

Avaliação do efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de maracujá (*Passiflora edulis*)

Evaluation of the effect of temperature on the rheological behavior of passion fruit pulp (*Passiflora edulis*)

Flávia Jaqueline Kitcky de Deus¹

Tamara Karam da Silva²

José Raniere Mazile Vidal Berezza³

Ângela Moraes Teixeira⁴

Mauricio Rigo^{5(*)}

Resumo

O conhecimento do comportamento reológico das polpas de frutas é importante por possibilitar a obtenção de parâmetros práticos para a indústria de alimentos. Neste trabalho, foi produzida a polpa de maracujá e estudado o efeito da temperatura no seu comportamento reológico. Os dados experimentais foram obtidos em viscosímetro rotacional de cilindros concêntricos e ajustados pelos modelos de Ostwald-de-Waelle, Herschel-Bulkley e Casson. Os resultados mostraram que a viscosidade aparente da polpa de maracujá diminuiu com o aumento da temperatura até 60 °C, comportando-se como fluido não-newtoniano com característica pseudoplástica. Os três modelos mostraram-se adequados para descrever o comportamento reológico da polpa de maracujá. O efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa foi descrito por uma equação similar à de Arrhenius e discutida em termos de energia de ativação (E_a). Os valores de E_a variaram de 9,82 a 14,89 kJ/g-mol, com o aumento da taxa de deformação.

Palavras-chave: Polpa de fruta, viscosidade aparente, equação de Arrhenius, energia de ativação.

Abstract

The knowledge of the rheological behavior of fruit pulps is important because it allows to obtain practical parameters for the food industry. In this work, passion fruit pulp was produced and the effect of temperature on its rheological behavior was studied. The experimental data were obtained in rotational viscosimeter of concentric cylinders and adjusted by the Ostwald-de-Waelle, Herschel-Bulkley and Casson models. The results showed that the apparent viscosity of the passion fruit pulp decreased with increasing

1 Graduanda em Engenharia de Alimentos; Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO; Endereço: Rua Simeão Varella de Sá, 03, Vila Carli, CEP. 85040-080, Guarapuava, Paraná, Brasil; E-mail: flaviakitcky@hotmail.com

2 Graduanda em Engenharia de Alimentos; Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO; Endereço: Rua Simeão Varella de Sá, 03, Vila Carli, CEP. 85040-080, Guarapuava, Paraná, Brasil; E-mail: tamarakaram@hotmail.com

3 Dr.; Engenheiro de Alimentos; Professor da Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO; Endereço: Rua Simeão Varella de Sá, 03, Vila Carli, CEP. 85040-080, Guarapuava, Paraná, Brasil; E-mail: raniere@unicentro.br

4 Dra.; Engenheira de Alimentos; Professora da Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO; Endereço: Rua Simeão Varella de Sá, 03, Vila Carli, CEP. 85040-080, Guarapuava, Paraná, Brasil; E-mail: amteixeira@yahoo.com.br

5 Engenheiro de Alimentos; Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO; Endereço: Rua Simeão Varella de Sá, 03, Vila Carli, CEP. 85040-080, Guarapuava, Paraná, Brasil; E-mail: mrigor@unicentro.br (*) Autor para correspondências

Recebido para publicação em 13/02/2019 e aceito em 07/08/2019

temperature up to 60 ° C, behaving like non-Newtonian fluid with pseudoplastic characteristic. The three models were adequate to describe the rheological behavior of the passion fruit pulp. The effect of temperature on the rheological behavior of pulp was described by an equation similar to that of Arrhenius and discussed in terms of activation energy (E_a). The E_a values ranged from 9.82 to 14.89 kJ/g-mol, with increasing strain rate.

Keywords: Fruit pulp, apparent viscosity, Arrhenius equation,, activation energy.

Introdução

O maracujá é uma fruta tropical da família das *Passifloraceae*, do gênero *Passiflora*, seu cultivo é tradicional no Brasil e na Colômbia. O maracujazeiro apresenta flores e frutas várias vezes ao ano, sendo de grande importância econômica para o Brasil, que tem produtividade de 4 toneladas por hectares ao ano e é o maior produtor e consumidor de maracujá na forma de fruta “in natura” processada. Outra forma de utilização da planta é a venda das flores e matéria prima para a produção de cosméticos e condimentos (EMBRAPA, 2016).

A polpa de maracujá apresenta ampla aplicação na indústria alimentícia sendo vendida diretamente ou usada como matéria prima para a elaboração de sucos, néctares, geleias, sorvetes, entre outros (EMBRAPA, 2016).

Na indústria de produção de sucos e polpas de frutas há diversas etapas do processamento em que o produto é submetido a trocas térmicas, e torna-se importante conhecer os parâmetros reológicos dos produtos, submetidos a diferentes temperaturas, pois esses dados, compilados na forma de equações, são empregados nos cálculos de projetos para dimensionamento da tubulação e de equipamentos adequados ao processamento para evitar desperdício de energia (HOLDSWORTH, 1971; COSTELL & DURÁN, 1982).

O comportamento reológico de bebidas e polpas de frutas são influenciados pelo tipo de fruta, temperatura e o teor de sólidos (açúcares, pectinas e fibras). Uma vez que os sucos, polpas e néctares de frutas são constituídos de suspensão de partículas sólidas dispersas em meio aquoso, o seu comportamento reológico também será influenciado pela concentração, composição química, tamanho, forma e distribuição das partículas que compõem a fase dispersa (COSTELL & DURÁN, 1982).

A reologia aplicada a alimentos estuda o comportamento estrutural do fluido levando em conta os processos ao qual o alimento será submetido, contribuindo para o dimensionamento de bombas, trocadores de calor e tubulações, a fim de se obter um produto com características sensoriais preservadas (MATHIAS, et al., 2013). A viscosidade pode ser afetada pelo tratamento térmico ao qual o fluido é submetido e concentração de sólidos, sendo útil o conhecimento do comportamento reológico do alimento para controle de qualidade, padronização de processo e projeto de equipamentos (STEFFE, 1996).

Nesse escopo, o objetivo deste trabalho foi investigar o comportamento reológico da polpa de maracujá na faixa de temperatura de 10 a 60 °C.

Material e Métodos

Obtenção e Preparo da matéria prima

Os maracujás (*Passiflora edulis*) foram obtidos em mercados da região de Guarapuava, estado do Paraná, todos de um mesmo lote. Foi feita a seleção dos maracujás utilizando-se como critérios a

aparência e grau de maturação. Os maracujás foram lavados e sanitizados em solução de hipoclorito de sódio (10 mg L⁻¹) durante 10 minutos, em seguida foram enxaguados em água corrente.

As amostras foram cortadas ao meio e a polpa retirada e processada em despolpadeira (Tortugan, Brasil) com tela de 1,6 mm de abertura. A polpa foi envasada em sacos de polietileno e armazenada em freezer a temperatura de -18 °C.

Caracterização físico-química da polpa de maracujá

Foram realizadas as seguintes análises físico-químicas, em triplicata: umidade, acidez total titulável, cinzas por incineração, medidas de pH e sólidos solúveis, conforme métodos descritos nas normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Reometria

As medidas de viscosidade foram realizadas em viscosímetro digital programável Brookfield LVDV-II+ com o sistema de cilindros concêntricos (sistema Coutte) com o Spindle n° 18. A velocidade foi variada para obtenção dos dados de viscosidade aparente (η_{ap}), tensão de cisalhamento (τ) e taxa de deformação ($\dot{\gamma}$). As medidas foram realizadas nas temperaturas de 10, 20,5; 30,2; 40,5; 50,5 e 60 °C, que foram controladas por banho termostático (Haake®).

O tempo de corrida, para cada ensaio foi programado para 6 minutos, sendo que, nos três minutos iniciais, a taxa de deformação variou de maneira crescente até o valor máximo, próximo de 264 s⁻¹. Em seguida, a taxa de deformação variou de maneira decrescente durante três minutos até o valor mínimo próximo de 0 s⁻¹, com o espaço anular entre os cilindros medindo 1,0 mm.

Tanto na corrida ascendente quanto na descendente foram obtidos 20 pontos de taxa de deformação *versus* tensão de cisalhamento, resultando num total de 40 pontos, dos quais foi tomado o valor médio da tensão de cisalhamento para cada taxa de deformação.

As curvas de taxa de deformação *versus* tensão de cisalhamento foram ajustadas pelos modelos de Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência), Herschel-Bulkley e Casson (Tabela 1), por se tratarem dos modelos mais simples empregados para descrever a maioria dos comportamentos não newtonianos pseudoplásticos de sucos, néctares e polpas (STEFFE, 1996). Os modelos reológicos são importantes por representarem matematicamente a relação entre os valores experimentais da tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, para um determinado fluido e, assim, permitir o tratamento analítico do escoamento.

Tabela 1. Equações dos modelos reológicos de Ostwald-de-Waelle, Casson e Herschell-Bulkley.

Modelos	Equações
Ostwald-de-Waelle	$\tau = K(\dot{\gamma})^n$ (1)
Casson	$\tau^{0,5} = K_o + K_c(\dot{\gamma})^{0,5}$ (2)
Herschell-Bulkley	$\tau = \tau_{OH} + K_H \cdot (\dot{\gamma})^n$ (3)

Onde: τ_{OH} = tensão de cisalhamento (Pa);

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s⁻¹);

K = índice de consistência (Pa s^n);

n = índice de comportamento (adimensional);

τ = tensão de cisalhamento inicial de Herschell-Bulkley (Pa);

K_H = índice de consistência de Herschell-Bulkley (Pa s^n);

K_{OC} = Tensão inicial de Casson ($\text{Pa}^{0.5}$);

K_C = Viscosidade plástica de Casson ($\text{Pa s}^{0.5}$);

Os resultados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos reológicos usando-se o software Microsoft Excel, versão 2007. Os dados foram submetidos à análise estatística para avaliar a qualidade dos dados obtidos segundo o parâmetro do X^2 (qui-quadrado), demonstrado na Equação 4. O X^2 expressa a diferença entre os valores previstos pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente.

$$X^2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{(y_{med} - y_{pred})^2}{y_{pred}} \right] \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

y = valor experimental medido ;

y_p = valor predito pelo modelo reológico.

Quanto maior for o valor de X^2 , maior será a discrepância entre as frequências observadas experimentalmente e predita pelo modelo. Portanto, o modelo que melhor se ajusta é aquele com baixos valores de X^2 .

Sendo assim, foi obtida uma equação de ajuste dos dados experimentais de viscosidade aparente em função da taxa de deformação e temperatura, de acordo com o procedimento proposto por Steffe, (STEFFE, 1996).

Efeito da Temperatura

Para avaliar o efeito da temperatura e obter o valor da energia de ativação para a polpa de maracujá, foi traçado o gráfico \ln (viscosidade aparente) versus $1/\text{Temperatura}$ para diferentes taxas de deformação, a fim de se obterem os parâmetros de ajuste para a equação de Arrhenius que possibilita descrever o comportamento da viscosidade em função da temperatura de diversos alimentos líquidos (Equações 5 e 6) (STEFFE, 1996; GRIGELMO_MIGUEL, et al., 1999).

$$\eta = B \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Equação 5})$$

$$\ln(\eta) = \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot T^{-1} + B \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

η = viscosidade aparente (Pa.s);

E_a = energia de ativação (J/mol);

R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ J/mol K}$);

T = temperatura absoluta (K);

B = parâmetro de ajuste.

Resultados e Discussão

Caracterização da polpa integral de maracujá

Na Tabela 2, estão apresentados os teores de umidade, cinzas, acidez total titulável, pH e sólidos solúveis encontrados para a polpa de maracujá. Os parâmetros acidez total, pH e sólidos solúveis encontram-se dentro dos padrões de identidade e qualidade gerais para polpa de frutas (BRASIL, 2000).

Tabela 2. Características físico-químicas da polpa de maracujá.

Parâmetros	Médias
Umidade (%)	90,8 ± 0,1
Cinzas (%)	0,77 ± 0,07
Acidez (g /100 mL)	3,39 ± 0,01
pH	3,16 ± 0,01
Sólidos solúveis (°Brix)	11,0 ± 0,05

Reometria

Os resultados experimentais de tensão de cisalhamento *versus* a taxa de deformação, para cada temperatura estudada, estão representados na Figura 1.

Nenhuma mudança significativa foi observada entre a tendência da curva de subida da taxa de cisalhamento de 0 a 264 s⁻¹ e a tendência de descida dessa curva para taxa de cisalhamento de 264 a 0 s⁻¹, então, foram considerados os valores médios dos parâmetros reológicos para criação do gráfico da taxa de deformação *versus* a tensão de cisalhamento, representado na Figura 1. Não foram observados efeitos de histerese, indicando que a polpa não apresentou comportamento dependente do tempo (tixotropia).

Na Figura 1, observa-se um aumento na tensão de cisalhamento com o aumento da taxa de deformação, para todas as temperaturas. Também se observa para uma taxa de deformação fixa, que a tensão de cisalhamento diminui com o aumento da temperatura. Ainda é possível verificar que, associado ao aumento da temperatura, ocorre uma leve tendência de diminuição da inclinação das curvas com o aumento da taxa de deformação. Esses comportamentos são resultantes da força de cisalhamento gerada durante o escoamento do fluido, que pode alterar a estrutura molecular da amostra fazendo com que as partículas sejam orientadas em direção paralelas ou mesmo quebradas, promovendo, dessa forma, a diminuição do atrito e facilitando o escoamento do fluido (STEFFE, 1996; KESHANI, et al., 2012).

Os parâmetros de ajuste obtidos através da curva de escoamento para os modelos de Ostwald-de-Waele, Herschell-Bulkley e Casson encontram-se respectivamente nas tabelas 3, 4 e 5.

Os três modelos reológicos testados ajustaram-se bem aos dados experimentais de tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação, uma vez que apresentaram valores baixíssimos de X². O modelo de Casson foi o que obteve os menores valores de X² para todas as temperaturas investigadas, seguido pelos modelos de Ostwald-de-Waele e Herschell-Bulkley.

Figura 1. Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para as diferentes temperaturas estudadas.

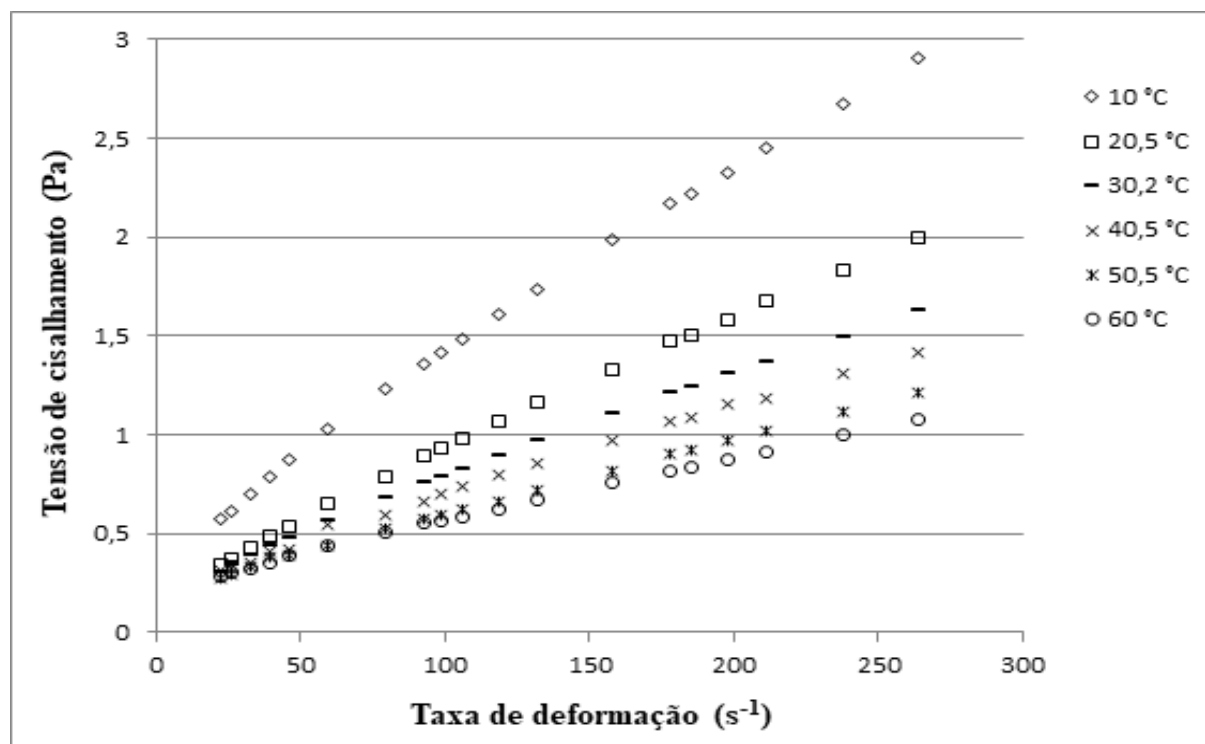


Tabela 3. Parâmetros obtidos para o modelo de Ostwald-de-Waelle.

Temperatura (°C)	K (Pa s ⁿ)	n	X ²
10	0,069	0,664	0,0148
20,5	0,034	0,726	0,0078
30,2	0,037	0,672	0,0084
40,5	0,040	0,631	0,0169
50,5	0,041	0,596	0,0239
60	0,048	0,545	0,0165

Tabela 4. Parâmetros obtidos para o modelo de Herschell-Bulkley

Temperatura (°C)	τ_{0H} (Pa)	K _H (Pa s ⁿ)	n	X ²
10	0,426	0,0058	1,10	0,071
20,5	0,224	0,0047	1,07	0,032
30,2	0,230	0,0033	1,10	0,036
40,5	0,232	0,0031	1,08	0,027
50,5	0,211	0,0029	1,05	0,010
60	0,231	0,0021	1,09	0,016

Observa-se que o índice de comportamento representado por 'n' na tabela 3 foi < 1, em todas as temperaturas estudadas, classifica a polpa de maracujá como fluido não newtoniano com característica pseudoplástica. No modelo de Ostwald-de-Waelle, os valores de índice de comportamento sofreram redução conforme o aumento da temperatura. A redução sofrida pelos

Tabela 5. Parâmetros obtidos para o modelo de Casson.

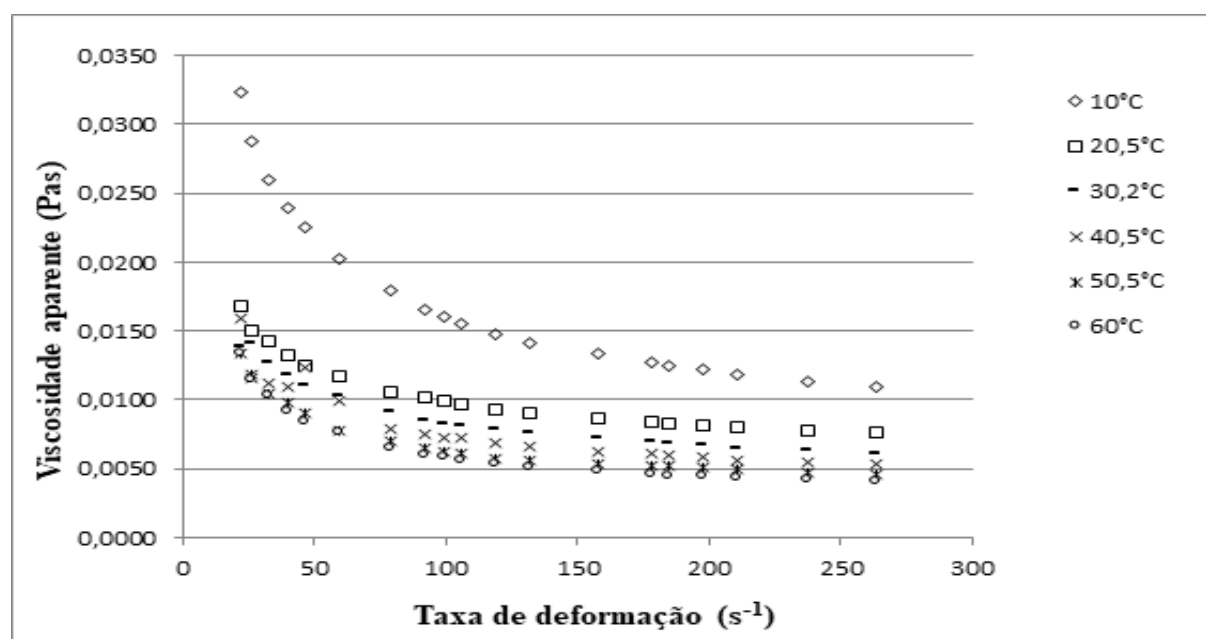
Temperatura (°C)	K_{OC} (Pa ^{0,5})	K_C (Pa s) ^{0,5}	X^2
10	0,370	0,082	0,0032
20,5	0,241	0,072	0,0031
30,2	0,268	0,062	0,0012
40,5	0,285	0,055	0,0106
50,5	0,288	0,049	0,0058
60	0,320	0,043	0,0071

valores de n foi de 0,726 para 0,545, indicando que a polpa de maracujá perdeu pseudoplasticidade, diminuindo sua viscosidade à medida em que a temperatura aumenta, facilitando o escoamento e a troca de calor durante o processamento. Comportamento semelhante foi reportado por Pelegrine e Gasparetto (2002), que avaliaram o comportamento reológico de polpa de manga e abacaxi.

A Figura 2 apresenta a viscosidade aparente da polpa de maracujá em função da taxa de deformação para as temperaturas investigadas, na qual verificou-se que a viscosidade aparente da polpa de maracujá diminuiu em função do aumento da taxa de deformação. Esse é um comportamento reológico pseudoplástico e esperado para polpas de frutas, as quais se constituem basicamente de dispersões de moléculas ou partículas assimétricas em meio líquido. Quando a polpa é submetida a uma tensão de cisalhamento, começa a escoar e as partículas suspensas na fase aquosa tendem a orientar-se na direção do escoamento, ocasionando a diminuição da viscosidade aparente (SARAVACOS & KOSTAROPOULOS, 1995).

Na Figura 2, é possível constatar que, a partir da taxa de deformação de 150 s⁻¹, a viscosidade aparente da polpa de maracujá tende a ficar constante para as temperaturas de 10 a 60 °C.

Figura 2. Relação entre viscosidade aparente e taxa de deformação para as diferentes temperaturas estudadas.



Com os parâmetros obtidos do modelo de lei de potência para as temperaturas investigadas, foi traçado um gráfico cujo ajuste linear dos dados experimentais forneceu parâmetros da equação de

Arrhenius, os quais foram usados para obtenção de uma equação de trabalho (equação 7), que apresenta a viscosidade aparente em função da temperatura e taxa de deformação investigadas (STEFFE, 1996).

$$\mu_{ap} = 0,5 \exp\left(\frac{-793,727}{T}\right) \times \left(\frac{dv_x}{dy}\right)^{-0,361} \quad \text{Equação 7}$$

Com a equação 7, é possível calcular a viscosidade aparente em (Pa s) para a taxa de deformação de 22,4 até 264 s⁻¹ e temperatura de 20 a 60°C.

3.3 Efeito da temperatura

O modelo de Arrhenius foi utilizado para descrever o comportamento do escoamento da polpa de maracujá em função da temperatura. A Figura 3 demonstra a relação entre ln(viscosidade aparente) *versus* o inverso da temperatura a diferentes taxas de deformação. A linearização dos dados experimentais forneceu os valores dos parâmetros de ajuste da equação de Arrhenius, conforme Tabela 6, onde Ea/R é o coeficiente angular e B o coeficiente linear.

Figura 3. Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente de polpa de maracujá a diferentes taxas de deformação.

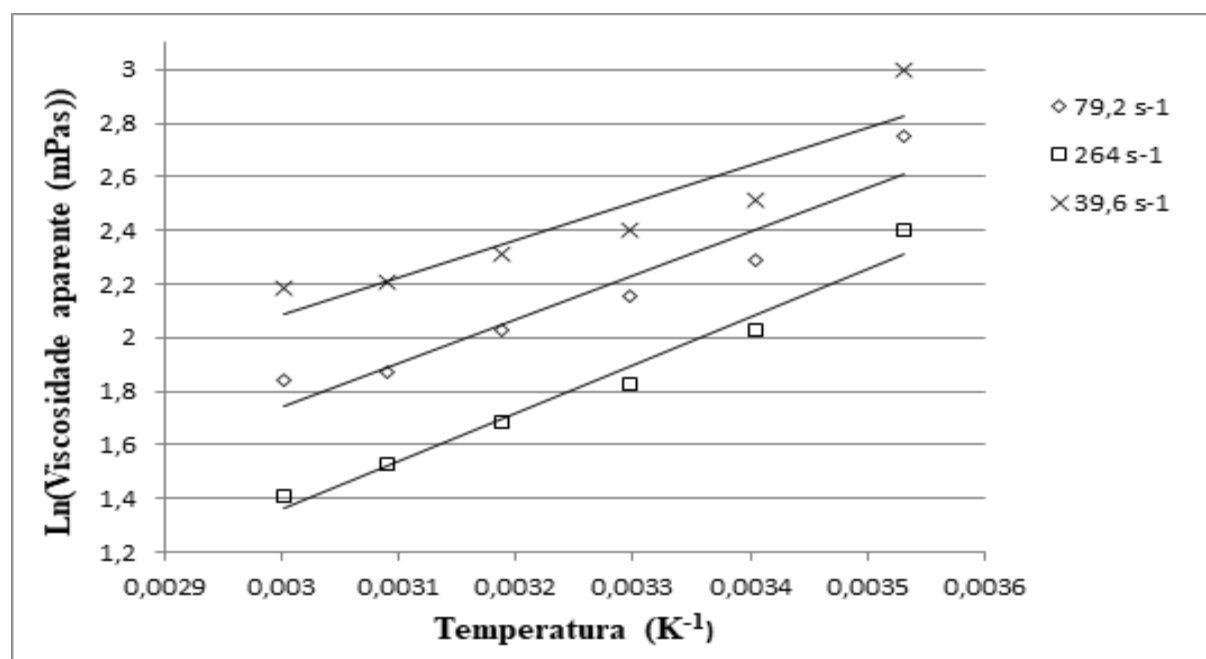


Tabela 6. Parâmetros de ajuste da equação de Arrhenius.

Taxa de deformação (s ⁻¹)	Ea/R (K)	B	R ²	Ea (kJ/g-mol)
22,4	1181	1,124	0,724	9,82
39,6	1389	2,085	0,845	11,55
79,2	1631	3,150	0,915	13,56
106	1665	3,353	0,940	13,84
158	1747	3,742	0,956	14,52
198	1778	3,908	0,967	14,78
264	1790	4,010	0,972	14,89

O valor de energia de ativação para polpa de maracujá variou de 9,82 a 14,89 kJ/g-mol em função do aumento da taxa de deformação. Esses valores obtidos foram da mesma ordem de grandeza quando comparado ao de outras polpas. A energia de ativação da polpa integral de morango variou entre de 11,2 a 14,2 kJ/g-mol, de acordo com a taxa de deformação (BEZERRA, et al., 2012), e para a polpa integral de butiá variou de 8,4 a 9,1 kJ/g-mol (RIGO, et al., 2010). Altos valores de energia de ativação indicam que a viscosidade da polpa é mais sensível a alterações de temperatura. Os valores de R^2 próximos de um indicam o bom ajuste da equação de Arrhenius, excetuando-se as baixas taxas de deformação de 22,4 s⁻¹ e 39,6 s⁻¹. Os elevados valores de energia de ativação indicam uma mudança mais rápida na viscosidade com a alteração da temperatura (STEFFE, 1996).

4. Conclusões

A polpa de maracujá apresentou comportamento reológico não newtoniano com característica pseudoplástica.

Os resultados obtidos demonstraram a diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação e com o aumento da temperatura até 60 °C, o que corrobora o comportamento pseudoplástico da polpa. A partir da taxa de deformação de 150 s⁻¹, a viscosidade aparente da polpa de maracujá tende a ficar constante para as temperaturas de 10 a 60 °C.

O Modelo de Arrhenius apresentou uma boa descrição do efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de maracujá, e o valor de energia de ativação para polpa variou de 9,82 a 14,89 kJ/g-mol, em função do aumento da taxa de deformação.

5. Referências

BEZERRA, J. R. M. V.; RIGO, M.; DEMCZUK Jr., B.; CÓRDOVA, K. R. V. Estudo do efeito da temperatura nas propriedades reológicas da polpa de morango (*Fragaria ananassa*). **Revista Ambiência**, Guarapuava, v. 5, n. 1, p. 37-47, 2009.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Instrução normativa nº 01, de 7 de janeiro de 2000. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade Gerais para polpa de frutas. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 10 de janeiro de 2000.

COSTELL, E.; DURÁN, L. “Reología físico química de los zumos y purés de frutas. **Revista de agroquímica y tecnología de alimentos**”. vol. 22, n. 1, p. 81-94, 1982.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. O produtor pergunta, a Embrapa responde - **Coleção 500 perguntas, 500 respostas**. Brasília-DF. ISBN 978-85-7035-617-8. 341 p, 2016.

GRIGELMO-MIGUEL, N.; IBARZ-RIBAS, A.; MARTÍN-BELLOSO, O. Rheology of peach dietary fibre suspensions. **Food Engineering Journal**, v. 39, n. 1, p. 91-99, 1999.

HOLDSWORTH, S. D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products. **Journal of Texture Studies**, v.2, p.393- 418, 1971.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. “Determinações e Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz”. 3 ed., São Paulo, 1985, v.1.

KESHANI, S.; LUQMAN, A. C.; RUSSLY, A. R. Effect of temperature and concentration on rheological properties pomelo juice concentrates. **International Food Research Journal, Selangor**, v. 19, n. 2, p. 553-562, 2012.

MATHIAS, T. R. S.; ANDRADE, K. C. S.; ROSA, C. L. S.; SILVA, B. A. Avaliação do comportamento reológico de diferentes iogurtes comerciais. **Brazilian Journal Food Technology**, Campinas, v. 16, n. 1, p. 12-20, 2013.

PELEGRINE, D. H.; GASPARETTO, C. A. Rheological behavior of pineapple and mango pulps. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*. **Food Science and Technology**, Berlin, v. 35, p. 645-648, 2002.

RAO, M.A.; COOLEY, H.J.; VITALI, A.A. Flow properties of concentrated juices at low temperatures. **Food Technology**, v.38, n.3, p.113-119, 1984.

RIGO, M.; BEZERRA, J. R. M. V.; CÓRDOVA, K. R. V.: Estudo do efeito da temperatura nas propriedades reológicas da polpa de butiá (*Butia eriospatha*). **Revista Ambiência**, Guarapuava, v.6, n. 1, p. 25-36, 2010.

SARAVACOS, G. D.; KOSTAROPOULOS, A. E. Transport properties in processing of fruits and vegetables. **Food Technology**, v.49, p.99-105, 1995.

STEFFE, J.F. Rheological methods in food process engineering. 2. ed. **Freeman Press**, 412p., 1996.