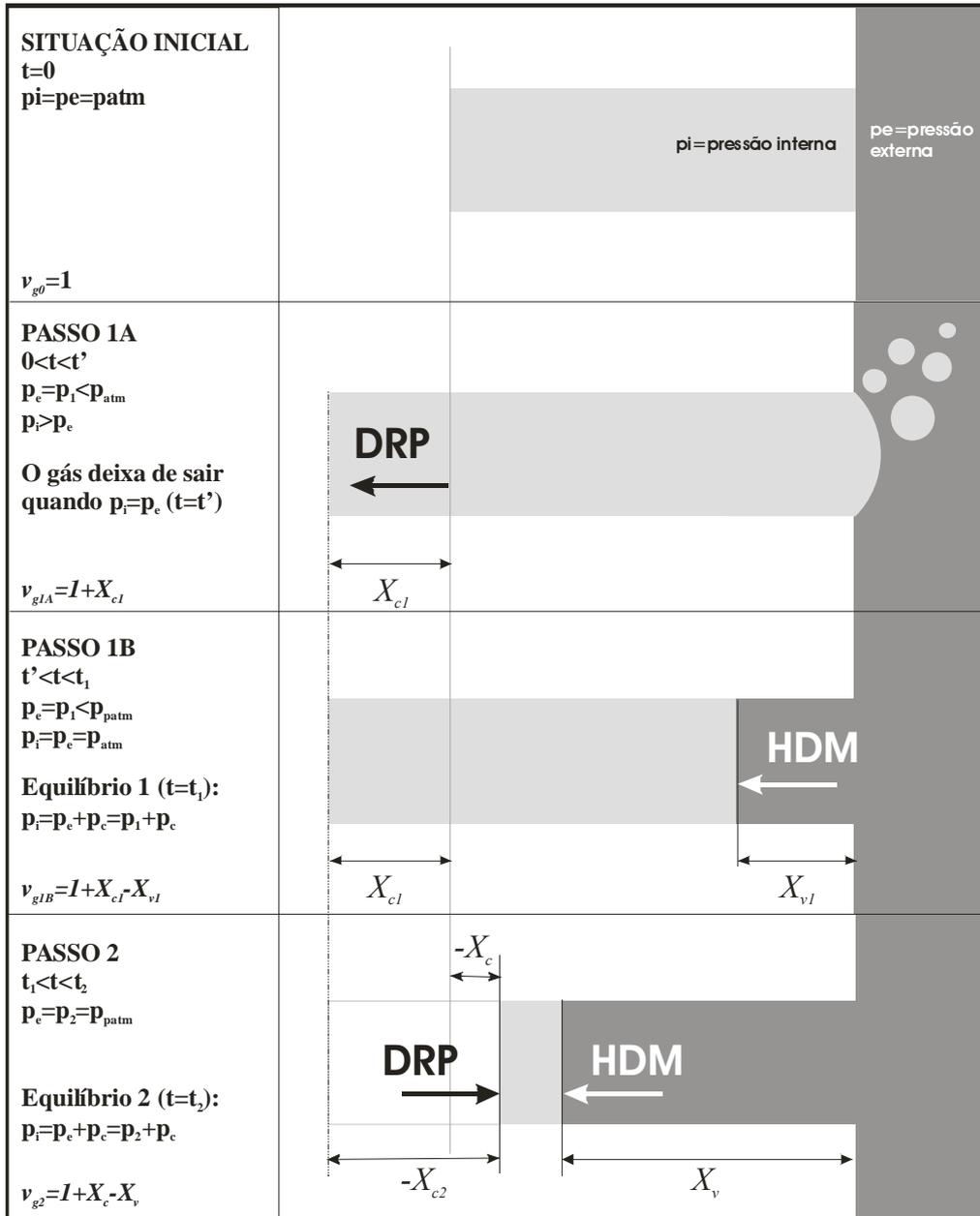


Figura 1.5 - Representação da ocorrência do HDM acoplado com o DRP em um poro ideal (FITO et al., 1996).

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, portanto no tempo $t = 0$:

$$v_{g_0} = 1 \tag{1.15}$$

A relação entre o volume total de gás na amostra no $t = 0$ e o volume inicial da amostra (v_0) é definida como a porosidade efetiva (ε_e).

$$\varepsilon_e = \frac{v_{g0}}{v_0} \quad (1.16)$$

Na impregnação a vácuo, o sistema é submetido a uma pressão de vácuo p_1 durante um tempo t_1 . Esta situação resulta em uma expansão do gás ocluso no interior do poro (que sai parcialmente) e, com alguma extensão, a matriz sólida pode ser deformada (Passo 1.A na Figura 1.5) aumentando o valor de v_g . Quando p_i se iguala a $p_e(t=t')$ 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 1.17.

$$v_{g.1A} = v_{g0} + X_{c_1} = 1 + X_{c_1} \quad (1.17)$$

Em seguida o HDM ocorre e o líquido externo começa a entrar no poro como um efeito da pressão capilar (Passo 1B, Figura 1.5). 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 diminui na mesma proporção em que o líquido penetra 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 1.18.

$$v_{g.1B} = 1 + X_{c_1} - X_{v_1} \quad (1.18)$$

onde X_{v_1} é a fração volumétrica do poro ideal ocupado por líquido como resultado do HDM no passo 1.

Quando a pressão atmosférica é restabelecida no sistema ($p_e = p_2$), as forças ocasionadas pela diferença entre a pressão interna e a pressão externa podem produzir tanto deformações na

matriz sólida (DRP) quanto impregnação pelo HDM (Passo 2, Figura 1.5). Neste passo, considera-se novamente que qualquer mudança no volume da amostra é resultado de mudanças no volume interno de gás. No equilíbrio ($t = t_2$), a mudança de volume e a penetração de líquido no poro, durante o passo 2, serão X_{c2} e X_{v2} , respectivamente.

O volume de líquido que penetra o poro pela ação do HDM (X_v) e a deformação da matriz sólida (X_c), nos passos 1 e 2 do processo de impregnação a vácuo, podem ser calculadas como:

$$X_v = X_{v1} + X_{v2} \quad (1.19)$$

$$X_c = X_{c1} + X_{c2} \quad (1.20)$$

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

$$v_{g2} = 1 + X_c - X_v \quad (1.21)$$

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

$$X = \varepsilon_e X_v \quad (1.22)$$

$$\gamma = \varepsilon_e X_c \quad (1.23)$$

onde X é a fração volumétrica da amostra ocupada por líquido e γ 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:

$$\frac{v_{g_{j+1}}}{v_{g_j}} = \frac{P_{ij}}{P_{i_{j+1}}} \quad (1.24)$$

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 , γ e as variáveis de operação, em cada um dos passos apresentados na Figura 1.5.

Para o passo 1B (Figura 1.3), a Equação 1.24 pode ser aplicada para $t=t_1$.

$$\frac{v_{g1B}}{v_{g1A}} = \frac{p_1}{p_1 + p_c} = \frac{1}{r_1} = \frac{1 + X_c - X_v}{1 + X_c} \quad (1.25)$$

Isto implica:

$$\frac{X_{v1}}{1 + X_{c1}} = 1 - \frac{1}{r_1} \quad (1.26)$$

Utilizando o valor da porosidade efetiva (ε_e):

$$X_1 = (\varepsilon_e + \gamma_1) \left(1 - \frac{1}{r_1} \right) \quad (1.27)$$

Pode-se definir:

$$\varepsilon_{e1} = \varepsilon_e + \gamma_1 \quad (1.28)$$

onde ε_{e1} é o valor real da porosidade efetiva em $t=t'$.

A equação de equilíbrio para o Passo 1 resulta em:

$$X_1 - \gamma_1 = \varepsilon_e \left(1 - \frac{1}{r_1} \right) - \frac{\gamma_1}{r_1} \quad (1.29)$$

Para o Passo 2 (Figura 1.5) a Equação 1.24 pode ser aplicada entre $t=t'$ e $t=t_2$.

$$\frac{v_{g2}}{v_{g1A}} = \frac{p_1}{p_2 + p_c} = \frac{1}{r_2} = \frac{1 + X_c - X_v}{1 + X_{c1}} \quad (1.30)$$

e multiplicando por ε_e , resulta em:

$$X - \gamma = \varepsilon_e \cdot \left(1 - \frac{1}{r_2}\right) - \frac{\gamma_1}{r_2} \quad (1.31)$$

A Equação 1.31 é a equação de equilíbrio para o HDM acoplado com o DPR para operações sólido-líquido a vácuo, relacionando a fração volumétrica da amostra impregnada (X) e a fração volumétrica da amostra deformada (γ), com a porosidade efetiva (ε_e) da amostra, a taxa de compressão no período de relaxação (r_2) e a deformação ao fim do período de vácuo (γ_1).

Paes (2005) apresentou algumas características que dificultam a utilização prática do modelo apresentado por Fito et al. (1996):

- (a) 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 (pressão atmosférica) não são conhecidos e a variável tempo não é considerada no modelo.
- (b) o modelo apresenta uma boa capacidade de predição da fração volumétrica da amostra impregnada (X) somente quando não ocorre deformação (pois a variável γ_1 é de difícil determinação experimental), o que não acontece em muitos alimentos, que em sua grande maioria se comportam como sólidos viscoelásticos.

1.4.3. Aplicações da impregnação a vácuo (IV)

A impregnação a vácuo (IV) tem sido aplicada como uma alternativa aos processos osmótico-difusivos. Vários trabalhos têm relatado a aplicação de vácuo em processos de desidratação osmótica de frutas, como alternativa para melhorar a impregnação de um soluto e diminuir o tempo de contato necessário entre as fases líquida e sólida (MARTÍNEZ-MONZO et al., 1998; MÚJICA-PAZ et al., 2003ab; PAES, 2005)

Paes (2005) avaliou a influência dos períodos de vácuo e pressão atmosférica na IV de uma solução isotônica de sacarose em cilindros de maçã (Var. Gala). Os resultados obtidos pela autora indicaram que existe um valor ideal para duração mínima desses períodos, que compreende o tempo necessário para se atingir a condição de equilíbrio nos dois passos da IV.

Gras et al. (2002) estudaram a resposta de diversos vegetais à impregnação a vácuo. Os autores observaram que o fenômeno de deformação-relaxação tem um papel importante na eficiência do processo de IV, afetando os valores da fração do volume de líquido impregnado. O processo de IV possibilitou o acesso aos espaços da matriz intercelular vegetal e também aos espaços do sistema vascular. Assim, mesmo vegetais pouco porosos, como a cenoura, puderam ser impregnados com uma solução externa apropriada.

A utilização da IV para obtenção de alimentos funcionais ou com componentes fisiologicamente ativos (PAC) também tem sido foco de estudos 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 (FITO et al., 2001b; GRAS et al., 2003, BARRERA, BETORET e FITO, 2004).

A utilização de vácuo também tem sido estudada para reduzir o tempo dos processos de salga aplicados a queijos (ANDRÉS, 1995; GUAMIS et al., 1997; GONZALEZ et al., 1999; GONZALEZ et al., 2002; HOFMEISTER, SOUZA e LAURINDO, 2005), presunto (BARAT et al., 2005), peixe (CHIRALT et al., 2001b; BARAT et al., 2003 e PEZANTES, 2006) e carne de ave (DEUMIER et al., 2003ab). Na salga a vácuo, o ganho de sal é acelerado pela combinação do Mecanismo Hidrodinâmico (HDM) com os fenômenos difusivos promovidos pelos gradientes de concentração entre o produto e a solução (CHIRALT et al., 2001b).

A eficiência da impregnação a vácuo nos processos de salga é afetada por muitos fatores, tais como a microestrutura do alimento (porosidade, tamanho e forma do poro e tipo de fluido que ocupa os poros), as propriedades de escoamento da solução externa e as variáveis de operação: taxa de compressão (r), período de vácuo (t_1) e temperatura (CHIRALT, et al, 2001b).

Gonzalez et al. (1999) analisaram o ganho de sal durante a salga de queijo tipo Manchego, através do processo de salga convencional (por imersão) e do processo com a utilização de um período inicial a vácuo (50mbar por 15min). Os autores relataram que o processo a vácuo proporcionou um maior ganho de sal pelas amostras devido à ação do HDM, independentemente do tamanho do queijo. Além disso, eles também constataram que o processo a vácuo foi bastante afetado pela microestrutura do queijo. A realização do processo de salga 1 dia após a prensagem diminuiu a efetividade do processo de IV se comparado com o processo realizado logo após a prensagem, o que deve-se ao aumento do grau de compactação das amostras com o tempo de maturação.

Barat et al. (2003) analisaram a influência dos métodos de salga de filés de bacalhau no fenômeno de transferência de massa. Para o método de imersão em solução concentrada de NaCl sem e com aplicação de vácuo (50mbar por 30min), os autores observaram que o uso de um pulso de vácuo implicou em uma redução muito pequena na perda de massa em comparação às experiências a pressão atmosférica. No entanto, a aplicação do vácuo teve um papel significativo no aumento do valor final do ganho de sal pelos filés. Os autores relataram que a baixa influência da IV no comportamento do ganho da água não é claro, mas poderia ser devido aos fenômenos da interação da proteína-íons, afetando a conformação da proteína e reduzindo a disponibilidade dos íons para participar na fase líquida.

Deumier et al. (2003a) relataram que a utilização de pulso de vácuo no processo de salga (PVB) de carne de peru promoveu um aumento no ganho de sal e uma redução na perda de água quando comparado ao processo de salga tradicional (por imersão) e que esses efeitos podem ser consideravelmente aumentados aplicando diversos ciclos de vácuo. Além disso, os autores observaram que as amostras obtidas por pulso de vácuo apresentaram uma distribuição mais uniforme de sal da superfície para o centro do produto.

Hofmeister, Souza e Laurindo (2005) realizaram um estudo comparativo entre a salga convencional e a salga a vácuo de queijo tipo Minas, utilizando soluções de salmoura a 22% em massa de NaCl coloridas com azul de metileno. Após os processos de salga os queijos foram seccionados e fotografados para observação e registro do avanço do processo de penetração da solução salina, evidenciado pelo corante. Os autores relataram que o processo de salga a vácuo foi muito mais eficaz para a impregnação da solução salina colorida que o processo convencional. Além disso, as fotografias evidenciaram claramente grande influência da intensidade do vácuo e do tempo de contato na eficácia da impregnação da solução.

MATERIAL E MÉTODOS

No primeiro tópico deste capítulo é apresentado o dispositivo experimental utilizado para o tratamento osmótico a pressão atmosférica e para a impregnação a vácuo (IV). Os tópicos seguintes descrevem os procedimentos empregados no preparo das amostras, preparo das soluções salinas e análises físico-químicas do peito de frango *in natura*. A seguir são apresentadas as variáveis estudadas nos processos a pressão atmosférica e com aplicação de vácuo, bem como as condições de cada ensaio. No último tópico, é apresentado o equipamento para análise da cinética da IV e a descrição do experimento realizado neste estudo.

2.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

O dispositivo experimental, esquematizado na Figura 2.1, consiste em uma câmara encamisada (volume interno de 13,35 L) com controle e monitoramento de temperatura. O controle de temperatura é realizado através da circulação de água proveniente de um banho termostaticado (MICROQUÍMICA, Modelo MQBMP-01). A câmara é conectada a uma bomba de vácuo (VEB, Modelo A DS 30) e a um transmissor de pressão (IOPE, Modelo TWPI, Série 8388). Este último encontra-se ligado a um microcomputador, possibilitando o monitoramento *on-line* da pressão da câmara através de um programa de aquisição de dados especialmente desenvolvido. Um recipiente

no interior da câmara acomoda as amostras e a solução. A agitação é realizada através de uma bomba de circulação de líquidos (ATMAN, Modelo AT 005) mantida submersa.

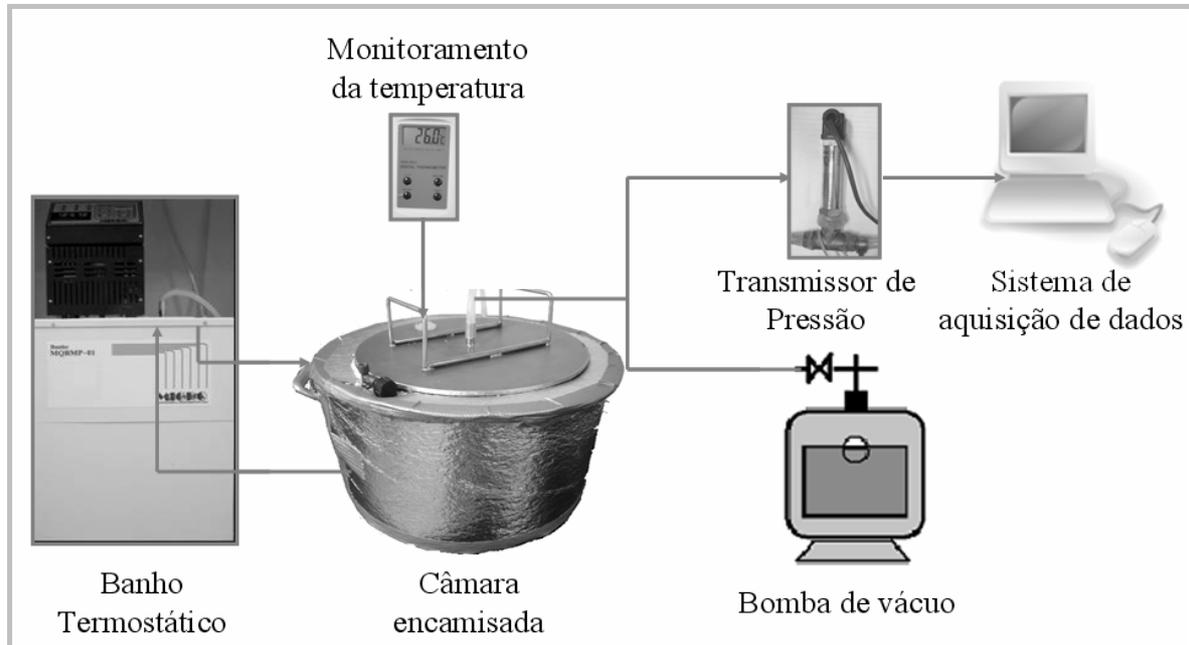


Figura 2.1 - Esquema do dispositivo experimental usado para o estudo do tratamento osmótico a pressão atmosférica e da impregnação a vácuo de amostras de peito de frango.

2.2. PREPARO DAS AMOSTRAS

Cortes de peito de frango resfriados, sem osso e sem pele, provenientes da mesma unidade produtora e adquiridos no comércio local de Florianópolis - SC, foram utilizados para preparação das amostras. As mesmas foram cortadas em formato de paralelepípedo de dimensões médias de 4,0 x 3,0 x 1,5 cm de comprimento, largura e espessura, respectivamente, sendo a maior dimensão na direção das fibras musculares (Figura 2.2). O peso de cada amostra variou entre 18 e 20g.

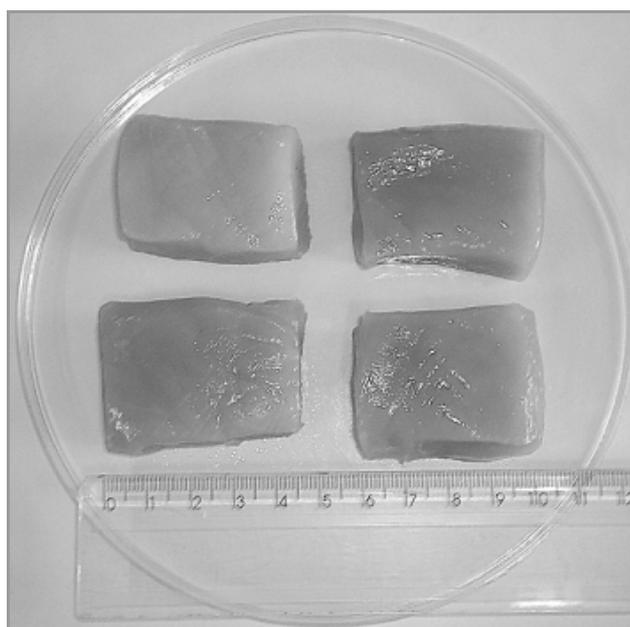


Figura 2.2 - Ilustração das amostras de peito de frango utilizadas nos experimentos.

2.3. PREPARO DAS SOLUÇÕES SALINAS

As soluções salinas foram preparadas com cloreto de sódio (NaCl) P.A. e água destilada. Posteriormente foram condicionadas à temperatura dos experimentos (5°C) até sua utilização. Uma razão mássica de 1:50 de frango:salmoura foi utilizada, suficiente para evitar mudanças significativas na concentração de sal durante os ensaios.

A concentração de NaCl na solução salina (C_s) foi expressa em percentual de gramas de sal por grama de solução.

2.4. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO PEITO DE FRANGO IN NATURA

Para os cortes de peito de frango *in natura* foram determinados os conteúdos de umidade, através da secagem das amostras a 105°C em estufa com circulação de ar até peso constante. As pesagens foram realizadas em balança analítica com precisão de 0,0001g (SHIMADZU, Modelo AY220). Todas as determinações foram realizadas em triplicata para cada lote utilizado.

A densidade aparente do peito de frango foi determinada por picnometria através da medida do volume da amostra por deslocamento, utilizando-se o picnômetro com água destilada como líquido de referência (VOLPATO et al., 2007). A densidade real também foi determinada por picnometria, com a amostra previamente triturada, homogeneizada e desaerada (p = 50 mmHg por 1,5h) (PAES, 2005). Todas as determinações foram feitas em triplicata. A porosidade do peito de frango 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 ρ_s é a densidade real e ρ_b a densidade aparente.

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

A concentração de sal das amostras *in natura* foi determinada através da quantificação de cloretos de acordo com o Método Argentométrico – Möhr, apresentado no Apêndice A (BRASIL, 1999).

2.5. TRATAMENTO OSMÓTICO A PRESSÃO ATMOSFÉRICA

Para o estudo do tratamento osmótico a pressão atmosférica foi utilizado o dispositivo experimental descrito no item 2.1, porém sem a linha de bombeamento de ar. Dentro do recipiente, as amostras foram submersas na solução salina entre duas telas de metal, as quais impediam que as mesmas flutuassem durante os experimentos.

Realizaram-se ensaios em água destilada e salmoura, sob agitação, com concentração de cloreto de sódio de 5, 10, 15 e 20% em massa. A temperatura dos experimentos foi controlada em 5°C.

A transferência de massa foi caracterizada pela determinação dos parâmetros relativos ao aumento de massa total (WI), ganho de água (WG) e ganho de sal (StG).

2.5.1. Determinação dos parâmetros WI, WG e StG

Para cada intervalo de tempo determinado, as amostras foram retiradas da solução e a salmoura em excesso aderida à superfície foi removida com o uso de papel filtro qualitativo (gramatura: 80g/cm²) colocado em contato com a amostra por 5 segundos de cada lado. Cada amostra foi pesada, posteriormente triturada e homogeneizada. Dos cortes triturados, tomaram-se alíquotas para determinação do conteúdo de umidade e concentração de NaCl. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

O conteúdo de umidade das amostras foi determinado por gravimetria após secagem em estufa a 105°C por 24 horas. A concentração de NaCl foi determinada através da quantificação de cloretos de acordo com o Método Argentométrico – Möhr, apresentado no Apêndice A (BRASIL, 1999).

Os parâmetros WG, StG e WI foram calculados através das Equações 2.2, 2.3 e 2.4, respectivamente.

$$WG = \frac{w_w - w_{wo}}{w_o} \cdot 100 \quad (2.2)$$

$$StG = \frac{w_{st} - w_{sto}}{w_o} \cdot 100 \quad (2.3)$$

$$WI = \frac{w - w_o}{w_o} \cdot 100 \quad (2.4)$$

onde w_w é o conteúdo de água na amostra no tempo t , w_{wo} é o conteúdo inicial de água na amostra, w_o é a massa inicial da amostra, w é a massa da amostra no tempo t , w_{st} é a massa de sal no tempo t e w_{sto} é a massa inicial de sal na amostra.

2.5.2. Modelagem da cinética de ganho de sal pelas amostras de peito de frango durante o tratamento osmótico

2.5.2.1. Determinação do conteúdo de sal no equilíbrio

Para a determinação do conteúdo de sal na amostra no equilíbrio, foi utilizado o modelo proposto por Azuara et al. (1992), que é baseado no balanço de massa no produto de forma a prever a cinética do processo osmótico e determinar o ponto final de equilíbrio. O balanço de sal no interior do produto pode ser expresso como:

$$StG^t = StG^\infty - StG^* \quad (2.5)$$

onde StG^t é o ganho de sal pela amostra em um determinado tempo t , StG^∞ é o ganho de sal no equilíbrio e StG^* é conteúdo de sal que ainda não entrou na amostra no tempo t , mas que irá entrar até que o equilíbrio seja alcançado.

O StG^∞ possui um valor fixo para as condições estabelecidas de temperatura e concentração de salmoura, enquanto o StG^t e o StG^* dependem do tempo de processo. O valor do StG^t aumenta e o valor do StG^* diminui com o incremento do tempo, o que permite estabelecer uma relação entre essas variáveis, representada por um parâmetro K . Por sua vez esse parâmetro é uma função do tempo e da taxa de ganho de sal, podendo ser escrito em termos do tempo t e de uma constante k , conforme representado pela Equação 2.6.

$$StG^* = \frac{StG^t}{K} = \frac{StG^t}{k.t} \quad (2.6)$$

Substituindo a Equação 2.6 na Equação 2.5 e rearranjando os termos têm-se:

$$StG^t = \frac{k.t(StG^\infty)}{1 + k.t} \quad (2.7)$$

A Equação 2.7 pode ser utilizada para caracterizar o processo osmótico de diferentes tipos de alimentos, sem restrições da configuração geométrica (AZUARA et al., 1992).

O valor do ganho de sal no equilíbrio (StG^∞) e o parâmetro k podem ser calculados através de uma regressão linear utilizando os dados experimentais dos ganhos de sal obtidos durante um período de tempo. A forma linear para Equação 2.7 é dada por:

$$\frac{t}{StG^t} = \frac{1}{k(StG^\infty)} + \frac{t}{StG^\infty} \quad (2.8)$$

2.5.2.2. Determinação da difusividade aparente do sal no peito de frango

Para cada intervalo de tempo analisado nos experimentos do tratamento osmótico, foi determinada a difusividade aparente do sal no peito de frango (D_{ap}) através de um processo iterativo utilizando a solução analítica da equação da conservação da massa com a contribuição difusiva em termos da lei de Fick, para placa plana infinita (desprezando a contribuição convectiva) (Equação 1.5, Crank, 1975). Para a estimativa da D_{ap} , considerando que há “difusão” de sal nas três dimensões da amostra, a solução da Equação 1.5 é expressa como o produto da solução para cada dimensão (CRANK, 1975).

$$\theta_i = \frac{C(t) - C_o}{C_{eq} - C_o} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D_{ap}(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L_i^2}\right) \quad (\text{Capítulo 1 - Equação 1.5})$$

O valor θ_i é a solução da Equação 1.5 unidimensional, onde $C(t)$ é a concentração de sal no tempo t , C_o é a concentração inicial de sal na amostra, C_{eq} é a concentração de sal no equilíbrio,

D_{ap} é a difusividade aparente de sal na amostra, t é o tempo de processo e L_i é a dimensão característica da amostra, em um dos seus lados.

A solução matemática considerando as contribuições de todas as três dimensões da amostra é dada por $\theta = \theta_1 \cdot \theta_2 \cdot \theta_3$, relativos às dimensões características L_1 , L_2 e L_3 . Para o ajuste foram utilizados os dados experimentais da C_o , da C_{eq} , da $C_{exp}(t)$ e dos comprimentos característicos L_1 , L_2 e L_3 .

Na Figura 2.3 ilustra-se o algoritmo utilizado para a estimativa da D_{ap} para cada intervalo de tempo analisado. Tal algoritmo foi implementado através de um macro do software MS EXCEL. Os dados de entrada foram: o tempo de processo (t) em segundos; L_1 , L_2 e L_3 em metros; C_o , C_{eq} e $C_{exp}(t)$ em gramas de sal por grama de amostra. Para o ajuste, assumiu-se um valor inicial para a D_{ap} e através da Equação 1.5 calculou-se $C(t)$ (utilizando os cem primeiros termos da série), sendo este valor o produto da solução nas três dimensões da amostra. A concentração $C(t)$ calculada foi comparada com a $C_{exp}(t)$ e, se a diferença (erro) entre elas foi menor que o critério de minimização estabelecido ($<10^{-6}$), assumiu-se como adequado o valor da D_{ap} para o tempo de processo determinado. Caso contrário, a macro realizou um processo iterativo para valores de D_{ap} até a obtenção de erro menor que 10^{-6} .

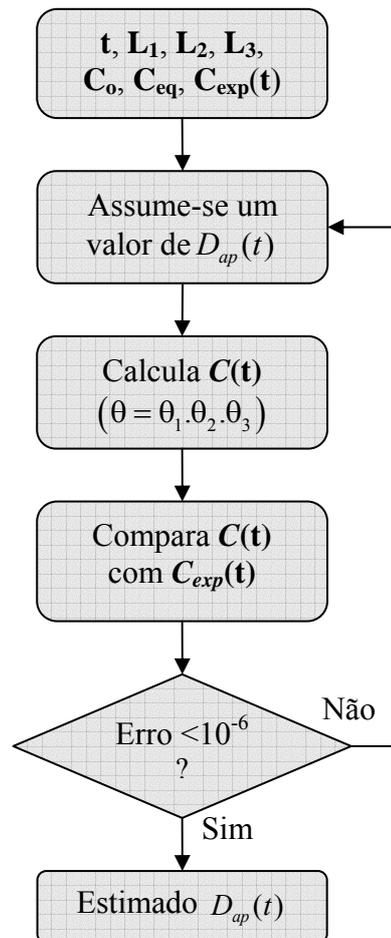


Figura 2.3 - Representação do algoritmo utilizado para estimativa dos valores da D_{ap} do sal nos cortes de peito de frango para cada intervalo de tempo.

O comportamento da concentração de sal no peito de frango, em função do tempo de processo (tempo de imersão), foi modelado através da solução analítica da equação da conservação da massa com a contribuição difusiva em termos da lei de Fick (Equação 1.5, Crank, 1975) e através da Equação 2.7 proposta por Azuara et al. (1992).

Para a representação dos perfis temporais através da Equação 1.5, foi utilizada a média dos valores da D_{ap} determinados para cada tempo de processo analisado. Cabe ressaltar também que o cálculo foi realizado utilizando o produto das soluções da Equação 1.5 para as três dimensões da amostra.

A adequação dos modelos aos dados experimentais foi avaliada pelo erro médio quadrático percentual (%MSE), conforme a Equação 2.9. Quanto menor o valor do %MSE melhor é o ajuste da curva teórica (modelo) aos dados experimentais.

$$\%MSE = 100 \cdot \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \left(\frac{St_{predito}(n) - St_{exp}(n)}{St_{exp}(n)} \right)^2 \quad (2.9)$$

onde St_{exp} e $St_{predito}$ são, respectivamente, os valores da concentração de sal experimental e predita, e N é número de medidas experimentais.

2.6. IMPREGNAÇÃO A VÁCUO (IV)

Para os ensaios de IV foi utilizado o equipamento descrito no item 2.1. Em cada ensaio foi utilizado um número de amostras suficiente para que em cada intervalo de tempo as mesmas fossem retiradas da solução em triplicata. Nesses intervalos foram determinados os parâmetros relativos ao ganho de água (WG), ganho de sal (StG) e ganho de massa total (WI), conforme descrito no item 2.5.1. Em todos os casos, os parâmetros analisados foram comparados com os obtidos no tratamento osmótico a pressão atmosférica (item 2.5) através da Análise de Variância (ANOVA) de fator único (0,05).

2.6.1. Avaliação da ação conjunta do mecanismo hidrodinâmico (HDM) com o mecanismo de deformação-relaxação (DRP)

Neste estudo, os cortes de frango foram submersos na solução por 15 minutos sob vácuo, com pressão absoluta de 10 mmHg (p_1). Após esse período, as amostras permaneceram na câmara apenas o tempo necessário para se restabelecer a pressão atmosférica (p_2) e retirá-las ($\cong 30s$). Isto foi realizado com o intuito de verificar a ação do HDM-DPR na impregnação. Os períodos de vácuo e relaxação foram escolhidos devido à observação experimental preliminar, que indicou que estes períodos eram suficientes para alcançar as condições de equilíbrio mecânico nos dois passos da IV, o que foi confirmado no estudo da cinética de impregnação a vácuo (item 2.7).

Os experimentos foram realizados em salmoura com concentração de cloreto de sódio de 5, 10, 15 e 20% em massa. A temperatura de realização dos experimentos foi de 5°C.

Também realizaram-se experimentos com o objetivo de verificar o efeito da aplicação de vácuo na cinética de ganho de massa no processo de salga, após a recuperação da pressão atmosférica. Esse efeito foi avaliado através da comparação dos parâmetros WG, StG e WI obtidos no processo com aplicação de vácuo e os obtidos com o processo inteiramente a pressão atmosférica (item 2.5). Também foi avaliado o efeito da intensidade do vácuo nos parâmetros WG, StG e WI. A metodologia desses ensaios está descrita no item 2.6.2 e 2.6.3.

2.6.2. Efeito da aplicação de vácuo na transferência de massa

Neste ensaio, o tratamento osmótico foi realizado aplicando-se uma pressão de 10 mmHg (p_1) durante 15 minutos, seguida por um período a pressão atmosférica (p_2). Os experimentos foram realizados a 5°C, com uma solução de 10% em massa de NaCl.

2.6.3. Influência da intensidade do vácuo (p_1)

Neste caso, os tratamentos foram realizados aplicando-se pressões de vácuo (p_1) de 10, 50 e 200 mmHg durante 15 min (t_1), seguidas por um período a pressão atmosférica (p_2) por um determinado tempo t_2 . Os experimentos foram realizados a 5°C, com uma solução de 10% em massa de NaCl.

Na Figura 2.4 estão apresentadas as curvas de pressão utilizadas nos experimentos. A pressão de vácuo de 10mmHg foi a mínima obtida na câmara de vácuo e as pressões de 50 e 200 mmHg foram reguladas através de um sistema automático de controle de pressão ligado a uma válvula solenóide.

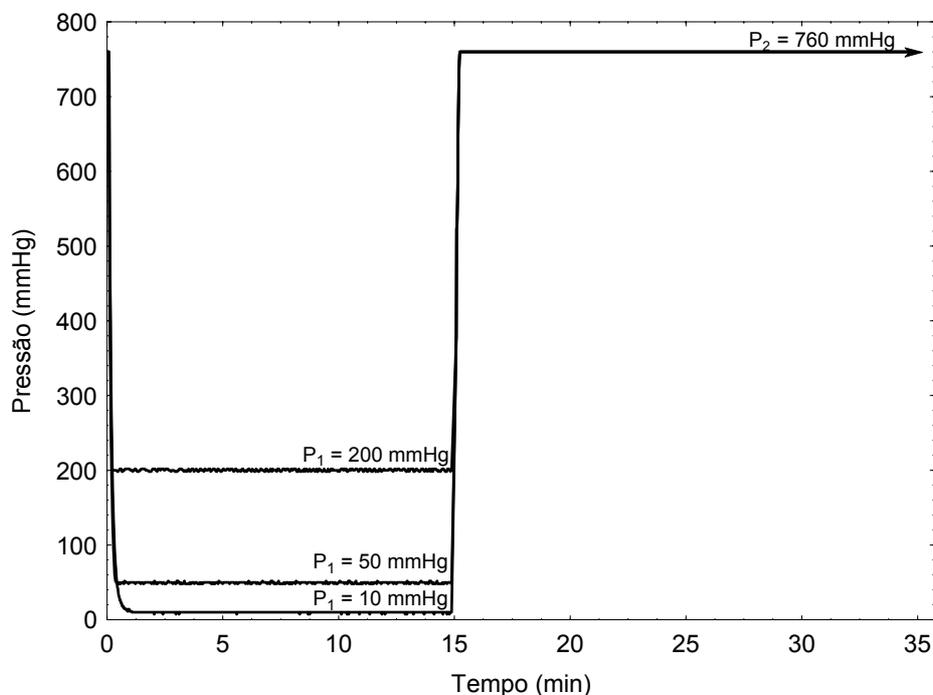


Figura 2.4 - Curvas de pressão utilizadas nos tratamentos a vácuo.

2.7. ESTUDO DA CINÉTICA DE IMPREGNAÇÃO A VÁCUO

O dispositivo experimental utilizado consiste em uma câmara de vácuo (volume interno de 75 L) conectada à mesma linha de vácuo descrita no item 2.1. Dentro da câmara, uma célula de carga do tipo *single point* (Alfa Instrumentos, Modelo GL1), com capacidade de 1 kg e precisão de 0,1g, é sustentada por um suporte rígido e acoplada a um recipiente perfurado contendo as amostras, através de uma haste de metal.

O sistema composto pelo recipiente perfurado-amostra é imerso na solução impregnante. A variação do valor da força resultante agindo nesse sistema, dada pela diferença entre a força peso e a força de empuxo associadas ao mesmo, é medida pela célula de carga e registrada durante o processo de IV. Para isso utilizou-se um indicador de pesagem (Alfa Instrumentos, Modelo 3102) ligado a um sistema de aquisição de dados através de uma interface RS 232.

O equipamento e a demonstração do balanço de forças no sistema estão apresentados na Figura 2.5. O valor registrado pelo indicador de pesagem (L_t) pode ser representado pela Equação 2.10.

$$L_t = (M_{f_t} + M_{si}) \cdot g - \rho \cdot V_t \cdot g \quad (2.10)$$

onde M_{f_t} é a massa do frango no tempo t (que representa a massa inicial do frango mais a massa de solução que impregnou a amostra até o tempo t), M_{si} é a massa do sistema recipiente perfurado-haste, ρ é a densidade da solução, V_t é a soma do volume do sistema recipiente-haste imerso na solução mais o volume do frango no tempo t e g é a aceleração da gravidade.

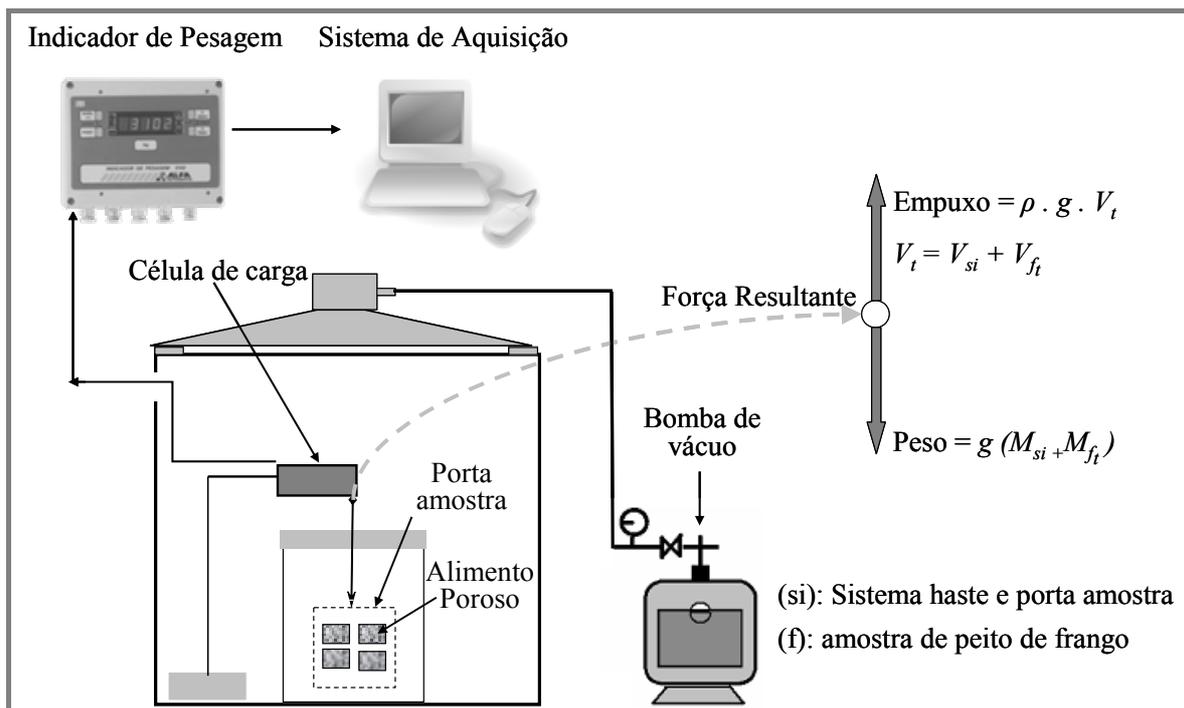


Figura 2.5 - Representação esquemática do dispositivo usado para o estudo da cinética de IV e do balanço de forças no sistema amostra-porta amostra-haste.

Para o estudo da cinética de IV, foram utilizadas amostras com a mesma geometria descrita na seção 2.2, submersas em salmoura a 10% em massa de NaCl. A salmoura foi previamente desaerada ($p=30\text{mmHg}$ por 2 h) para retirada dos gases dissolvidos, os quais acarretariam uma variação na força de empuxo do sistema durante o período de vácuo. Ainda, para eliminar o efeito da saída de gases remanescentes na solução, um experimento sem as amostras foi realizado nas mesmas condições experimentais. Desta forma, os resultados da cinética de IV das amostras foram corrigidos, eliminando a influência desses gases sobre a força resultante do sistema. O experimento foi realizado em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo primeiramente é apresentada a caracterização físico-química dos cortes de peito de frango *in natura*. A seguir, são apresentados os resultados obtidos para os parâmetros WG, StG, WI e a_w para os tratamentos a pressão atmosférica com diferentes concentrações de salmoura. No próximo tópico é apresentada a modelagem matemática da impregnação de sal nos cortes de peito de frango. Em seguida são apresentados os resultados da impregnação a vácuo nas diferentes condições experimentais estudadas. Finalizando este capítulo, os resultados da cinética de IV são apresentados e discutidos.

3.1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CORTES DE PEITO DE FRANGO IN NATURA

As propriedades físico-químicas dos cortes de peito de frango *in natura* utilizados neste trabalho estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedades físico-químicas dos cortes de peito de frango *in natura*.

Propriedade	Valores \pm Desvio Padrão
Umidade (kg água/kg amostra)	0,752 \pm 0,004
Concentração de sal (kg sal/kg de amostra)	0,0 \pm 0,0
Densidade Aparente (kg/m ³)	1065 \pm 2
Densidade Real (kg/m ³)	1077 \pm 1
Porosidade	0,011
Atividade de água	0,991 \pm 0,002

O valor obtido da porosidade do peito de frango (0,011), o qual representa a medida dos espaços vazios no tecido, foi semelhante ao valor obtido por McDonald e Sun (2001) para carne de boi (0,0128). Não foram encontrados dados na literatura sobre a porosidade de carne de frango.

3.2. TRATAMENTO OSMÓTICO A PRESSÃO ATMOSFÉRICA

Antes da análise dos dados experimentais do tratamento osmótico cabe apresentar, para melhor compreensão dos resultados, a descrição termodinâmica do sistema peito de frango-salmoura em estudo, análogo a descrição realizada por Barat et al. (2003), para o sistema bacalhau-salmoura para os processos de salga seca e por imersão.

A descrição mencionada acima consiste na definição dos componentes transferidos e das fases do sistema nas quais o processo de transferência de massa ocorre, além da definição das forças motrizes e dos mecanismos de transferência de massa presentes.

No sistema em estudo os principais componentes transferidos são água, sal e proteínas. A solubilização das proteínas dos cortes de peito de frango é favorecida pela presença do sal, o qual aumenta a solubilidade de muitas proteínas (LAWRIE, 2005).

As fases presentes no experimento podem ser resumidas em: (a) cortes de peito de frango, que pode ser decomposto em uma fase sólida, constituída principalmente por proteínas e uma fase líquida, na qual a água é solvente e o NaCl e as proteínas solúveis são os principais constituintes e (b) na solução salina externa, a qual constitui-se em uma única fase que envolve os cortes de peito de frango.

As forças motrizes e os mecanismos de transferência de massa associados às mesmas são: (a) gradiente de concentração, o qual promove o transporte de água, sal e proteínas solúveis no músculo pelo mecanismo difusivo ou osmótico e na solução externa pelo mecanismo convectivo promovido pela agitação e (b) gradientes de pressão, os quais promovem o transporte de solução (água + sal) pelo mecanismo hidrodinâmico, como uma consequência de forças externas (quando há aplicação de vácuo) ou capilares nos espaços intercelulares (poros).

3.2.1. Cinética do ganho de água (WG) pelos cortes de peito de frango

Na Figura 3.1 estão apresentadas as cinéticas de ganho de água pelos cortes de peito de frango para os tratamentos com diferentes concentrações de salmoura (C_s). Nota-se o efeito da C_s no sentido do fluxo de água resultante, sendo que para as C_s com até 10% de NaCl, pôde-se observar o ganho de água pelas amostras (WG positivo). Para o processo de salga com C_s de 15% e 20% de NaCl as amostras de frango perderam água para a solução (WG negativo).

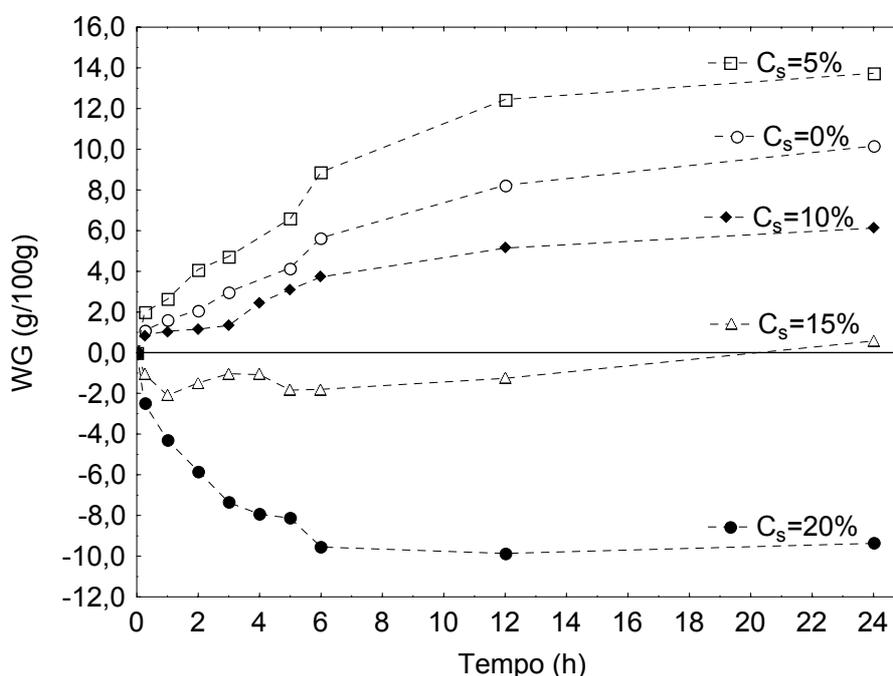


Figura 3.1 - Cinética do WG pelos cortes de peito de frango para as diferentes C_s . (\circ) $C_s=0\%$ de NaCl (Água Destilada), (\square) $C_s=5\%$ de NaCl, (\blacklozenge) $C_s=10\%$ de NaCl, (\triangle) $C_s=15\%$ de NaCl, (\bullet) $C_s=20\%$ de NaCl.

As amostras imersas em salmoura com 5% de NaCl foram as que apresentaram o maior ganho de água (WG), atingindo ao final do experimento um incremento no conteúdo de água de aproximadamente 14g água/100g de amostra inicial.

Os maiores valores de WG das amostras imersas em salmoura com 5% de NaCl em relação às imersas em água destilada, observado na Figura 3.1, deve-se à influência do sal na estrutura do músculo. Esse comportamento pode ser explicado pela formação de um complexo entre os íons Cl^- e as proteínas miofibrilares, causando a expansão no espaço entre os filamentos de actina e miosina,

facilitando a entrada de solução por capilaridade. A Figura 3.2 ilustra a expansão lateral do complexo proteínas miofibrilares-íons Cl^- , devido ao aumento das forças de repulsão entre os filamentos de actina e miosina, em função do aumento das cargas negativas. De acordo com Offer e Trinick (1983), a maior quantidade de água no músculo é retida por forças capilares entre esses filamentos.

Ao final do experimento, o WG pelas amostras submetidas ao tratamento osmótico com salmoura a 5% de NaCl foi aproximadamente 35% maior que o WG das amostras imersas somente em água destilada. Neste último, como não ocorre o efeito do sal na estrutura do músculo, o WG fica limitado à ação das forças capilares nos espaços (poros) já existentes e à ação das forças de sorção entre a água e as proteínas hidrofílicas do músculo. No entanto, conforme Hamm (1960) *apud* Lawrie (2005), essas forças de sorção são responsáveis por não mais que 5% do total de água no músculo.

Os valores do WG pelas amostras imersas em solução com 10% de NaCl foram menores que os obtidos para o tratamento com água destilada e com solução a 5% de NaCl. Para solução salina com 10% de NaCl, a diferença entre o potencial químico da água no produto e na solução externa é menor, devido ao aumento da pressão osmótica da solução, ocasionando conseqüentemente um menor ganho de água. Cabe ressaltar a importante influência das forças de atração entre a água e as proteínas do músculo e das forças capilares, as quais superaram a pressão osmótica da solução, provocando o ganho de água pelas amostras.

Para as concentrações de 15 e 20% de NaCl observou-se a desidratação das amostras (WG negativo), devido à ação de forças osmóticas elevadas na solução, que promoveram maiores fluxos de água para o exterior das amostras, os quais superaram os fluxos de entrada promovidos pela ação das forças capilares e de sorção entre a água e as proteínas do músculo. Para as amostras imersas em salmoura com 20% de NaCl a perda de água foi mais acentuada, devido à sua maior pressão osmótica. Sobre o aspecto bioquímico, concentrações elevadas de sal podem levar à despolimerização dos filamentos de miosina do músculo, levando a exudação da água do produto, em virtude da diminuição das forças capilares na estrutura do complexo actomiosina- Cl^- .

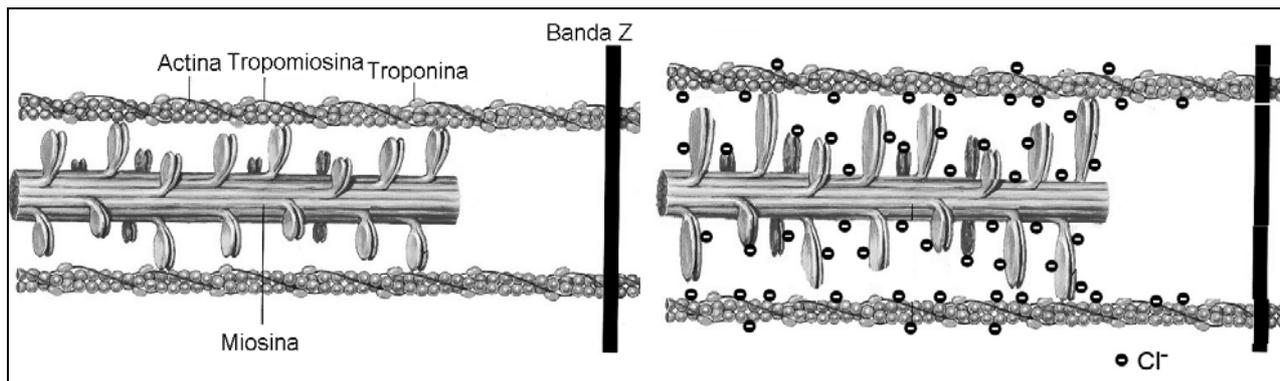
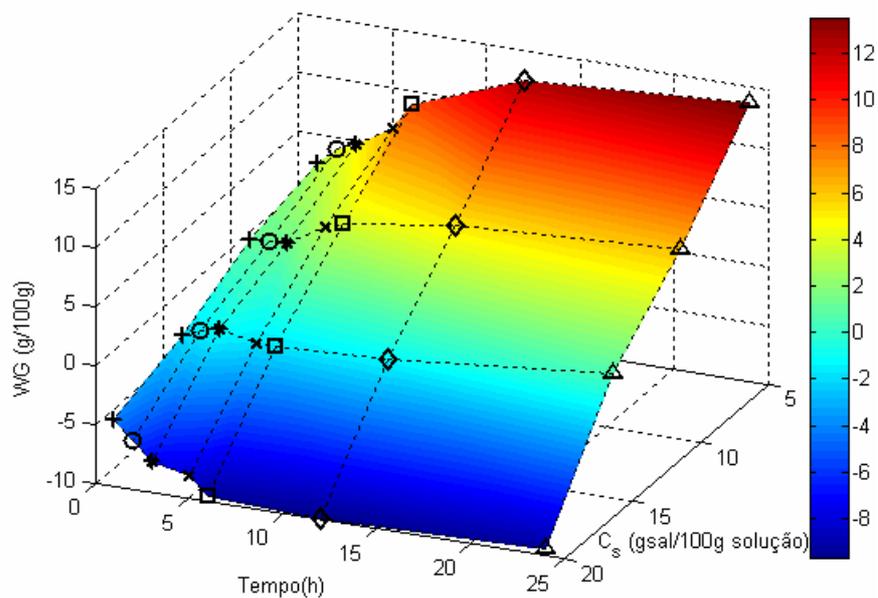


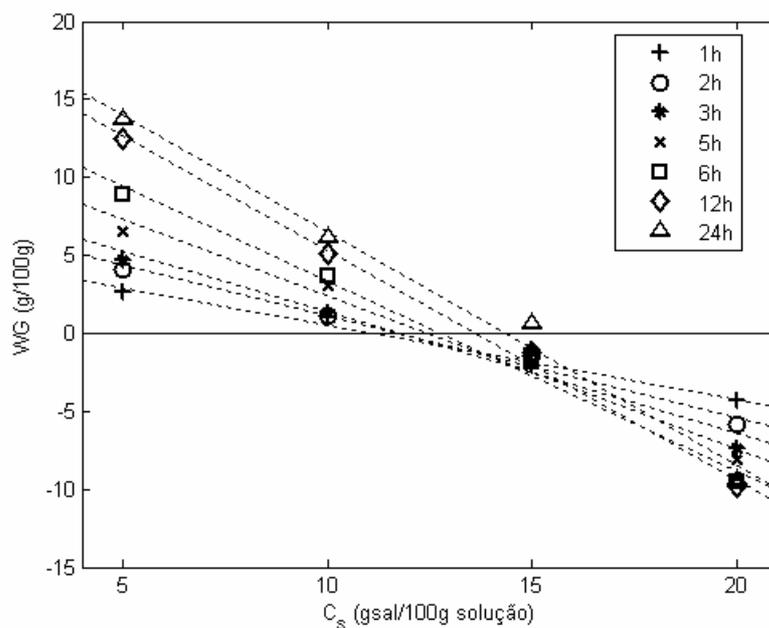
Figura 3.2 – Ilustração da formação do complexo proteínas miofibrilares–íons Cl^- , causando a expansão nos espaços entre os filamentos de actina e miosina.

Na Figura 3.3a é apresentado o diagrama obtido a partir dos dados experimentais apresentados na Figura 3.1. Nesse diagrama pode-se observar que para concentrações de salmoura (C_s) inferiores a 10% de NaCl ocorre a hidratação das amostras ($\text{WG} > 0$). A zona de transição entre o processo de hidratação (marinação) e o processo de desidratação osmótica ($\text{WG} < 0$) situa-se na faixa de 10 a 15% de NaCl. Os tratamentos com C_s na faixa de 15 a 20% de NaCl são caracterizados pelo processo de desidratação osmótica, com perda de água para a solução ($\text{WG} < 0$).

Na Figura 3.3b, os pontos experimentais em destaque no diagrama (Figura 3.3a) foram projetados no plano WG vs. C_s . Através do ajuste desses pontos, pode-se assumir um comportamento linear do WG em função da C_s , em um determinado tempo de processo (coeficiente de correlação- R^2 entre 0,957-0,997).



(a)



(b)

Figura 3.3 - Efeito da C_s na cinética do WG pelos cortes de peito de frango imersos em salmoura a 5°C. (a) Diagrama do WG em função do tempo e da C_s (b) Plano WG vs C_s .

Na Tabela 3.2 estão apresentadas as equações referentes aos ajustes lineares apresentados na Figura 3.3b e os coeficientes de correlação (R^2) para os tempos de processo analisados. Essas equações permitem estimar o ganho ou perda de água, por amostras de peito de frango submetidas ao tratamento com soluções salinas na faixa de 5 a 20% de NaCl, nas condições estudadas.

Tabela 3.2 - Equações dos ajustes dos dados experimentais do WG pelos cortes de peito de frango em função da C_s para diferentes tempos de imersão (Figura 3.3b).

Tempo (h)	Equação	Coefficiente de correlação - R^2
1	$WG = 5,31 - 0,48.C_s$	0,986
2	$WG = 7,59 - 0,65.C_s$	0,987
3	$WG = 9,09 - 0,77.C_s$	0,957
5	$WG = 12,20 - 0,98.C_s$	0,984
6	$WG = 15,52 - 1,22.C_s$	0,990
12	$WG = 19,95 - 1,47.C_s$	0,997
24	$WG = 21,48 - 1,50.C_s$	0,989

A partir das equações apresentadas na Tabela 3.2 pôde-se também estimar a faixa de concentrações de salmoura referente ao ganho de água nulo ($C_s^{WG=0}$), ou seja, a C_s que proporciona o mesmo potencial químico da água que na fase líquida do produto em um determinado tempo de processo. Essa $C_s^{WG=0}$ indica o ponto de inversão do fluxo de água, ou seja, para uma $C_s < C_s^{WG=0}$ o processo é caracterizado pelo ganho de água (hidratação ou marinação), para uma $C_s > C_s^{WG=0}$ o processo é caracterizado pela perda de água (desidratação osmótica). Pode-se observar (Figura 3.3b) que os valores estimados de $C_s^{WG=0}$ variaram com o tempo de processo, o que pode ser melhor visualizado na Figura 3.4. Para um tempo de processo entre 1 e 24 horas, a $C_s^{WG=0}$ variou entre 11% e 14% de NaCl. Estes resultados podem ser utilizados para indicar o limite entre o regime de hidratação e o regime de desidratação para um determinado tempo de processo.

O aumento da $C_s^{WG=0}$ em função do tempo (Figura 3.4) pode estar relacionado com o incremento de sal na amostra ao longo do processo, diminuindo, assim, o potencial químico da água no produto. Portanto, uma salmoura com maior concentração de NaCl (potencial químico de água menor) é necessária para que o ganho de água seja nulo em um tempo maior de tratamento.

Deumier et al. (2003b) estimaram, para o processo de salga de carne de peru com tempo de imersão de 4 horas a 20°C, que o regime de hidratação prevaleceu para processos com C_s inferiores a 15,5% de NaCl e o regime de desidratação para C_s maiores que essa concentração. Para este mesmo tempo de processo, a C_s que delimita esses regimes no tratamento osmótico de carne de

frango a 5°C, estimada a partir do ajuste logarítmico aos dados apresentado na Figura 3.4, foi de aproximadamente 12% de NaCl . Essa diferença poder ser explicada pelas diferenças entre as carnes, a temperatura do processo e possivelmente o grau de agitação da salmoura.

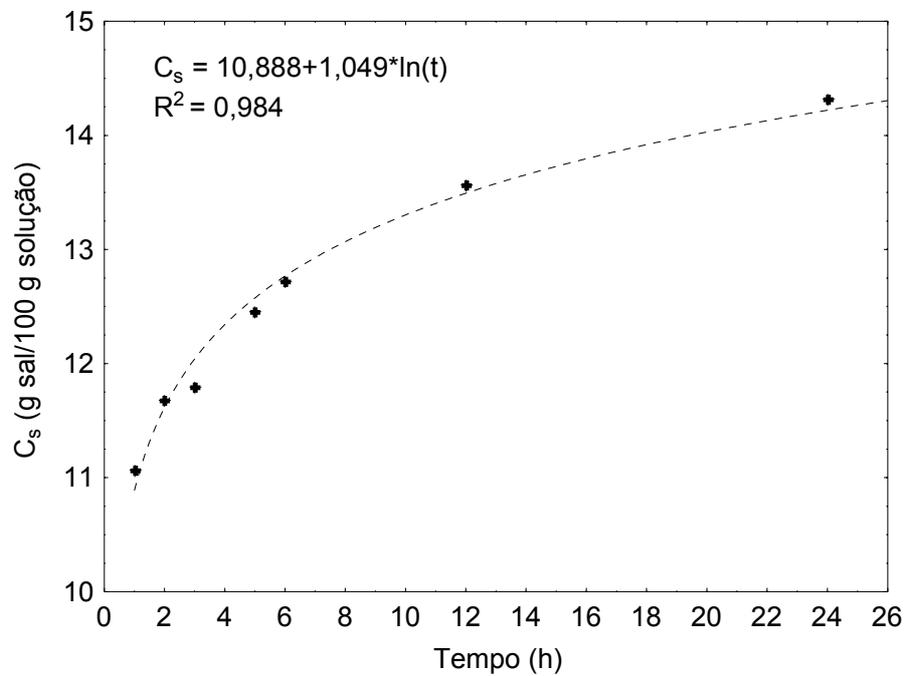


Figura 3.4 - Concentração de salmoura referente ao ganho de água nulo (WG=0) em função do tempo de imersão dos cortes de peito de frango a 5°C.

3.2.2. Cinética do ganho de sal (StG) pelos cortes de peito de frango

Na Figura 3.5 estão apresentados os valores do StG pelos cortes de frango para os diferentes tempos de processo e para as diferentes concentrações de salmoura analisadas. Esses valores representam a quantidade de sal absorvida pelas amostras desde o início do processo até o tempo de amostragem. Como a concentração de sal inicial das amostras foi igual a zero, o StG foi equivalente à concentração de sal no músculo.

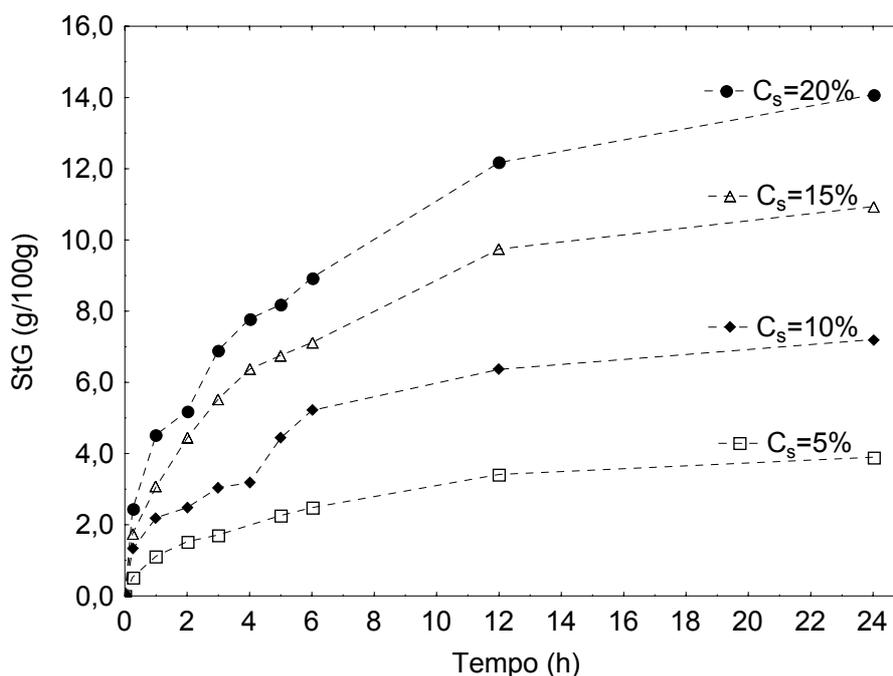


Figura 3.5 - Cinética do StG pelos cortes de peito de frango para as diferentes C_s . (\square) $C_s=5\%$ de NaCl, (\blacklozenge) $C_s=10\%$ de NaCl, (\triangle) $C_s=15\%$ de NaCl, (\bullet) $C_s=20\%$ de NaCl.

Como esperado, houve um incremento no ganho de sal pelas amostras com o aumento da concentração da solução (Figura 3.5). Estes resultados também foram observados por Volpato et al. (2007) para cortes de peito de frango imersos em soluções com 2 e 6% de NaCl, por Medina (2003) na desidratação osmótica de filé de peixe em soluções com 20 e 26% de NaCl e por Telis et al. (2003) na salga de carne de jacaré em soluções com 15, 20 e 25% de NaCl. Todas as concentrações citadas anteriormente são expressas em percentual de gramas de sal por grama de solução.

Nas primeiras horas de experimento notou-se um rápido incremento de sal nas amostras (Figura 3.5) devido ao grande gradiente de concentração entre a solução e a fase líquida do produto.

Com o tempo, esse gradiente diminui com o aumento no conteúdo de sal nos cortes, até que se atinja a concentração de equilíbrio.

Acredita-se que pelo menos dois mecanismos estejam envolvidos na transferência de NaCl entre a solução e a fase líquida do produto (FLP): (a) o mecanismo difusivo, responsável pela transferência de NaCl devido à diferença de concentração de sal e (b) o mecanismo hidrodinâmico, devido à ação de forças capilares, que promovem a entrada do sal nos poros da carne na forma de solução. A interação do sal (íons Cl^-) com as proteínas do músculo também pode contribuir na transferência de NaCl entre a solução e a amostra, visto que, com a formação do complexo sal-proteína o conteúdo de NaCl na FLP diminui. Conseqüentemente, aumenta o gradiente de concentração desse componente entre a solução e a FLP, favorecendo a entrada de NaCl por difusão para o interior da amostra.

Na Figura 3.6a é apresentado o diagrama obtido a partir dos dados experimentais apresentados na Figura 3.5. Nesse diagrama é possível a visualização do comportamento crescente do StG com o tempo de processo e com a C_s na faixa de 5 a 20% de NaCl.

Na Figura 3.6b, os pontos experimentais em destaque no diagrama (Figura 3.6a) foram projetados no plano StG vs. C_s . Nota-se o comportamento linear do StG em função da C_s para um determinado tempo de processo (coeficiente de correlação - R^2 entre 0,970-0,999). Este comportamento linear também foi observado por Wistreich, Morse e Kenyon (1959) *apud* Lawrie (1985) e Deumier et al. (2003b).

Na Tabela 3.3 estão apresentadas as equações referentes aos ajustes lineares dos dados experimentais nos intervalos de tempo analisados. Estes resultados podem ser úteis para estimar o ganho de sal pelos cortes de peito de frango para C_s na faixa de 5 a 20% de NaCl, nas condições estudadas.

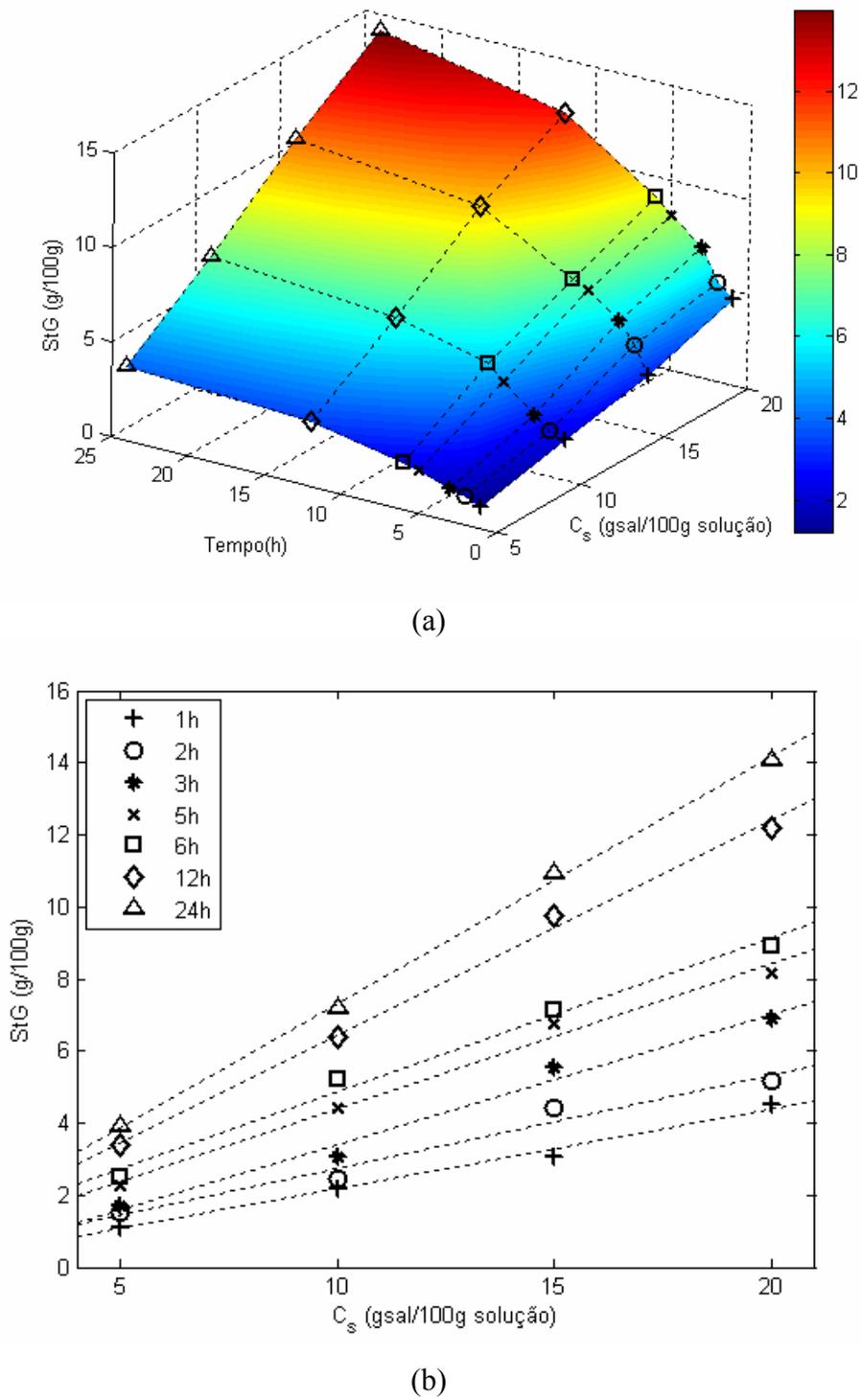


Figura 3.6 - Efeito da C_s na cinética do StG pelos cortes de peito de frango imersos em salmoura a 5°C. (a) Diagrama do StG em função do tempo e da C_s (b) Plano StG vs C_s .

Tabela 3.3 - Equações dos ajustes dos dados experimentais do StG pelos cortes de peito de frango em função da C_s , para diferentes tempos de imersão (Figura 3.6b).

Tempo (h)	Equação	Coefficiente de correlação (R^2)
1	$StG = 0,22.C_s - 0,04$	0,989
2	$StG = 0,26.C_s + 0,17$	0,970
3	$StG = 0,36.C_s - 0,22$	0,984
5	$StG = 0,40.C_s + 0,39$	0,990
6	$StG = 0,43.C_s + 0,62$	0,990
12	$StG = 0,59.C_s + 0,51$	0,996
24	$StG = 0,69.C_s + 0,46$	0,999

3.2.3. Diagrama operacional de salga de cortes de peito de frango

A partir dos ajustes lineares do ganho de água (WG) e do ganho de sal (StG) apresentados nas Tabelas 3.2 e 3.3, respectivamente, construiu-se um diagrama operacional para prever os valores de WG e do StG pelas amostras submetidas ao tratamento com salmoura, a dada temperatura e concentração de NaCl na salmoura (C_s), por um dado tempo de processo (1 a 24 horas). Tal diagrama é apresentado na Figura 3.7.

As linhas cinza do diagrama (Figura 3.7) representam os valores do WG e as linhas pretas representam os valores do StG pelas amostras, ambos por 100g de amostra inicial. O mesmo tipo de linha (sólida, tracejada, etc.) para os dois grupos de linhas (WG-cinza e StG-pretas) indicam o mesmo tempo de imersão (1, 2, 3...,24 horas).

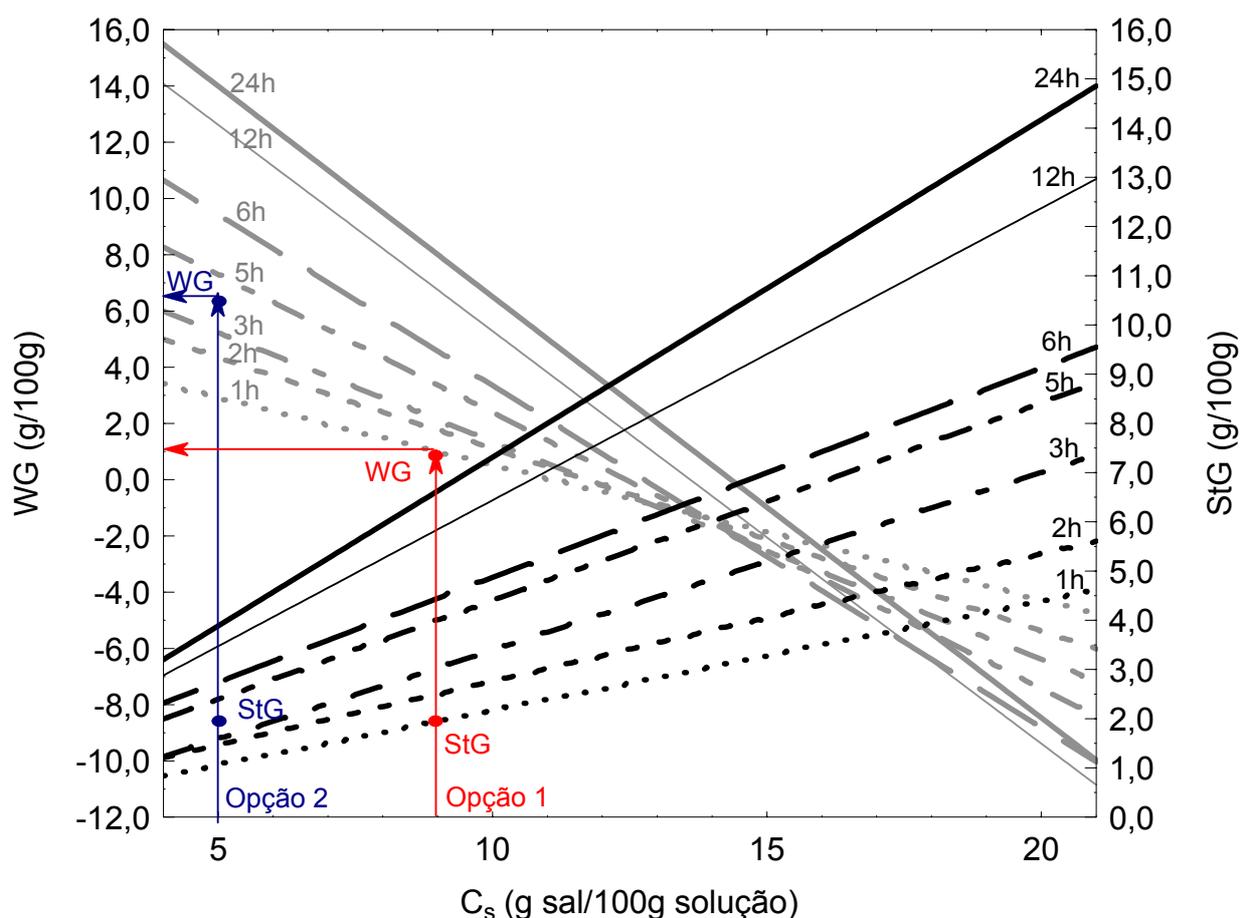


Figura 3.7 - Diagrama operacional de salga de cortes de peito de frango ($4 \times 3 \times 1,5 \text{ cm}^3$) a 5°C .

Como exemplo de utilização do diagrama, para C_s na faixa de 5% a 20% em massa de NaCl e temperatura de 5°C, segue o seguinte estudo de caso:

Estudo de caso: Uma empresa deseja exportar filés de peito de frango marinados, onde as exigências do país importador são: concentração média de sal nos filés de 2% e o ganho de água pelos mesmos não deve ultrapassar 8%.

Utilização do diagrama operacional (Figura 3.7) e possibilidades de processamento:

Opção 1- Visando menor tempo de imersão com $WG > 0$

- Para um menor tempo de imersão deve-se trabalhar com C_s maiores. No entanto, pode-se observar na Figura 3.7 que os tratamentos com C_s maiores que 11% de NaCl promoveram a perda de água pelas amostras, assim, uma C_s menor que 11% deve ser utilizada;
- Como primeira tentativa, definiu-se uma $C_s = 9\%$ de NaCl e um tempo de imersão de 1 hora. A partir desses valores determinou-se o StG e o WG correspondente, como representado na Figura 3.7. Para este caso, o valor do StG seria de 2g sal/100 g de amostra inicial e o valor do WG de 1g água/100g de amostra inicial.
- Considerando a perda de sólidos pelos filés desprezível, a massa final das amostras seria de 103g (100g amostra inicial + 2g sal + 1g água), portanto a concentração de sal nos filés e o ganho de água estimados para esse processo seriam, respectivamente, de 1,9% e de 0,09% em relação à massa final do produto. Assim, o tratamento com uma C_s de 9% de NaCl e tempo imersão de 1 hora, seria uma alternativa de processamento dentro dos limites para exportação, porém com mínima absorção de água pelos filés.

Opção 2 - Visando uma maior absorção de água pelo produto, porém, dentro das especificações do país importador

- Pode-se observar na Figura 3.7 que os maiores valores de WG são para tratamentos com C_s de 5% de NaCl;
- Sendo assim, como primeira tentativa definiu-se uma $C_s = 5\%$ de NaCl e tempo de imersão de 5 horas. Os valores de StG e WG correspondentes, obtidos a partir diagrama, foram de 2,4g sal/100g de amostra inicial e 7,2g água/100g de amostra inicial, respectivamente;
- Considerando a perda de sólidos pelos filés desprezível, a massa final das amostras seria de 109,6g (100g amostra inicial + 2,4g sal + 7,2g água), assim a concentração de sal nos filés e

o ganho de água estimados com esse processo seriam, respectivamente, de 2,2% e de 6,6% em relação à massa final do produto. No entanto, a combinação de C_s de 5% e tempo de imersão de 5 horas ultrapassaria o limite de concentração de sal nos filés;

- Assim, como segunda tentativa definiu-se uma $C_s=5\%$ de NaCl e tempo de imersão de aproximadamente 4 horas. Os valores de StG e WG correspondentes, representados na Figura 3.7, foram de 2,2g sal/100g de amostra inicial e 6,5g água/100g de amostra inicial, respectivamente;
- Assumindo a perda de sólidos pelos filés desprezível, a massa final das amostras seria de 108,7g (100g amostra inicial + 2,2g sal + 6,5g água), assim a concentração de sal nos filés e o ganho de água estimados com esse processo seriam, respectivamente, de 2,0% e de 6,0% em relação à massa final do produto. Sendo assim, a combinação de C_s de 5% de NaCl e tempo de imersão de em torno de 4 horas seria uma outra possibilidade de processamento com maior absorção de água (dentro das especificações do país importador), porém com um tempo maior de imersão.

Neste contexto, o diagrama operacional apresentado na Figura 3.7 poderia ser utilizado industrialmente como uma ferramenta útil para se definir as variáveis C_s e tempo de imersão em função dos objetivos do processo. No entanto, o mesmo teria que ser adequado para o processo específico de cada indústria, como a dimensão do produto, temperatura de processo e outros ingredientes adicionados à salmoura, os quais influenciariam diretamente no ganho de água e de sal pelo produto.

3.2.4. Cinética do ganho de massa total (WI) pelos cortes de peito de frango

A Figura 3.8. apresenta as cinéticas do incremento da massa total (WI) das amostras de peito de frango durante o tratamento osmótico com soluções salinas de diferentes concentrações. Observa-se que para C_s na faixa de 0 a 20% de NaCl todas as amostras obtiveram aumento na massa total ao final do experimento. No entanto, as amostras imersas em salmoura com 20% de NaCl perderam massa nas primeiras 6 horas de processo. Isso, em função da perda de água para solução somada à perda de sólidos (proteínas solúveis) ter sido maior que o ganho de sal pela amostra. Para tempos de contato próximos de 12 horas, o ganho de sal pelas amostras imersas em salmoura com 20% de NaCl superou a perda de água e de proteínas solúveis, possibilitando o incremento da massa total das mesmas.

Portanto, foi possível verificar que mesmo os processos de desidratação osmótica podem ocorrer com incremento de massa total, dependendo da concentração da salmoura na qual o produto está imerso e do tempo de processo.

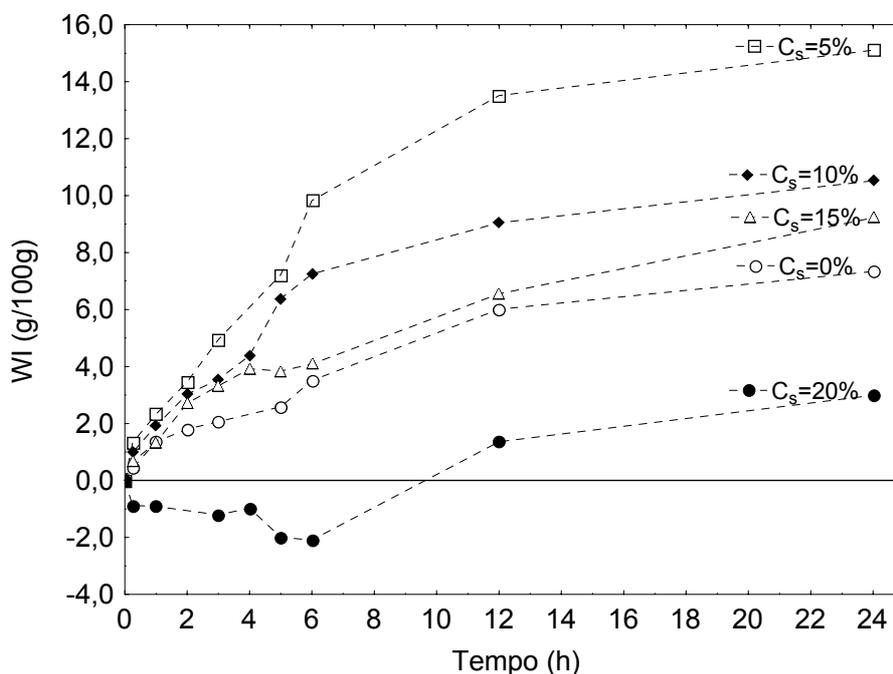


Figura 3.8 - Cinética do WI pelos cortes de peito de frango para as diferentes C_s . (○) $C_s=0\%$ de NaCl (Água Destilada), (□) $C_s=5\%$ de NaCl, (◆) $C_s=10\%$ de NaCl, (Δ) $C_s=15\%$ de NaCl (●) $C_s=20\%$ de NaCl.

3.2.5. Variação da atividade de água (a_w) nos cortes de peito de frango

A cinética da variação da atividade de água (a_w) das amostras para os tratamentos com diferentes concentrações de salmoura (C_s) pode ser analisada na Figura 3.9.

Nota-se na Figura 3.9 que os valores da a_w diminuíram com o tempo de processo, mesmo para as C_s de 5% e 10% de NaCl, onde foi verificado um aumento no conteúdo de água nas amostras (Figura 3.1). Essa redução se deve à interação das moléculas de água com as proteínas do músculo e com o sal presente no interior do produto. Para os tratamentos com C_s de 15% e 20% de NaCl, além de um maior conteúdo de sal, a perda de água pela amostra também faz com que a redução da a_w seja maior. Para os cortes de carne *in natura* o valor da a_w médio foi de 0,991. Após 6 horas de imersão esse valor foi de 0,979, 0,955, 0,932, 0,909 para as C_s de 5, 10, 15 e 20% de NaCl, respectivamente.

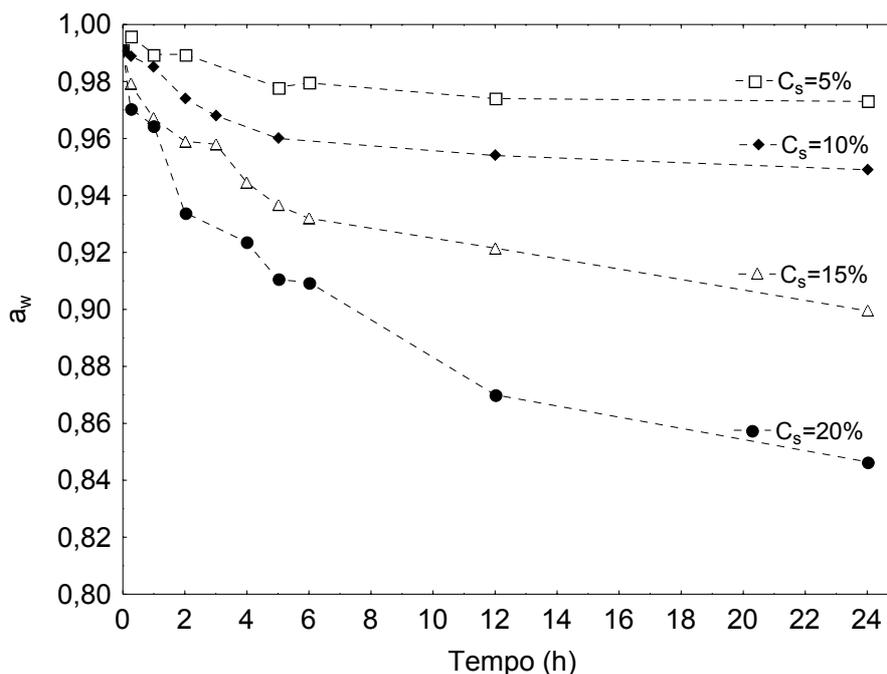


Figura 3.9 - Cinética de variação da a_w nos cortes de peito de frango para os tratamentos com diferentes C_s . (\square) $C_s=5\%$ de NaCl, (\blacklozenge) $C_s=10\%$ de NaCl, (\triangle) $C_s=15\%$ de NaCl (\bullet) $C_s=20\%$ de NaCl.

3.2.6. Modelagem da impregnação de sal nos cortes de peito de frango

Na Tabela 3.4 estão apresentados os valores da difusividade aparente do sal no peito de frango (D_{ap}), determinados a partir do produto da solução da Equação 1.5 para cada dimensão da amostra (4,0 x 3,0 x 1,5cm), nos diferentes intervalos de tempo analisados. Nesta tabela também é apresentada a concentração de NaCl no peito de frango no equilíbrio (C_{eq}), determinada através da regressão linear (Equação 2.7) apresentada no Apêndice B.

Pode-se observar na Tabela 3.4 a reprodutibilidade dos valores da D_{ap} , mesmo quando diferentes tempos de processo foram considerados e diferentes C_s foram utilizadas. Pequenas variações devem-se à variabilidade inerente à matéria-prima utilizada e a possíveis erros experimentais.

A difusividade média do sal no peito de frango variou entre $2,5.10^{-10}$ e $2,9.10^{-10}$ m²/s. Chiralt et al. (2001b) relataram valores da difusividade de sal em carne bovina de $1,39.10^{-11}$ m²/s e em filés de salmão de $1,61.10^{-10}$ m²/s para processos a 5°C e 6°C, respectivamente. Telis et al. (2003) determinaram a difusividade do sal na carne de jacaré do Pantanal para processos de salga em diferentes temperaturas e relação salmoura:músculo, para os processos a 10°C, o valor variou entre 0,47 e $3,70.10^{-10}$ m²/s. Volpato et al. (2007) obtiveram maiores valores da D_{ap} do sal na carne de peito de frango para processo a 5°C, na faixa de $8,99.10^{-10}$ a $9,55.10^{-10}$ m²/s. Pode-se explicar esta diferença devido às características do processo avaliadas pelos autores (grau de agitação, volume limitado de salmoura, utilização de fosfato), bem como à metodologia utilizada para o ajuste da D_{ap} , onde foi considerado o problema como unidimensional.

Tabela 3.4 - Concentração de sal de equilíbrio nos cortes de peito de frango (C_{eq}) para as diferentes concentrações salinas analisadas (C_s), os valores das concentrações médias de sal nas amostras ($C(t)$) e das difusividades aparente do NaCl nesse material (D_{ap}) para diferentes tempos de imersão em salmoura a 5°C.

$C_s = 5\%$ de NaCl			$C_s = 10\%$ de NaCl	
$C_{eq} = 4,6$ g sal/100g amostra inicial			$C_{eq} = 8,5$ g sal/100g amostra inicial	
Tempo (h)	$C(t)$ (g sal/100g)	$D_{ap} \cdot 10^{10}$ (m ² /s)	$C(t)$ (g sal /100g)	$D_{ap} \cdot 10^{10}$ (m ² /s)
1	1,1	2,4	2,2	2,8
2	1,5	2,5	2,5	1,8
3	1,7	2,1	3,0	1,9
5	2,3	2,5	4,4	2,9
6	2,5	2,6	4,9	3,1
12	3,4	3,2	6,4	3,2
24	3,9	2,5	7,2	2,5
Média ± DP*		2,5 ± 0,3	2,6 ± 0,6	

$C_s = 15\%$ de NaCl			$C_s = 20\%$ de NaCl	
$C_{eq} = 12,6$ g sal/100g amostra inicial			$C_{eq} = 16,3$ g sal/100g amostra inicial	
Tempo (h)	$C(t)$ (g sal /100g)	$D_{ap} \cdot 10^{10}$ (m ² /s)	$C(t)$ (g sal /100g)	$D_{ap} \cdot 10^{10}$ (m ² /s)
1	3,1	2,4	4,5	3,3
2	4,41	2,7	5,2	2,2
3	5,51	3,1	6,92	2,8
5	6,8	3,0	8,2	2,6
6	7,18	2,9	8,9	2,7
12	9,8	3,5	12,2	3,2
24	11,0	2,7	14,1	2,7
Média ± DP*		2,9 ± 0,3	2,8 ± 0,4	

* DP – Desvio Padrão

Nas Figuras 3.10a e 3.10b estão apresentadas as concentrações médias de sal nos cortes de peito de frango, determinadas com as equações 2.7 e 1.5, respectivamente, bem como as concentrações médias de sal determinadas experimentalmente. Observa-se que os modelos utilizados representaram bem a evolução temporal do conteúdo de sal nos cortes de peito de frango. Através da comparação do %MSE, apresentado na Tabela 3.5, nota-se que a solução analítica do modelo difusivo (Equação 1.5) representou melhor os dados experimentais.

Tabela 3.5 – Erro médio quadrático percentual (%MSE) para os modelos utilizados.

	%MSE ($C_s=5\%$ de NaCl)	%MSE ($C_s=10\%$ de NaCl)	%MSE ($C_s=15\%$ de NaCl)	%MSE ($C_s=20\%$ de NaCl)
Equação 2.7 (AZUARA et al., 1992)	1,12	1,51	0,73	1,31
Equação 1.5 (CRANK, 1975)	0,16	0,99	0,18	0,25

No entanto, apesar dos modelos utilizados representarem matematicamente o processo, não descrevem completamente os fenômenos físicos envolvidos no mesmo. A solução analítica usada (Equação 1.5) foi obtida considerando apenas a contribuição difusiva em termos da lei de Fick, ou seja, esta solução considera que somente o sal difunde na amostra e que a água se encontra imóvel. No entanto, há um fluxo de água durante o tratamento osmótico, ocorrendo assim uma contribuição convectiva. Se a $C_s < C_s^{WG=0}$ um fluxo de água convectivo ocorre no mesmo sentido do fluxo difusivo de sal da solução para o interior do produto. Por outro lado, se a $C_s > C_s^{WG=0}$, o fluxo de água terá o sentido oposto do fluxo difusivo de sal. Se $C_s \cong C_s^{WG=0}$ o fluxo de sal ocorre preponderantemente por difusão. Um modelo físico-matemático, considerando esses dois fluxos acoplados, pode ser escrito e implementado com a informação da relação entre o fluxo de água e fluxo de sal em função do tempo, para cada condição experimental.

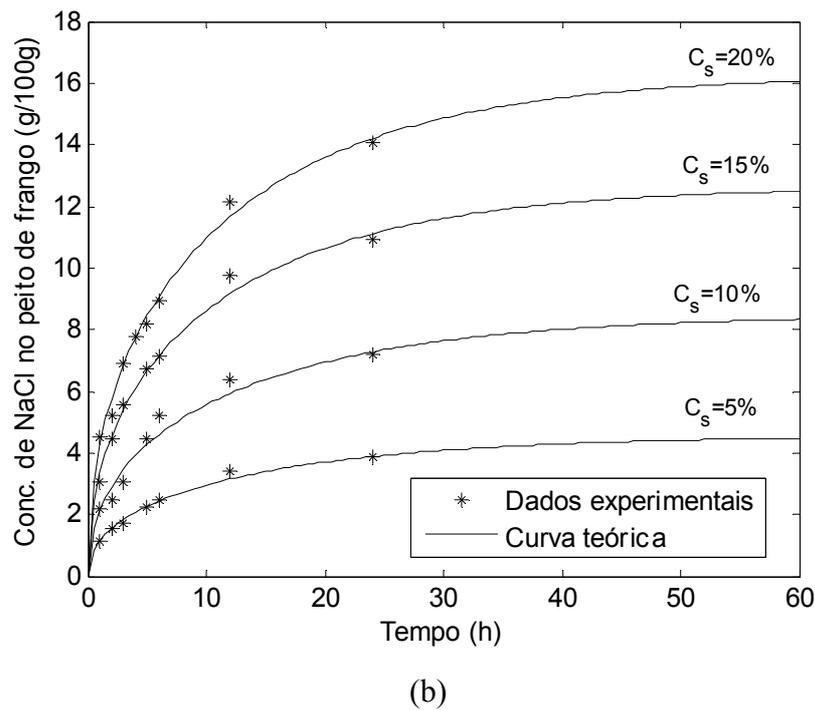
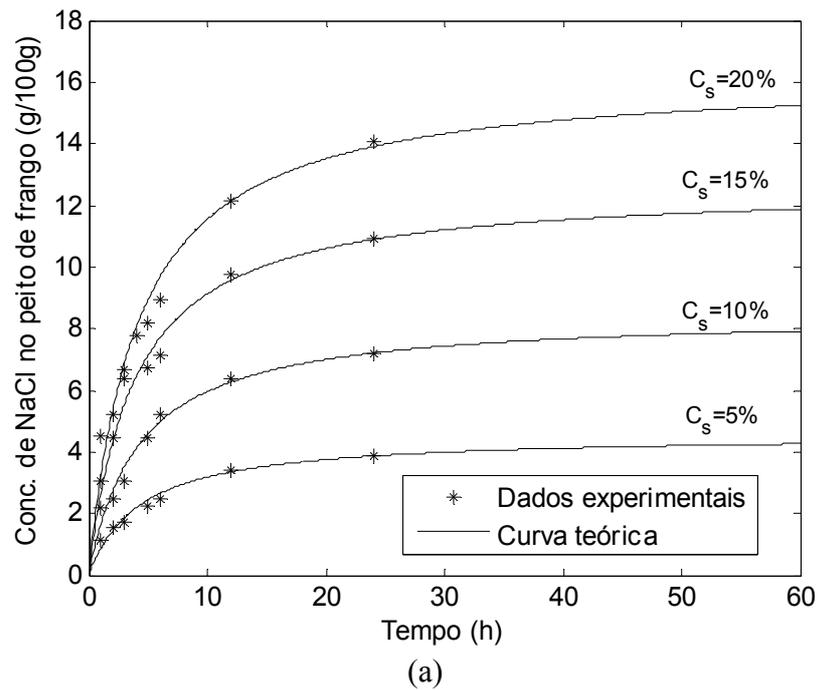


Figura 3.10 - Ajuste da cinética da concentração de NaCl no peito de frango para tratamento osmótico a 5°C com C_s de 5%, 10%, 15% e 20% de NaCl (a) Modelo proposto por Azuara et al. (1992) (Equação 2.7), (b) Solução analítica do modelo difusivo (Equação 1.5).

3.3. IMPREGNAÇÃO A VÁCUO

3.3.1. Avaliação da ação combinada do HDM-DRP em cortes de peito de frango

Nas Figuras 3.11, 3.12 e 3.13 são apresentadas as comparações entre o ganho de massa total (WI), ganho de água (WG) e ganho de sal (StG), obtidos com o processo de impregnação a pressão atmosférica (IPA) e com o processo de impregnação a vácuo (IV), para diferentes concentrações de salmoura (C_s). Os dois processos tiveram 15 minutos de duração e a pressão aplicada durante a IV na etapa de vácuo foi de 10mmHg.

Os valores do ganho de massa (WI) total nos processos de IV e IPA foram significativamente diferentes ($p < 0,05$) para todas as C_s analisadas (Figura 3.11). Essas diferenças são devido à ação do mecanismo hidrodinâmico, resultante dos gradientes macroscópicos de pressão. Esses gradientes ocorrem devido à aplicação de vácuo e posterior restabelecimento da pressão atmosférica, o que leva ao preenchimento dos espaços intercelulares do tecido muscular (poros) pela salmoura.

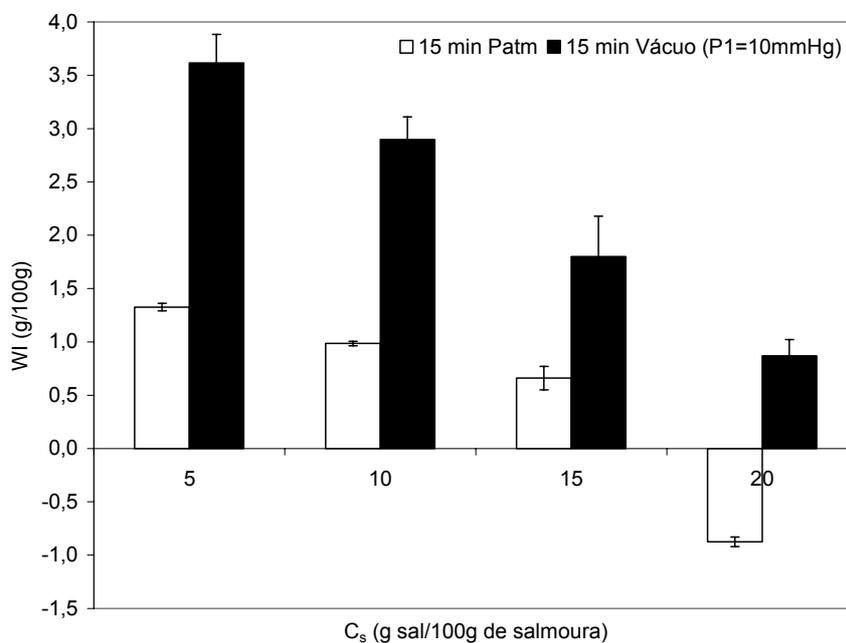


Figura 3.11 – Comparação dos ganhos de massa total (WI) pelos cortes de peito de frango submetidos aos processos de IPA e IV, para soluções com diferentes concentrações de NaCl (C_s).

Para o processo de IPA com C_s de 20% de NaCl, observou-se perda de massa pelas amostras ($WI < 0$). Isso foi resultado da perda de água através do mecanismo osmótico e da solubilização de proteínas miofibrilares, que prevaleceram em relação aos ganhos de sal por difusão e de solução salina (água e sal) por capilaridade. Ao final do processo de IV, os poros da carne são preenchidos pela salmoura devido à ação do HDM-DRP, superando as perdas de água e de proteínas solúveis.

Para as demais C_s , os incrementos dos valores de WI para IV foram sempre superiores em relação ao processo de IPA. Especificamente, os valores de WI obtidos para C_s a 5%, 10% e 15% de NaCl foram cerca de 2,8 vezes maiores para o processo de IV.

A fração volumétrica da amostra impregnada por gradientes macroscópicos de pressão e pela ação da capilaridade não pôde ser predita pelo modelo do HDM-DRP, pois o mesmo só pode ser aplicado para soluções isotônicas, o que limita sua aplicação prática. Ainda, como a porosidade do tecido é modificada pela presença de sal na carne, trata-se de um processo de grande complexidade e com uma dinâmica que só pôde ser avaliada através de medidas globais, como os parâmetros WG, StG e WI relativos às contribuições do HDM-DRP e dos mecanismos osmóticos e difusionais.

A comparação dos valores do WG está apresentada na Figura 3.12. Observa-se que a IV aumentou significativamente ($p < 0,05$) o WG pelas amostras imersas em solução com 5 e 10% de NaCl. Mesmo para C_s de 15% de NaCl, as amostras submetidas à IV apresentaram um $WG > 0$, superando a perda de água por osmose, observada no processo de IPA. Para C_s de 20%, a perda de água foi significativamente menor para a IV ($p < 0,05$), devido à compensação de parte das perdas por osmose pelo mecanismo hidrodinâmico (HDM). De modo geral, as maiores quantidades de água nas amostras tratadas pela IV são resultado do preenchimento dos poros pela solução devido aos gradientes de pressão.

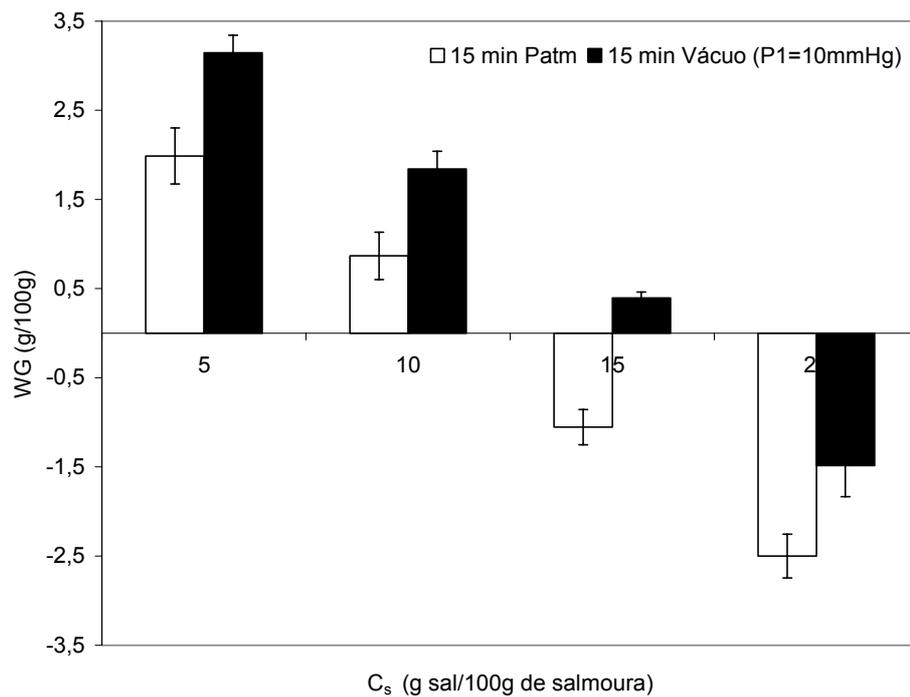


Figura 3.12 - Comparação dos ganhos de água (WG) pelos cortes de peito de frango submetidos aos processos de IPA e IV, para soluções com diferentes concentrações de NaCl (C_s).

Na Figura 3.13 são apresentados os dados do ganho de sal (StG) obtidos nos processos de salga inteiramente a pressão atmosférica (IPA) e com aplicação de vácuo (IV). Através da análise de variância (ANOVA) do StG entre os processos de IPA e IV, foram observadas diferenças significativas apenas para os tratamentos com C_s de 15 e 20%. Para estes tratamentos, o ganho de sal obtido no processo de IV foi em média $27\% \pm 1\%$ maior que o ganho de sal no processo de IPA. Para os tratamentos com C_s de 5 e 10%, não foi observada diferença significativa ($p > 0,05$) no StG entre os processos. Provavelmente, para soluções salinas mais diluídas, as diferenças estatísticas estão mais próximas dos erros nas determinações experimentais.

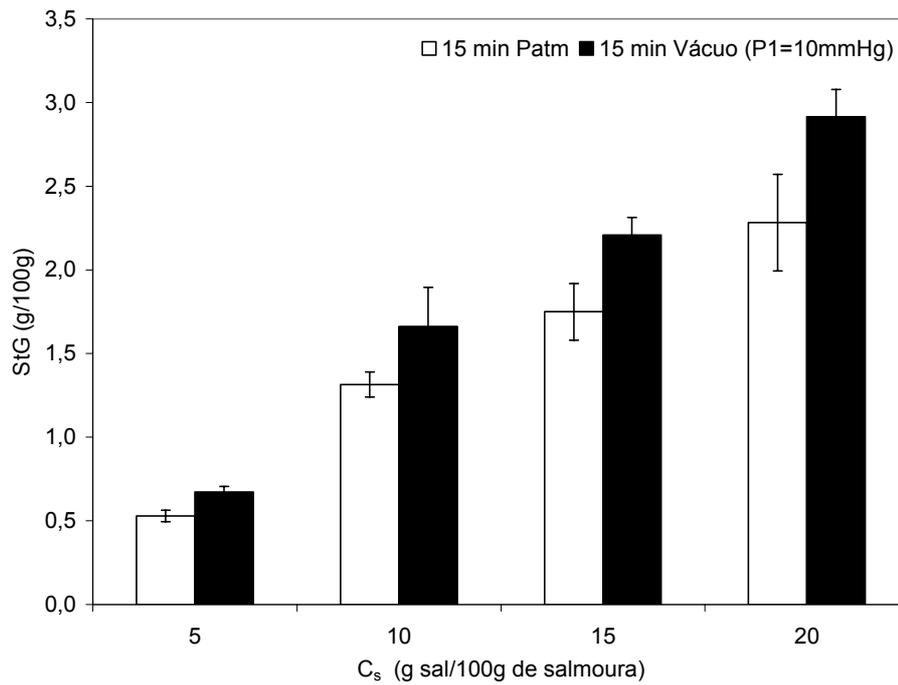


Figura 3.13 - Comparação dos ganhos de sal (StG) pelos cortes de peito de frango submetidos aos processos de IPA e IV, para soluções com diferentes concentrações de NaCl (C_s).

Os resultados apresentados nas Figuras 3.11, 3.12 e 3.13 comprovam a forte ação do HDM-DRP em cortes de peito de frango, mesmo sendo este um produto com baixa porosidade.

3.3.2. Efeito da aplicação de vácuo na transferência de massa

Nas Figuras 3.14, 3.15 e 3.17 são apresentadas as cinéticas do WG, StG e WI para os cortes de peito de frango submetidos a um processo de salga inteiramente a pressão atmosférica-IPA ($p=760\text{mmHg}$ durante 6h) e outro processo com aplicação de vácuo-IV ($p_1=10\text{mmHg}$ para os primeiros 15 minutos e $p_2=760\text{mmHg}$ para as 5,75h subseqüentes). Todos os valores apresentados representam valores médios obtidos a partir dos resultados de três repetições.

Na Figura 3.14 pode-se observar a diferença significativa ($p < 0,05$) no WG das amostras submetidas a IV em relação ao obtido através da IPA, durante todo o intervalo de tempo analisado. Em 6 horas de imersão, as amostras submetidas ao processo com aplicação de vácuo (IV) apresentaram um WG de 6,6g água/100g amostra inicial, enquanto que a pressão atmosférica (IPA) o WG foi de 3,7g água/ 100g amostra inicial (o WG para a IV foi 78% maior do que o WG para a IPA).

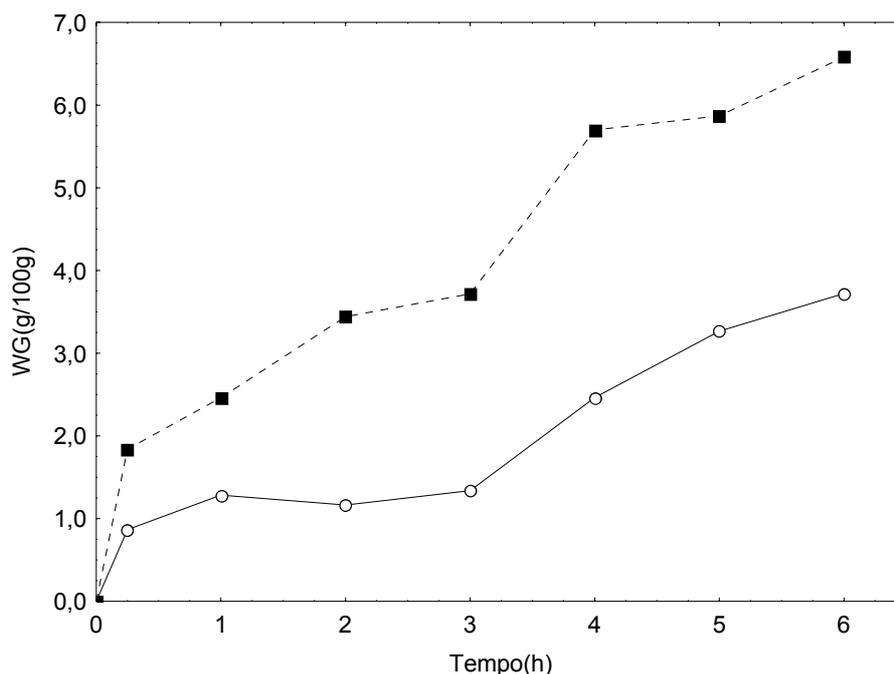


Figura 3.14 - Efeito da aplicação de vácuo no WG pelos cortes de peito de frango imersos em solução com 10% de NaCl a 5°C. (○) IPA ($p=760\text{mmHg}$; $t=6\text{h}$) (■) IV ($p_1=10\text{mmHg}$; $t_1=15\text{min}$; $p_2=760\text{mmHg}$; $t_2=5,75\text{h}$).

Para o ganho de sal (StG), apresentado na Figura 3.15, só foi possível observar diferença significativa ($p < 0,05$) entre os dois processos (IPA e IV) a partir da 4ª hora de imersão. Em 6 horas de imersão, o valor do StG para o processo de IPA foi de 5,2g sal/100g de amostra inicial, enquanto que para a IV esse valor foi de 6,5 g sal/100g de amostra inicial, indicando um aumento significativo ($p < 0,05$) de 25%.

Esse aumento no StG pelas amostras devido à aplicação de vácuo também foi observado por Deumier et al. (2003a) no processo de salga de cortes de peito de peru, por Barat et al. (2003) na salga de bacalhau e por Pezantes (2006) no processo de desidratação osmótica de filés de peixe. Na impregnação a vácuo, o preenchimento dos poros com a solução externa promove o aumento da área de contato entre a salmoura e o tecido muscular (interior da amostra), como esquematizado na Figura 3.16, que sugere que a área disponível para transferência de massa no processo de IV é muito maior que no processo de IPA. No processo de salga inteiramente a pressão atmosférica (IPA), a área disponível para transferência é basicamente a superfície do corte de carne, enquanto no processo de impregnação a vácuo (IV) essa área é aumentada com a impregnação dos poros. Assim, o mecanismo difusivo atua no sentido de homogeneizar as concentrações de sal na amostra, através de caminhos difusivos mais curtos

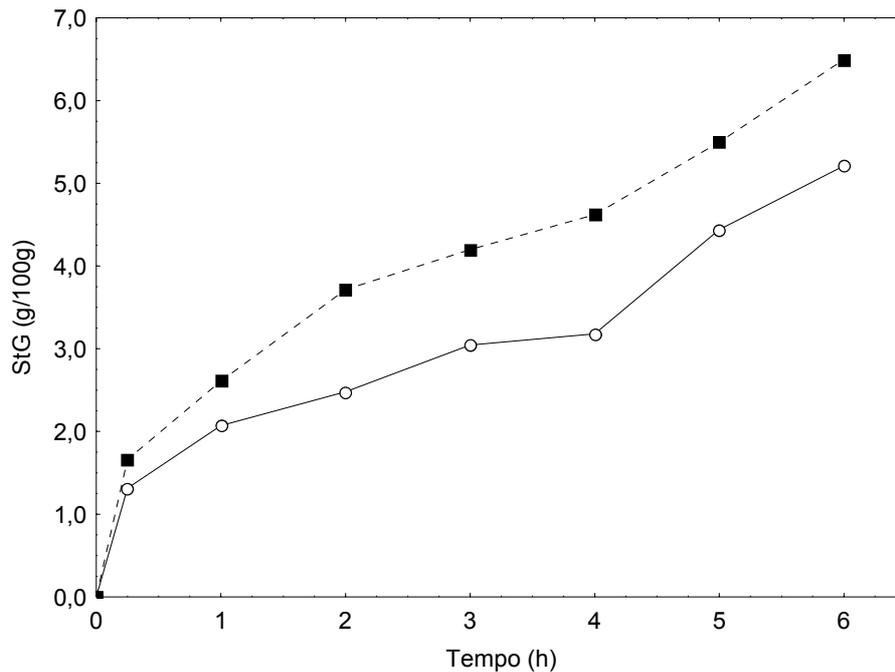


Figura 3.15 - Efeito da aplicação de vácuo no StG pelos cortes de peito de frango imersos em solução com 10% de NaCl a 5°C. (○) IPA ($p=760\text{mmHg}$; $t=6\text{h}$) (■) IV ($p_1=10\text{mmHg}$; $t_1=15\text{min}$; $p_2=760\text{mmHg}$; $t_2=5,75\text{h}$).

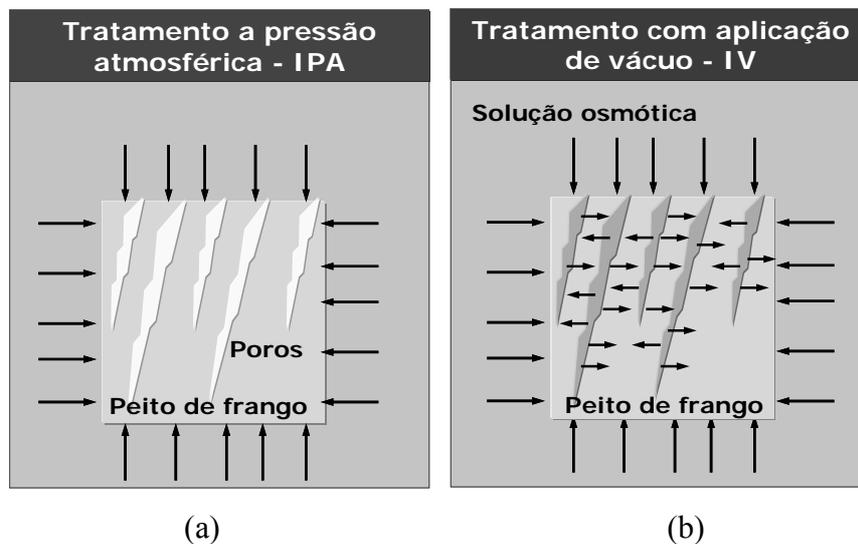


Figura 3.16 - Ilustração da área disponível para transferência de massa no processo de salga de cortes de peito de frango por imersão (a) a pressão atmosférica (IPA) e (b) com aplicação de vácuo (IV).

Na Figura 3.17 pode-se observar a influência do HDM-DRP na transferência de massa total (água + sal) entre a solução salina e o produto. Após 6 horas de imersão o valor do WI para IV foi 57% maior que o aumento de massa obtido com o processo de IPA.

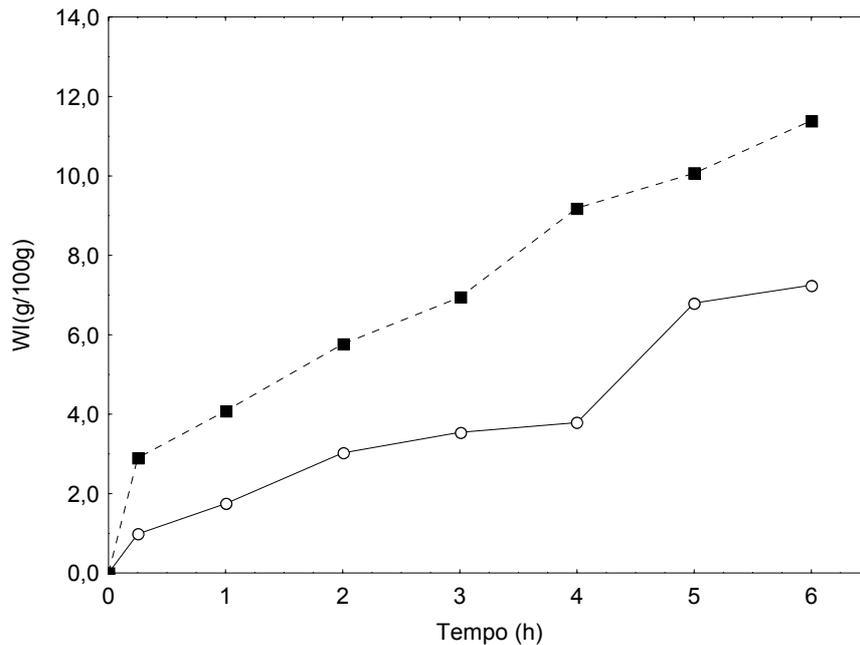


Figura 3.17 - Efeito da aplicação de vácuo no WI pelos cortes de peito de frango imersos em solução com 10% de NaCl a 5°C. (○) IPA ($p=760\text{mmHg}$; $t=6\text{h}$) (■) IV ($p_1=10\text{mmHg}$; $t_1=15\text{min}$; $p_2=760\text{mmHg}$; $t_2=5,75\text{h}$).

Foi mostrado, através das Figuras 3.14, 3.15, 3.16 e 3.17, que a utilização de um período inicial de vácuo possibilitou o incremento da impregnação de solução salina durante o tratamento osmótico de peito de frango. Esse aumento foi devido à contribuição sinérgica do HDM-DRP com os mecanismos osmóticos e difusivos envolvidos no processo. O preenchimento do espaço intercelular pela solução externa provoca o aumento da área disponível para transferência de massa (FITO et al., 2001). O preenchimento dos espaços intercelulares acelera a formação do complexo sal-proteína, devido à maior área de contato. Por sua vez, a formação desse complexo contribui para aumento da porosidade do tecido muscular (BARAT et al., 2003) e conseqüentemente para uma maior entrada de solução por capilaridade.

3.3.3. Influência da intensidade do vácuo (p_1) no processo de IV

Nas Figuras 3.18, 3.19 e 3.20 são apresentados, respectivamente, os valores médios dos parâmetros WG, StG e WI para impregnação realizada a pressão atmosférica (IPA, a $p=760\text{mmHg}$, $t=4\text{h}$) e para os tratamentos com aplicação de vácuo sob diferentes condições de pressão (IV, a $p_1=10, 50$ ou 200 mmHg para os primeiros 15 minutos e $p_2=760\text{mmHg}$ para as 3,75h subseqüentes). Todos os tratamentos foram realizados a 5°C com as amostras imersas em salmoura com 10% em massa de NaCl.

Na Figura 3.18 observa-se que no início da etapa a pressão atmosférica (em 15 minutos), o aumento da intensidade do vácuo promoveu um aumento no WG, uma vez que o gradiente de pressão é maior, o que promove um maior fluxo de solução para dentro dos poros (CHIRALT et al., 2001b e PAES, 2005). Para o processo com aplicação de vácuo de 200mmHg (15 minutos iniciais), logo após o restabelecimento da pressão atmosférica (após 15 minutos), o WG foi praticamente o mesmo que o obtido através da IPA. No entanto, a troca do líquido nativo presente no interior dos poros pela salmoura (devido à ação do HDM-DRP) promoveu um aumento na taxa de transferência de água durante o processo, em virtude de uma maior área de contato para transferência de massa.

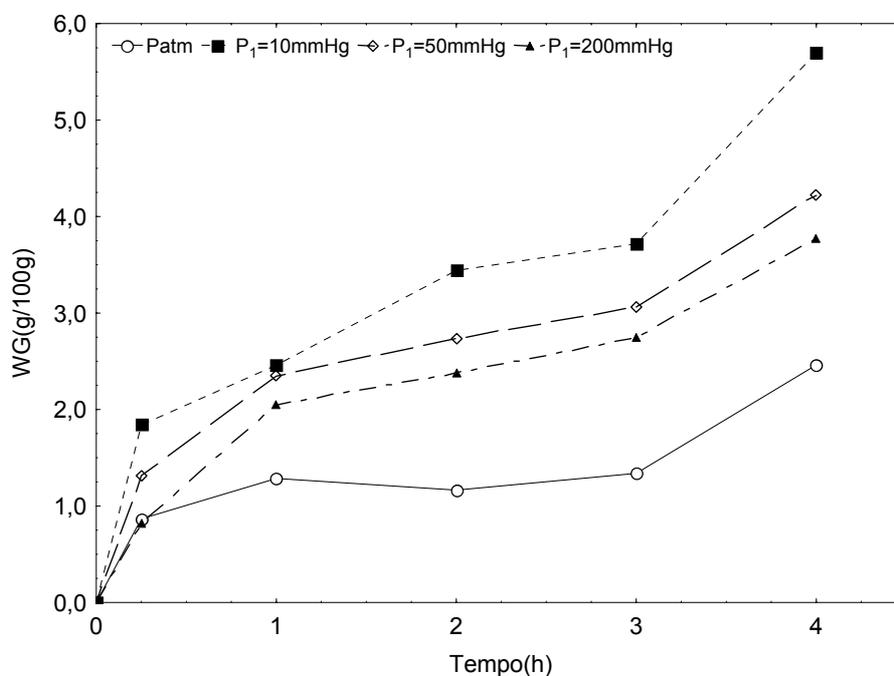


Figura 3.18 - Efeito da intensidade do vácuo no WG pelos cortes de peito de frango imersos em salmoura com 10% de NaCl a 5°C . (○) IPA (■) IV a $p_1=10\text{mmHg}$ (◇) IV a $p_1=50\text{mmHg}$ (▲) IV a $p_1=200\text{mmHg}$.

Após 4 horas de imersão (primeiros 15 minutos sob vácuo e o restante a pressão atmosférica), os valores do WG observados na Figura 3.18 foram de 5,7, 4,2 e 3,4g água/100g amostra inicial, para os tratamentos com pressões de vácuo de 10, 50 e 200mmHg, respectivamente. Para o processo de IPA o valor do WG após 4 horas foi de 2,5g água/100g amostra inicial. Todos os tratamentos apresentaram uma diferença significativa nos valores do WG ao final do processo ($p < 0,05$).

No entanto, na Figura 3.19 pode-se observar que, para os processos de IV analisados (p_1 de 10, 50 e 200mmHg), a intensidade do vácuo aplicado não provocou diferenças significativas no StG pelas amostras ao final do processo. Contudo, a utilização de um período inicial de vácuo (10 a 200mmHg) provocou uma diferença significativa ($p < 0,05$) no StG quando comparado ao processo de IPA.

Deumier et al. (2003a), analisando o processo de salga por imersão de cortes de peito de peru em soluções saturadas de NaCl, observaram que amostras submetidas ao tratamento com pulso de vácuo de 112,5mmHg (15kPa) apresentaram ganhos de sal, significativamente maiores do que os ganhos obtidos pelas amostras submetidas ao processo sob pressão atmosférica. Para os processos a pressão atmosférica e com aplicação de vácuo de 300mmHg (40kPa) e 525mmHg (70kPa) as amostras avaliadas por Deumier e colaboradores não apresentaram diferenças significativas nos ganhos de sal. Esses resultados corroboram os resultados obtidos no presente trabalho, onde os processos com aplicação de vácuo na faixa de 10 a 200mmHg provocaram um aumento nos ganhos de sal em relação ao processo inteiramente a pressão atmosférica.

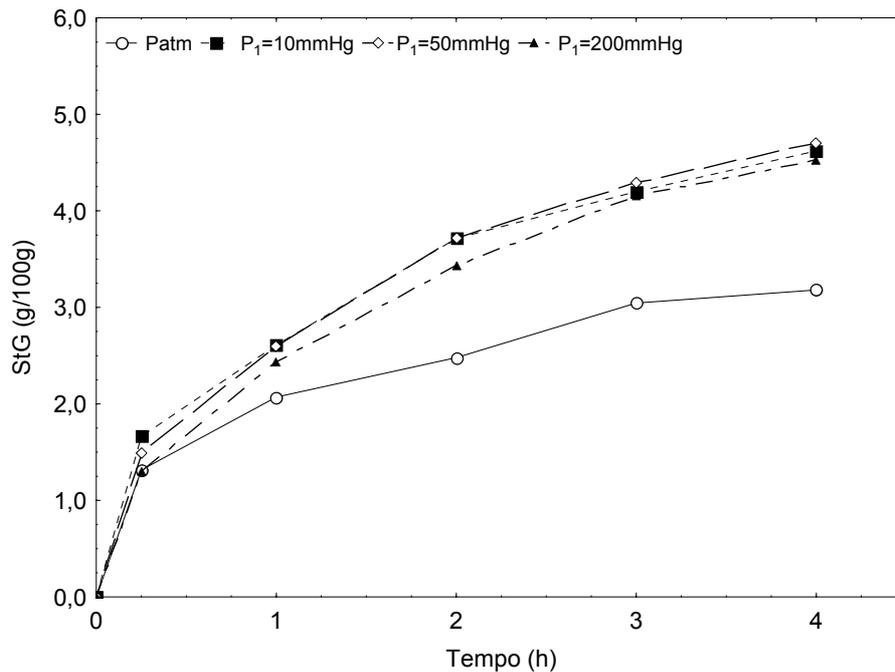


Figura 3.19 - Efeito da intensidade do vácuo no StG pelos cortes de peito de frango imersos em salmoura com 10% de NaCl a 5°C. (○) IPA (■) IV a $p_1=10\text{mmHg}$ (◇) IV a $p_1=50\text{mmHg}$ (▲) IV a $p_1=200\text{mmHg}$.

Na Figura 3.20 observa-se a cinética de transferência de massa total (água, sal e sólidos solúveis) durante a IV com diferentes intensidades de vácuo e durante a IPA. Nota-se que a IV aumentou a impregnação de massa para a faixa de pressões analisada (10, 50 e 200mmHg) em comparação à IPA. Ao final de 4 horas de imersão, a IV com pressão de 10mmHg foi a que apresentou um maior valor de WI, representado um incremento na massa total de 9,2g/100g de amostra inicial. Os processos de IV com pressões de 50 e 200mmHg apresentaram um aumento na massa total (WI) de 6,8g/100g de amostra inicial e 6,2g/100g de amostra inicial, respectivamente, não apresentando diferenças significativas ($p > 0,05$) entre si. Para o processo de IPA o valor de WI ao final do experimento foi de 3,8g/100g amostra inicial.

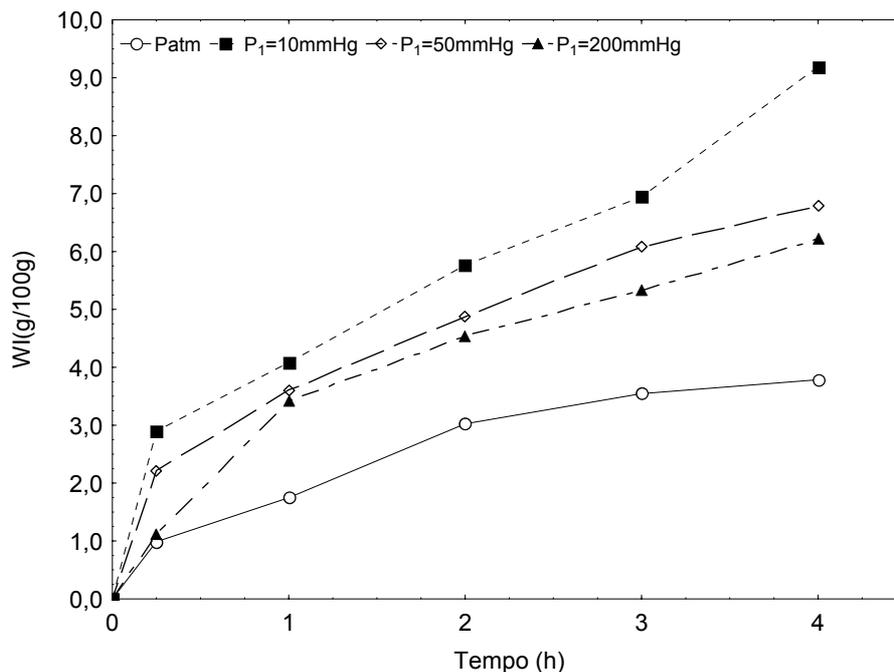


Figura 3.20 - Efeito da intensidade do vácuo no WI pelos cortes de peito de frango imersos em salmoura com 10% de NaCl a 5°C. (○) IPA (■) IV a $p_1=10\text{mmHg}$ (◇) IV a $p_1=50\text{mmHg}$ (▲) IV a $p_1=200\text{mmHg}$.

Os resultados apresentados nesta seção (3.3.3) mostraram que a aplicação de vácuo de 200mmHg proporcionou um aumento no ganho de água (WG), no ganho de sal (StG) e no incremento de massa total (WI) em relação ao processo de IPA, para 4 horas de imersão, de 36%, 42% e 64%, respectivamente. Portanto, a utilização de um período inicial de vácuo (suficiente para promover a desaeração das amostras) a uma pressão de 200mmHg, uma pressão relativamente fácil de ser obtida em escala industrial, pode ser utilizada como uma alternativa para redução do tempo de salga. Por outro lado, com relação à desidratação osmótica do produto, o uso do processo de IV deve ser analisado com cuidado, pois a IPA parece ser mais eficaz que a IV conforme mostrado na Figura 3.12 e também relatado por Deumier et al (2003a). Uma ampla avaliação, considerando os objetivos de processamento e as características físico-químicas, de textura e sensoriais do produto final deve ser realizada, para indicar as vantagens e desvantagens da utilização da IPA ou da IV.

3.4. ESTUDO DA CINÉTICA DE IMPREGNAÇÃO A VÁCUO

No estudo da cinética de IV foi registrada a força resultante sobre sistema formado pelo recipiente perfurado e a amostra, dada pela diferença entre o peso e a força de empuxo associado ao mesmo, utilizando-se uma célula de carga como descrito na seção 2.5. No instante inicial ($t=0$) dos experimentos, as variações de massa e volume das amostras eram nulas ($F_R=0$). Na Figura 3.21 são apresentadas as curvas da cinética de impregnação (três experimentos) e a curva de pressão do sistema.

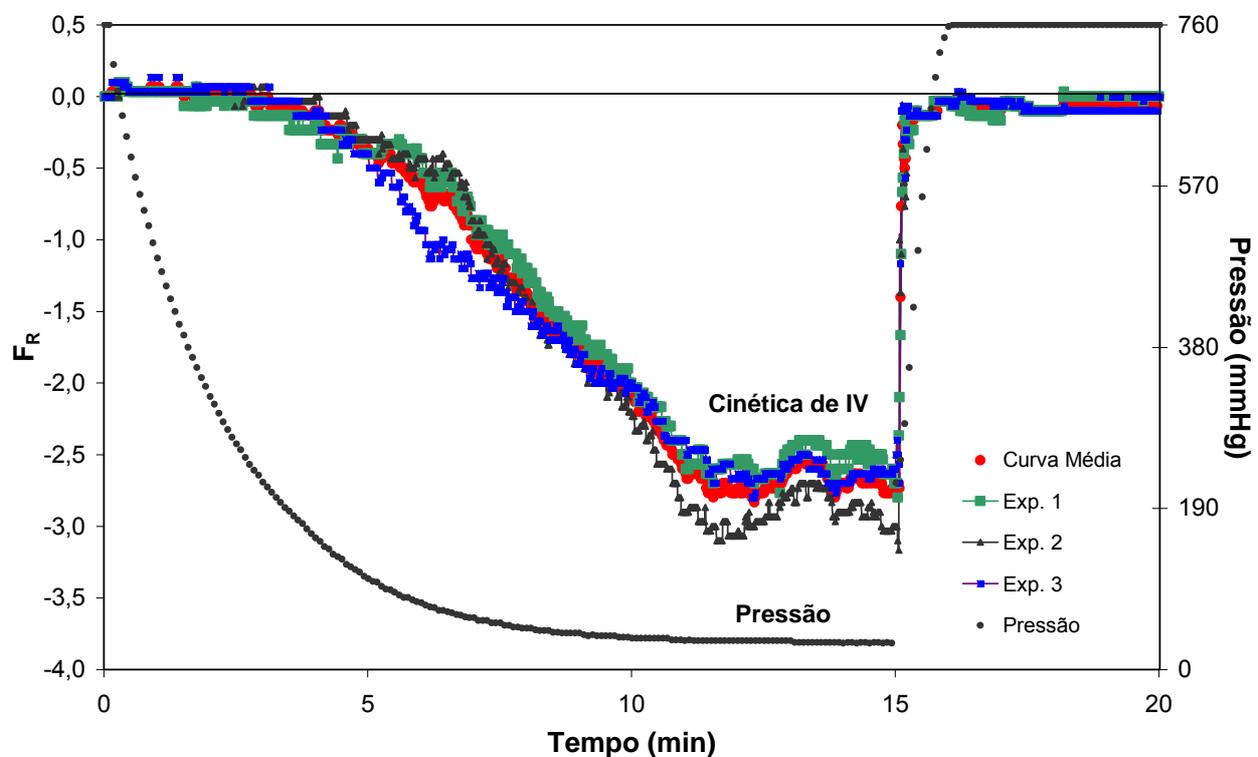


Figura 3.21 - Curvas experimentais da cinética de IV de cortes de peito de frango imersos em salmoura (10% de NaCl em massa) e pressão obtida na câmara de vácuo.

Através da análise das curvas de cinética de IV pôde-se observar os diferentes fenômenos que ocorrem durante o processo. Nos primeiros 15 minutos (período sob vácuo) ocorreu um aumento da força de empuxo exercida pelo sistema recipiente perfurado-amostra, devido à expansão da amostra e saída da solução nativa presente nos poros, que é carregada pelo gás que sai. Entre 12 e 15 min, a força resultante foi praticamente constante, o que indica que o equilíbrio do primeiro passo da IV foi atingido nesse período, para a curva de pressão indicada e para a geometria da amostra utilizada.

Depois de restabelecida a pressão atmosférica, a força resultante foi idêntica à inicial, embora a amostra tenha passado por modificações de massa, teor de umidade e concentração de sal, como demonstrado na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Parâmetros relativos ao aumento de peso (WI), ganho de água (WG) e ganho de sal (StG) após os 20 min do processo de IV.

Parâmetro	
WI (g/100g)	$2,37 \pm 0,23$
WG (g/100g)	$0,76 \pm 0,31$
StG (g/100g)	$1,45 \pm 0,15$

O incremento de sal sugere que houve troca da solução nativa presente nos poros pela solução salina. Desta forma, o preenchimento dos poros da amostra pela salmoura compensou o aumento de volume da mesma no final do processo. Este fenômeno indica a ocorrência de deformação da amostra e substituição do líquido nativo pela solução externa.

RESUMO DOS RESULTADOS

A partir da discussão apresentada no Capítulo 3 podem ser destacados os principais resultados:

- Foi possível verificar o efeito da C_s no sentido do fluxo de água resultante, sendo que para as C_s com até 10% de NaCl pôde-se observar o ganho de água pelas amostras (WG positivo) e para o processo com C_s de 15% e 20% de NaCl ocorreu a perda de água para a solução (WG negativo);
- Uma característica a ser destacada é a linearidade entre os parâmetros ganho de água (WG) e ganho de sal (StG) e a concentração de NaCl na salmoura, permitindo determinar matematicamente, com simplicidade, a concentração da salmoura a ser utilizada em função da composição desejada no produto final;
- A partir do comportamento linear observado para o WG em função da concentração de NaCl na salmoura (C_s), foi possível estimar a C_s que delimita os processos de hidratação e desidratação osmótica de cortes de peito de frango e que essa concentração varia moderadamente com o tempo de processo. Acredita-se que isso ocorra em função do aumento da concentração de sal nas amostras com o tempo de imersão;

- Através do modelo proposto por Azuara et al. (1992) foi possível estimar satisfatoriamente a concentração de sal nos cortes de peito de frango no equilíbrio, para que esta fosse utilizada na simulação do StG pelas amostras;
- As curvas geradas pelo modelo difusivo e pelo modelo proposto por Azuara et al. (1992) apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais, demonstrando serem úteis para a predição do ganho de sal em cortes de peito de frango. A difusividade aparente do sal em peito de frango determinada a partir do modelo difusivo variou entre $2,5 \cdot 10^{-10}$ e $2,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para os tratamentos realizados sob pressão atmosférica;
- A utilização de um período inicial de vácuo possibilitou o incremento da impregnação de água e sal no tratamento osmótico de peito de frango, devido à contribuição sinérgica do HDM-DRP aos mecanismos osmóticos e difusivos envolvidos no processo. Sendo assim, uma alternativa para redução do tempo de salga;
- A intensidade de vácuo (10 a 200 mmHg) não influenciou significativamente o StG pelas amostras para a concentração de salmoura de 10% de NaCl, porém influenciou o WG, sendo o maior ganho de água observado para pressões menores;
- O equipamento para o estudo da cinética de impregnação a vácuo, desenvolvido no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos - PROFI, permitiu determinar o tempo de vácuo necessário para a desaeração dos cortes de peito de frango, ou seja, o tempo necessário para se atingir o equilíbrio no primeiro passo da IV.

CONCLUSÕES

No presente trabalho estudou-se as trocas de massa durante o tratamento osmótico de cortes de peito de frango imersos em solução salina a pressão atmosférica e a vácuo. A partir dos resultados discutidos podem ser destacadas as seguintes conclusões:

- É possível construir um diagrama operacional útil para se prever os ganhos de sal e água pelas amostras submetidas ao tratamento com salmoura, a dadas temperatura e concentração, por um dado tempo de processo;
- Os resultados de ganho e perda de água e ganho de sal pelos cortes de peito de frango indicam que as modelagens matemáticas usando a lei de Fick não representam fisicamente o problema. Os fluxos de água que ocorrem no mesmo sentido e em sentido oposto ao fluxo de sal devem ser integrados à equação de transferência, para se obter um modelo matemático fenomenologicamente consistente. Os resultados obtidos neste trabalho serão úteis para a proposição de um novo modelo matemático, onde também se deve considerar a variação de volume das amostras;
- A aplicação de vácuo pode ser usada para diminuir o tempo de salga e, caso desejado, aumentar os ganhos de água e de sal pelos cortes de carne;

- O uso do dispositivo de determinação da cinética de IV é muito útil para se determinar os tempos de aplicação de vácuo e da pressão atmosférica, os quais são função do tipo de carne e da geometria dos cortes;
- A determinação das propriedades de deformação-relaxação dos cortes de carne durante a aplicação de vácuo e da pressão atmosférica podem ser úteis, sendo um desafio para trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

- ABEF - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES E EXPORTADORES DE FRANGO. Disponível em: <www.abef.com.br >. Acesso em: abril de 2006.
- ANDRÉS, A. M. **Impregnación a vacío en alimentos porosos. Aplicación al salado de quesos.** 1995. 195f. Tese de doutorado – Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 1995.
- ANIMAL SCIENCE COMPUTER LABS. Disponível em: <http://www.anslab.iastate.edu> Acesso em: março de 2006.
- 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. et al. Cod salting manufacturing analysis. **Food Research International**, v. 36, p. 447-453, 2003.
- 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.
- 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.
- BARBOSA-CANOVAS, G. B.; VEGA-MERCADO, H. **Deshidratación de Alimentos.** 1ª ed. Zaragoza: Editorial ACRIBIA S. A. 2000. 297p.
- BARRERA, C.; BETORET, N.; FITO, P. Ca²⁺ and Fe²⁺ influence on the osmotic dehydration kinetics of apple slices (var. Granny Smith). **Journal of Food Engineering**, v. 65, n. 1, p. 9-14, 2004.
- BELTON, P. S. et al. Cl-35 Nuclear Magnetic Resonance studies of the interaction of chloride ions with meat in presence of tripolyphosphate. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 41, n.3, p. 267-275. 1987
- BETORET, N. et al. Development of probiotic-enriched dried fruits by vacuum impregnation. **Journal of Food Engineering**, v. 56, p. 273-277, 2003.
- BIRD, R. B; STEWART, W. E; LIGHTFOOT, E. N. **Transport phenomena.** New York: John Wiley, 1960. 780p.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Abastecimento. **Métodos Analíticos Físico-Químicos, para Controle de Produtos Cárneos e seus Ingredientes - Sal e Salmoura**. Instrução Normativa nº 20, 21 de julho de 1999. Brasília, 1999. Disponível em: <www.agricultura.gov.br>. Acesso em: janeiro de 2005.

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.

COLLIGNAN, A. et al. Osmotic treatment of fish and meat products. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 153-162, 2001.

CORZO, O; BRACHO, N. Equilibrium water and salt contents of sardine sheets during osmotic dehydration. **LWT-Food and Science Technology**, v.39, p.357-363, 2006.

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

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. 2ª ed. rev. Campinas: Ed. da UNICAMP, 2002. 729p.

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.

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 and osmotic dehydration in matrix engineering: Application in functional fresh food development. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 175-183, 2001b.

FITO, P. et al. Vacuum impregnation for development of new dehydrated products. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 297-302, 2001a.

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; CHIRALT, A. **An approach to the modelling of solid food-liquid operations: Application to osmotic dehydration**. In Food Engineering 2000. New York: Chapman & Hall, 2000. p. 231-257, 1997.

- FITO, P; CHIRALT, A. Vacuum impregnation of plant tissues. In: **Minimally processed fruits and vegetables**. Maryland: Aspen publication, 2000. Cap. 11, p. 189-204.
- FOUCAT, et al., 1995. Effect of brine injection on water dynamics in postmortem muscle: Study of T2 and diffusion coefficients by MR microscopy. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 13, n.2, p. 259-267, 1995.
- 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.
- GRAS, D. M. L. et al. The response of some vegetables to vacuum impregnation. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v.3, p. 263-269, 2002.
- GUAMIS, B. et al. Ripening control of Manchego type cheese salted by brine vacuum impregnation. **International Dairy Journal**. v. 7, p. 185-192, 1997.
- HOFMEISTER, L. C. **Estudo da impregnação a vácuo em alimentos porosos**. 2003. 75 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - 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. **LWT-Food and Science Technology**, v. 38, n. 4, p. 379-386, 2005.
- HONIKEL, K. O. et al. Sarcomere shortening of *prerigor* muscles and its influence on drip loss. **Meat Science**, v. 16, p. 267-282, 1986.
- KAYMAK-ERTEKIN, F.; SULTANOGLU, M. Modelling of mass transfer during osmotic dehydration of apples. **Journal of Food Engineering**, v. 46, p. 243-250, 2000.
- LAWRIE, R. A. **Ciência da carne**. 6ª.ed. Porto Alegre: Artmed, 2005. 384p.
- LAWRIE, R. A. **Meat science**. 4ª.ed. New York: Pergamon, 1985. 267p.
- LE MESTE, M.; LORIENT, D; SIMATOS, D. **L'eau dans aliments**. Paris: Editions TEC & DOC, 2002. 674p.
- LE MOS, A. L. S. C.; NUNES, D. R. M.; VIANA, A. G. Optimization of the still-marinating process of chicken parts. **Meat Science**, v. 52, p. 227-234, 1999.
- MACDONALD, K.; SUN, D. The formation of pores and their effects in a cooked product on the efficiency of vacuum cooling. **Journal of Food Engineering**, v. 47, p. 175-183, 2001.

- 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. Changes in thermal properties of apple due to vacuum impregnation. **Journal of Food Engineering**, v. 43, p. 213-218, 2000.
- 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.
- MEDINA, M. L. V. **Desidratação osmótica em soluções ternárias, secagem e transições térmicas de filé de Tilápia (*Oreochromis niloticus*)**. 2003. 211p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- MOREIRA, J. **Causas da ocorrência de carne PSE em frangos de corte e como controlá-las**. IV Seminário Internacional de Aves e Suínos, Florianópolis - SC, 2005.
- MUJAFFAR, S; SANKAT, C. The mathematical modeling of the osmotic dehydration of shark fillets at different brine temperatures. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 40, p.1-12, 2005.
- 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.
- NEGRÃO et al. Aspectos tecnológicos e nutricionais da carne mecanicamente separada de frango. **Revista Nacional da Carne**, ed. 332, outubro de 2004. Disponível em: <<http://www.dipemar.com.br>> Acesso em: janeiro de 2006.
- OFFER, G; COUSIN, T. The mechanism of drip production - formation of 2 compartments of extracellular-space in muscle postmortem. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 58, p.107-116, 1992.
- OFFER, G; TRINICK, J. On the mechanism of water holding in meat - the swelling and shrinking of myofibrils. **Meat Science**, v. 8, p. 245-281, 1983.
- OLIVO, R. et al. Dietary vitamin E inhibits poultry PSE and improves meat functional properties **Journal Food Biochemistry**, v. 25, p.271-283, 2001.
- PAES, S. **Estudo da impregnação a vácuo de maçãs (Var. Gala)**. 2005. 86 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- PARDI, M. C., et al. **Ciência e Higiene da Carne. Tecnologia de sua Obtenção e Transformação**. 1ed. Niterói: EDFF, 1995.

- PATERSON et al. Effects of salt and pyrophosphate on the physical and chemical properties of beef muscle. **Journal of Food Science**, v.53, n.5, p. 1258-1265, 1988.
- PEZANTES, D. V. **Estudo das operações combinadas da desidratação osmótica a vácuo, defumação líquida e secagem em filés de Bonito (*Sarda sarda*)**. 2006. 211p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- RAOULT-WACK, A. L. Advances in osmotic dehydration. **Trends in Food Science and Technology**, v. 5, p. 255–260, 1994.
- REICHARDT, K. **Processos de transferência no sistema solo-planta-atmosfera**. 4^a ed.rev. Campinas, Fundação Cargill, 1985. 466p.
- ROÇA, R.O. **Tecnologia da carne e produtos derivados**. Botucatu: Faculdade de Ciências Agrônomicas, UNESP, 2000. 202p.
- STRINGARI, G. B.; CARCIOFI, B. A. M.; LAURINDO, J. B. An experimental device to determine the kinetics of vacuum impregnation of foods, artigo submetido para publicação no periódico **Journal of Food Engineering**, abril de 2006.
- TELIS, V. R. N. et al. Salting kinetics and salt diffusivities in farmed caiman muscle. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, p. 529-535, 2003.
- UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). Disponível em: < <http://www.usda.gov> > Acesso em janeiro de 2006.
- VOLPATO, G et al. Kinetics of the diffusion of sodium chloride in chicken breast (*Pectoralis major*) during curing. **Journal of Food Engineering**, v.79, p. 779-785, 2007.
- VOLPATO, G. **Otimização do processamento de peito de frango cozido**. 2003. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- XIONG, Y. L. Role of myofibrillar proteins in water-binding in brine-enhanced meats. **Food Research International**, v. 38, p. 281-287, 2005.
- ZUGARRAMURDI, A.; LUPÍN, H. M. A model to explain observed behavior on fish salting. **Journal of Food Science**, v. 45, p. 1305-1311, 1980.

APÊNDICE A

DETERMINAÇÃO DE CLORETOS EM CLORETO DE SÓDIO - MÉTODO DE MÖHR (BRASIL, 1999)

Princípio

Os cloretos são precipitados sob a forma de cloreto de prata, em pH levemente alcalino em presença do cromato de potássio como indicador. O final da titulação é visualizado pela formação de precipitado vermelho tijolo de cromato de prata.

Procedimento

Após a determinação do conteúdo de umidade, as amostras secas foram carbonizadas em bico de Bunsen e posteriormente incineradas em forno mufla a 550°C até obtenção de cinzas claras. Adicionou-se de 2 a 5 gotas de solução de ácido nítrico (1+9) para facilitar a dissolução das cinzas e 10 mL de água destilada quente. Em seguida filtrou-se com papel filtro qualitativo (gramatura 80g/cm²) lavando bem o cadinho e o papel de filtro com água destilada quente. O pH do filtrado foi ajustado entre 6,5 e 10,5 com solução de hidróxido de sódio 0,1 N. A titulação foi realizada com solução de nitrato de prata 0,1 N até coloração vermelho-tijolo, na presença de 1ml de solução de cromato de potássio a 5% como indicador.

Cálculo

$$\% \text{ cloretos em NaCl, por cento p/p} = \frac{V \cdot f \cdot N \cdot 0,0585}{p} \cdot 100$$

onde V é o volume de solução de nitrato de prata 0,1 N gastos na titulação (mL), f é o fator da solução de nitrato de prata 0,1 N, p é a massa da amostra (g), N é a normalidade da solução de nitrato de prata (0,1 N) e 0,0585 é o miliequivalente grama do cloreto de sódio na normalidade trabalhada.

APÊNDICE B

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO (AZUARA ET AL., 1992)

O valor do ganho de sal no equilíbrio (StG^∞) dos cortes de peito de frango, submetidos ao tratamento osmótico a pressão atmosférica com diferentes concentrações de NaCl na salmoura, foi calculado através de uma regressão linear utilizando os dados experimentais dos ganhos de sal obtidos durante um período de tempo, conforme proposto por Azuara et al. (1992) através da equação:

$$\frac{t}{StG^t} = \frac{1}{k(StG^\infty)} + \frac{t}{StG^\infty}$$

onde StG^t é o ganho de sal pela amostra em um determinado tempo t , StG^∞ é o ganho de sal no equilíbrio e k é uma constante. Como a concentração de sal inicial das amostras é igual a zero, o StG^∞ é equivalente à concentração de sal nas amostras no equilíbrio (C_{eq}).

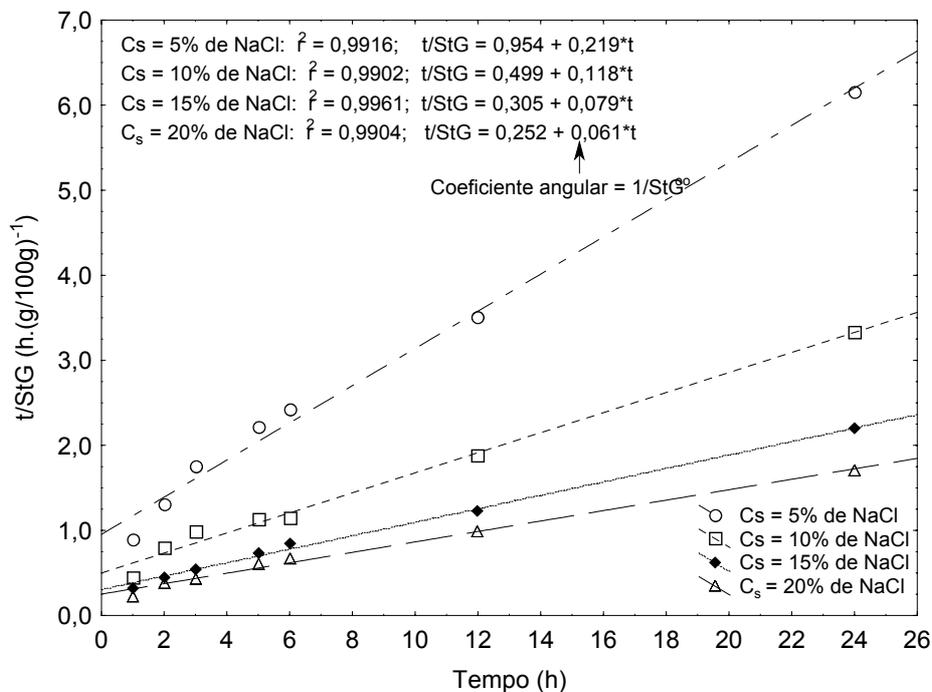


Figura B.1 - Ajuste da Equação 2.8 (Azuara et al., 1992) para determinação do ganho de sal no equilíbrio.