

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE SECAGEM DE
AMEIXA (*Prunus domestica*) NA QUALIDADE DO
PRODUTO FINAL**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Ana Lúcia Gabas**, aprovada pela Comissão Julgadora em 15 de março de 2002.

Campinas, 15 de março de 2002


Prof. Dra. Florencia C. Menegalli
Presidente da Banca

Ana Lúcia Gabas
Mestre em Engenharia de Alimentos

Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli
Orientadora

Prof. Dr. Javier Telis Romero
Co-Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do Título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Campinas – SP

2002

i
UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE	Be
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	G 11 i
V	
TOMBO	48722
PROC.	16-837102
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	01/05/02
Nº CPD	

CM00167035-0

B ID 239223

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

G 11 i

Gabas, Ana Lúcia

Influência das condições de secagem de ameixa (*Prunus domestica*) na qualidade do produto final / Ana Lúcia Gabas. – Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Florencia Cecilia Menegalli

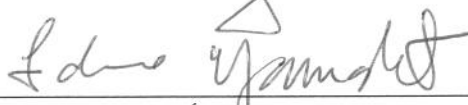
Co-orientador: Javier Telis-Romero

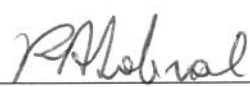
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

I.Secagem. 2.Ameixa. 3.Reologia. 4.Vitamina C.
I.Menegalli, Florencia Cecilia. II.Telis-Romero, Javier.
III.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia
de Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. FLORENCIA CECILIA MENEGALLI
(Orientadora)


Prof. Dr. FÁBIO YAMASHITA


Prof. Dr. PAULO JOSÉ DO AMARAL SOBRAL

Profª. Dra. VÂNIA REGINA NICOLETTI TELIS


Profª. Dra. MÍRIAM DUPAS HUBINGER


Prof. Dr. LUIZ ANTONIO VIOTTO

Prof. Dr. FERNANDO ANTONIO CABRAL

002872002

À Amanda, Gabriela e Júlia

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Florencia Cecilia Menegalli e Javier Telis Romero pela orientação dedicada e segura durante o desenvolvimento da tese e, especialmente pela compreensão e incentivo em todos os momentos.

Ao Departamento de Engenharia de Alimentos da FEA/UNICAMP, pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da UNESP, pelo apoio no desenvolvimento da parte experimental.

Aos membros da banca Paulo José do Amaral Sobral, Fábio Yamashita, Fernando Antonio Cabral, Vânia Regina Nicoletti Telis, Míriam Dupas Hubinger e Luiz Antonio Viotto pelas correções e sugestões apresentadas ao trabalho.

Aos Professores Vânia Regina Nicoletti Telis, Fernando Ferrari, Mieko Kimura e Lídia Maria de Almeida Plicas pelas valiosas sugestões no decorrer da tese.

Ao Renato Alexandre Ferreira Cabral e Luciana Caldo Tonzar pela contribuição na realização dos experimentos.

Ao João Jesuíno Demílio e Vanderlei Telles pelo apoio técnico e amizade ao longo de todo este trabalho.

Aos amigos Ana Lúcia Alvares Jonas e Carlos Alberto Jonas pela dedicação, carinho e compreensão nos momentos difíceis.

Aos amigos e professores da Universidade Estadual de Londrina, Fábio Yamashita e Marta de Toledo Benassi pela participação, sugestões e incondicional carinho em todos os momentos.

À FAPESP pela concessão da bolsa de doutorado (processo nº 98/12283-5).

À FAPESP pelo financiamento dos equipamentos e materiais necessários à execução deste trabalho, com processos de número 98/05130-8 sob coordenação da Profa. Vânia R. Nicoletti Telis, 98/08738-7 e 99/07852-3 sob a coordenação do Prof. Javier Telis Romero e também pelo auxílio na publicação de artigo internacional sob o número de processo 00/05947-6.

ÍNDICE

RESUMO GERAL

xv

INTRODUÇÃO GERAL

xvii

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. INTRODUÇÃO	3
1.2. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	4
1.3. CINÉTICA DE SECAGEM.....	6
1.4. CINÉTICA DE ENCOLHIMENTO DURANTE A SECAGEM.....	7
1.5. CINÉTICA DE SECAGEM COM ENCOLHIMENTO	12
1.6. COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE ALIMENTOS SÓLIDOS	13
1.6.1. ASPECTOS TEÓRICOS	16
1.6.2. MODELOS REOLÓGICOS.....	18
1.7. DEGRADAÇÃO DE VITAMINA C.....	22
1.7.1. VITAMINA C EM FRUTOS	22
1.7.2. DETERMINAÇÃO DE VITAMINA C.....	23
1.7.3. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO	25

CAPÍTULO 2 - WATER SORPTION ENTHALPY-ENTROPY COMPENSATION BASED ON ISOTHERMS OF PLUM SKIN AND PULP

2.1. ABSTRACT	31
2.2. INTRODUCTION	32
2.3. MATHEMATICAL PROCEDURE.....	34
2.3.1. GAB MODEL	34
2.3.2. DETERMINATION OF THERMODYNAMIC PARAMETERS	35
2.4. MATERIALS AND METHODS	38
2.4.1. SAMPLE PREPARATION	38
2.4.2. SORPTION ISOTHERMS	38
2.5. RESULTS AND DISCUSSION	39
2.5.1. SORPTION ISOTHERMS	39
2.5.2. THERMODYNAMIC PROPERTIES	42
2.6. CONCLUSIONS.....	45
2.7. NOMENCLATURE	46
2.8. REFERENCES	47
2.9. ACKNOWLEDGMENT	50

CAPÍTULO 3 - DETERMINATION OF CONCENTRATION DEPENDENT EFFECTIVE MOISTURE DIFFUSIVITY OF PLUMS BASED ON SHRINKAGE KINETICS

3.1. INTRODUCTION	53
3.2. MATHEMATICAL MODEL.....	55
3.3. SHRINKAGE AND EFFECTIVE DIFFUSIVITY	63
3.4. CONCLUSIONS.....	65
3.5. ACKNOWLEDGEMENT	70
3.6. REFERENCES	70

CAPÍTULO 4 - INFLUENCE OF DRYING CONDITIONS ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PRUNES

4.1. ABSTRACT	75
4.2. INTRODUCTION	76
4.2.1. MATHEMATICAL MODELING	78
4.3. EXPERIMENTAL METHODS	80
4.3.1. MATERIALS	80
4.3.2. RHEOLOGICAL PROPERTIES	81
4.3.3. SENSORY EVALUATION.....	83
4.4. RESULTS AND DISCUSSION	83
4.4.1. RHEOLOGICAL PROPERTIES	83
4.5. CONCLUSIONS.....	92
4.6. NOMENCLATURE	93
4.7. ACKNOWLEDGEMENT	94
4.8. REFERENCES	94

CAPÍTULO 5 - CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO EM AMEIXAS LIOFILIZADAS

5.1. RESUMO	99
5.2. ABSTRACT	100
5.3. INTRODUÇÃO	101
5.4. MATERIAL E MÉTODOS	104
5.4.1. MATERIAL	104
5.4.2. MÉTODOS	104
5.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	105
5.6. CONCLUSÕES.....	111
5.7. AGRADECIMENTOS	111
5.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112

CAPÍTULO 6 - DEGRADACIÓN TÉRMICA DE ÁCIDO ASCÓRBICO DURANTE EL SECADO DE CIRUELAS

6.1. RESUMEN..... 117

6.2. ABSTRACT 118

6.3. INTRODUCCIÓN..... 118

 6.3.1. MODELAMIENTO CINÉTICO DE DEGRADACIÓN 120

6.4. MATERIALES Y MÉTODOS 121

 6.4.1. MATERIAL..... 121

 6.4.2. MÉTODOS..... 121

 6.4.2.1. ANÁLISIS CUANTITATIVAS 121

 6.4.2.2. EQUIPAMIENTO..... 121

6.5. RESULTADOS E DISCUSIONES..... 123

6.6. CONCLUSIONES 132

6.7. AGRADECIMIENTOS..... 132

6.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 132

CONCLUSÕES 135

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 137

ANEXOS 143

RESUMO GERAL

Neste trabalho, estudaram-se as propriedades termodinâmicas da ameixa a partir de dados de isotermas de sorção da casca e polpa, separadamente. Obteve-se diferença entre os parâmetros termodinâmicos para ambas as partes desta fruta, porém todo o processo de sorção de água foi controlado pela entalpia. A cinética de secagem, considerando encolhimento e difusividade efetiva em função da umidade, foi determinada em diferentes temperaturas, aplicando-se o método numérico das diferenças finitas. Verificou-se que a mudança de volume e umidade durante a secagem do material não devem ser negligenciados no cálculo da difusividade efetiva. As propriedades reológicas da ameixa foram determinadas em função da temperatura do ar de secagem e do conteúdo de umidade das amostras. Parâmetros viscoelásticos foram obtidos a fim de se caracterizar o produto nas diferentes condições de secagem. As ameixas exibiram um comportamento mais elástico e rígido quando as amostras foram submetidas a baixas temperaturas de secagem e conteúdos de umidade. Por outro lado, temperatura e atividade de água elevadas foram suficientes para que a ameixa se tornasse mais viscosa e menos rígida. A degradação de vitamina C foi analisada primeiramente através de um teste estático, para que pudesse ser conhecida a ordem da reação de degradação. Depois de comprovada ser esta uma reação de primeira ordem, um teste dinâmico foi realizado, e a cinética de degradação dessa vitamina ao longo da secagem da ameixa foi determinada, com o auxílio de um secador automatizado de leito fixo. Observou-se que a maior perda de vitamina C durante a secagem, ocorreu em altas temperaturas e em conteúdos de umidade intermediária.

INTRODUÇÃO GERAL

No passado, a relação entre as condições de processamento e qualidade do produto final foi freqüentemente negligenciada. Porém, nos últimos anos, houve uma crescente conscientização por parte dos consumidores sobre a qualidade nutricional dos alimentos processados. Além disso, a obrigatoriedade de se rotular os nutrientes levou os fabricantes de alimentos a pesquisarem melhores condições de processamento, resultando numa melhor qualidade do produto final. Assim, no decorrer dos anos, uma quantidade crescente de pesquisas tem sido desenvolvida a fim de se realizar um maior controle das condições de processamento dos alimentos, bem como um melhor acompanhamento da cinética de degradação dos nutrientes presentes no mesmo, aumentando assim a qualidade do produto final.

O controle do processo poderia ocorrer pelo aumento no conhecimento da cinética da deterioração do alimento, pelo avanço dos métodos analíticos e pela disponibilidade de métodos numéricos e computadores que podem simular o comportamento de um sistema complexo. A simulação requer um conjunto de equações (algébricas, diferenciais e diferenciais parciais) que descrevem aspectos comportamentais dinâmicos para o sistema a ser analisado. Este conjunto é referido como o modelo matemático, geralmente resolvido pela aplicação do esquema numérico (algoritmo) num programa de computador.

A determinação de equações que avaliem a deterioração da qualidade no alimento em função das condições de operação, permite predizer as condições ótimas de operação, fornecendo processos mais eficientes que minimizem perdas de qualidade e que podem aumentar o conhecimento dos mecanismos que controlam o processo estudado.

A qualidade do alimento não depende apenas de seu estado antes de ser processado e estocado, mas também da extensão das alterações ocorridas durante o processamento. Isso é válido para as propriedades organolépticas (cor, odor e textura), bem como para o conteúdo nutricional (Saguy e Karel, 1980).

Na desidratação ou secagem de alimentos, a relação entre as condições de processamento e a qualidade do produto é mais complicada quando comparada com outros processos, devido à extensa faixa de temperatura e umidade ocorridas durante a secagem. As taxas de degradação dos atributos da qualidade, freqüentemente são funções da umidade e da combinação tempo-temperatura. Portanto, faz-se necessário um conhecimento da relação entre a qualidade do alimento e todos os fatores conhecidos que afetam as taxas de degradação como tempo, temperatura, umidade, pH, níveis de oxigênio, composição (carboidratos, lipídeos, proteínas, etc.), intensidade da luz, etc.

Entre as alterações sofridas pelos produtos alimentícios durante a desidratação podem-se mencionar as modificações de sua estrutura física, as quais afetam a textura, a capacidade de reidratação e aparência (cor, encolhimento), além da ocorrência de reações químicas indesejáveis, como o escurecimento, a desnaturação de proteínas, a oxidação de lipídeos, etc., com uma posterior perda do valor nutricional do produto.

Com a globalização da economia, as indústrias necessitam produzir de acordo com as normas técnicas internacionais especificadas para o produto, e obedecer a requisitos de sistemas de qualidade estabelecidos, por exemplo, pela ISO 9000, para que possam exportar ou conquistar uma faixa maior do mercado interno e manterem um padrão de qualidade dos seus produtos, independente da safra e das condições ambientais.

Para as indústrias atenderem os requisitos de qualidade, necessitam implementar um conjunto de técnicas e atividades operacionais que se destinam a monitorar o processo e eliminar as causas de desempenho insatisfatório. Porém, indústrias que trabalham com secagem de alimentos, de uma forma geral não controlam de forma eficiente o processo devido à falta de equipamentos de monitoração e controle, à variabilidade da matéria prima, às variações das condições atmosféricas do ar, etc. Além disso, mesmo que uma indústria dispusesse dos equipamentos necessários, não se encontram na literatura trabalhos descrevendo estratégias de controle das variáveis do processo de acordo com a matéria-prima e as características desejadas do produto final. Portanto, é fundamental estudar a relação entre as variáveis de secagem e a qualidade do produto final, de forma a poder padronizar as condições de processo.

Com relação à produção de frutas desidratadas, o Brasil não possui indústrias destinadas a suprir este mercado consumidor, que consome principalmente uvas e ameixas secas. O abastecimento destes produtos no país é realizado principalmente pelos USA (Califórnia), Argentina e Chile.

De acordo com dados da SECEX/MDIC (Tabela 1.1), a importação de ameixas secas sem caroço pelo Brasil, de 1999 a 2001, chegou a aproximadamente 4 milhões de kg.

Tabela 1.1 Importação de ameixas desidratadas (sem caroço) pelo Brasil -1999 a 2001*.

Origem	1999		2000		2001*	
	US\$ FOB	kg	US\$ FOB	kg	US\$ FOB	kg
Argentina	775.234	464.900	497.455	334.610	744.149	424.676
Chile	1.585.525	917.335	1.603.489	951.230	1.268.095	782.990
Espanha	1.642	288	1.817	343	1.524	950
Estados Unidos	139.571	49.821	96.438	33.464	90.258	31.182
Líbano	0	0	112	120	0	0
Taiwan (Formosa)	0	0	0	0	324	475
China	0	0	0	0	690	600
Total	2.501.972	1.432.344	2.199.311	1.319.767	2.105.040	1.240.873

Fonte: SECEX/MDIC

Elaboração: DEPLAN/SPA/MAPA

* Até outubro de 2001

Os objetivos deste trabalho foram estudar uma série de propriedades físicas e termodinâmicas relacionados com a secagem de ameixa e seus atributos de qualidade. Foram determinadas as isotermas de sorção da ameixa, em diferentes temperaturas, analisando-se os calores de sorção, bem como o processo de compensação entalpia-entropia para a sorção de água da casca e da polpa da ameixa, separadamente. A cinética de secagem a diferentes temperaturas foi determinada considerando o encolhimento e a difusividade efetiva em função da umidade das ameixas, já que na maioria das vezes, estes estudos são realizados sem considerar mudança de volume ou dependência da difusividade efetiva com a concentração de água. As propriedades reológicas da ameixa seca e reidratada foram analisadas em função da temperatura do ar de secagem e da atividade de água, visando obter possíveis parâmetros que possam ser correlacionados com a qualidade do produto. Determinou-se a cinética de degradação de vitamina C da ameixa desidratada, simulando as temperaturas utilizadas no processo de secagem, bem como o conteúdo de umidade da amostra, com a finalidade de se conhecer a ordem da reação. Uma vez conhecida a ordem da reação foram realizados experimentos de degradação dinâmica desta vitamina ao longo

da secagem, visando obter as melhores condições do processo para se reduzir a perda deste nutriente no processo de secagem.

Uma revisão bibliográfica geral de todos os assuntos abordados na tese foi apresentada no Capítulo 1.

O Capítulo 2 deste trabalho foi publicado no periódico *Journal of Food Science* (65(4) p.680-684, 2000), e apresentou um estudo das propriedades termodinâmicas da ameixa a partir dos dados obtidos das isotermas de sorção da casca e da polpa desta fruta, separadamente. Demonstrou-se que houve diferença nos dados obtidos nas diferentes partes da ameixa, e apesar disso, na maioria dos trabalhos de cinética de secagem e armazenamento, utiliza-se uma mistura do binômio casca/polpa para a realização dos experimentos.

O Capítulo 3 será publicado no Livro “*Transport Phenomena in Food Processing*” editado pela CRC Press, e apresenta a determinação da difusividade efetiva em função da umidade da ameixa, considerando o encolhimento durante a secagem em diferentes temperaturas. Para o cálculo da difusividade, utilizou-se o método numérico das diferenças finitas.

O Capítulo 4 trata das propriedades viscoelásticas da ameixa seca e reidratada sob diferentes temperaturas e conteúdos de umidade. Parâmetros como viscosidade, tempo de relaxação e módulo de elasticidade foram analisados e comparados com a análise sensorial das ameixas desidratadas. Este trabalho foi enviado e aceito para publicação no periódico “*Drying Technology*”.

O Capítulo 5 apresenta um estudo de degradação da vitamina C da ameixa liofilizada e acondicionada em diferentes temperaturas e atividades de água. Este capítulo foi enviado

para publicação na revista “Ciência e Tecnologia de Alimentos” e se encontra em fase de revisão. O estudo de degradação utilizando o método estático, teve por finalidade comprovar que este processo segue uma reação de primeira ordem, necessário na determinação da perda deste nutriente ao longo da secagem da fruta.

O Capítulo 6 apresenta o estudo da degradação de vitamina C ao longo da secagem da ameixa, em função da temperatura do ar e do conteúdo de umidade das amostras. Este trabalho pôde ser realizado, devido ao conhecimento prévio da ordem da reação de degradação desta vitamina, descrito no capítulo anterior. Os experimentos foram realizados com o auxílio de um secador automatizado de leito fixo. Este trabalho foi submetido à revista “Brazilian Journal of Food Technology” e está sob análise dos revisores.

Os capítulos deste trabalho foram consequência dos artigos publicados ou enviados para publicação nas revistas nacionais e internacionais durante a realização do doutorado. A fim de manter a característica original dos artigos, estes capítulos não foram traduzidos quando inseridos na tese.

Os anexos apresentam os detalhes discutidos nos capítulos deste trabalho. O secador de leito fixo acoplado na planta piloto do laboratório pode ser visto em foto (anexo item 2). A metodologia de preparo das isothermas de sorção (item 1) e o processo de reidratação e retirada do caroço da ameixa para a determinação dos parâmetros reológicos (item 3) também são mostrados de forma detalhada em anexo. Os principais reagentes e equipamentos necessários para o estudo da degradação de vitamina C, e a metodologia para a avaliação sensorial são finalmente apresentados nos itens 4 e 5, respectivamente.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Introdução

Frutas como uva e ameixa “in natura” possuem cerca de 80% de água (base úmida) e após a desidratação chegam a aproximadamente 15-12%. De acordo com Fohr e Arnaud (1992), a temperatura do ar de secagem pode variar de 40 a 70°C, dependendo das condições do secador a ser utilizado. Além disso, a velocidade do ar de secagem, em um secador de leito fixo por exemplo, pode variar de 0,5 a 1,8 m/s. Vários fatores podem influenciar o tempo de secagem, tais como: pré-tratamentos, temperatura, velocidade e umidade do ar, variedade e origem do produto, tipo de secador, etc.

Vagenas et al. (1990) ao estudarem a secagem de alimentos, verificaram que dentre as dificuldades ou problemas encontrados para a modelagem do processo, tem-se a complexidade da composição e estrutura do alimento e mais especificamente:

- os coeficientes de transferência de calor e massa, bem como as propriedades termodinâmicas do alimento, são funções da temperatura e umidade, de forma que a equação diferencial resultante do sistema torna-se não linear e somente pode ser resolvida por métodos numéricos. Verificaram que alguns autores assumem propriedades constantes por conveniência matemática para obtenção de solução analítica;
- o alimento encolhe consideravelmente, ocasionando mudanças no tamanho e forma, afetando a taxa de secagem. Alguns autores negligenciam o encolhimento considerando seus efeitos na difusividade efetiva.

É fato conhecido que a textura, a densidade, a capacidade de reidratação, a aglomeração e as propriedades mecânicas de alimentos desidratados, dependem de fatores como as propriedades e características da matéria-prima, temperatura e umidade do ar de secagem, configuração do secador e distribuição do tempo de residência do produto no

interior do mesmo. Porém, as relações entre a qualidade do produto desidratado e as condições do processo de secagem não são suficientemente exploradas na literatura devido à limitada compreensão dos mecanismos físico-químicos que afetam a qualidade do produto e do efeito destes mecanismos sobre as propriedades de transporte. Além das propriedades reológicas e mecânicas, degradação da vitamina C durante a secagem também tem grande influência na qualidade das frutas secas.

1.2 Propriedades Termodinâmicas

A isoterma de sorção é uma relação de equilíbrio que vincula o conteúdo de água de um produto alimentício com a umidade relativa do ar, para uma dada temperatura e possui inúmeras aplicações no estudo de alimentos “in natura”, no seu processamento e em produtos acabados. Dentre essas aplicações têm-se o projeto de secadores, a predição das condições finais de misturas de diversos ingredientes em alimentos formulados, o projeto de embalagens e simulação de alterações de umidade que ocorrem durante a estocagem, além da predição da estabilidade e vida de prateleira do produto.

Equações empíricas e semi-empíricas têm sido utilizadas para correlacionar os dados experimentais de isotermas de sorção, dentre elas a equação de GAB (Guggenheim-Anderson-deBoer), e de acordo com a literatura é a que melhor se ajusta à maioria dos dados de alimentos desidratados (Zhang et al., 1996; Kiranouds et al., 1997).

O calor isostérico de sorção (Q_{st}) é um parâmetro termodinâmico, obtido a partir de dados de equilíbrio de sorção e representa a quantidade de energia necessária para adsorver ou dessorver a água dos alimentos a umidade constante. Para Tsami et al. (1990) o conhecimento da dependência do calor de sorção da água em função do teor de umidade é

essencial no estudo de vários processos envolvendo alimentos, podendo ser usado para estimar as necessidades energéticas do processo de secagem, além de fornecer dados importantes sobre o estado da água nos produtos alimentícios. De acordo com Zhang et al. (1996) que estudaram isotermas de dessorção de umidade de alguns vegetais numa ampla faixa de temperatura (30 a 60°C), o calor isostérico de sorção pode ser usado para estimar a energia requerida no processo de desidratação de alimentos.

Telis et al. (2000) estudaram as propriedades termodinâmicas da casca e polpa de caqui, separadamente, uma vez que a casca é uma grande barreira ao transporte de água durante o processo de secagem, e obtiveram diferentes resultados em ambas as partes desta fruta.

A teoria capaz de analisar os fenômenos químicos e físicos envolvidos na sorção de água é a de compensação entalpia-entropia ou teoria isocinética, originalmente aplicada por Bell (1937). As mudanças de entalpia fornecem uma medida da variação de energia durante a mistura das moléculas de água com o sorbente no processo de sorção de água. Por outro lado, as mudanças de entropia estão associadas com as ligações ou forças de repulsão no sistema. Ferro-Fontan et al. (1982) sugeriram a existência de uma relação linear entre a entalpia e entropia para a sorção de água em alguns alimentos.

Kohayakawa et al. (2001) determinaram as propriedades termodinâmicas de kiwi, e observaram que o processo de sorção de umidade foi controlado pelo mecanismo da entalpia.

1.3 Cinética de Secagem

A velocidade de secagem de alimentos é analisada através de curvas de secagem, apresentadas na forma de umidade adimensional $\left(\frac{\bar{x}}{x_o}\right)$ em função do tempo, da taxa de secagem (N) em função da umidade absoluta $(\bar{x})$ e do adimensional de água livre, $\varphi = \left(\frac{\bar{x} - x_e}{x_o - x_e}\right)$, em função do tempo.

A principal teoria utilizada para interpretar a secagem de alimentos e de produtos agrícolas, é a teoria da difusão da umidade como líquido ou vapor, representada pela equação da difusão:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{ap} \nabla x) \quad (1.1)$$

onde: x - umidade (b.s.);

t - tempo;

D_{ap} - difusividade aparente.

Crank (1975) desenvolveu várias soluções analíticas em forma de séries para a equação da difusão, com diversas condições iniciais e de contorno, considerando a difusividade constante ou variando com a concentração de água. Como o fenômeno de migração é complexo, trabalha-se com a difusividade aparente, que engloba todos os efeitos que podem intervir nesse fenômeno. Essas soluções aplicam-se a sólidos de forma geométrica simples e constantes ao longo do processo.

No caso de frutas como uvas, maçãs, caquis, e no caso deste trabalho com ameixas, considerando-se que essas sejam esfera homogênea, de difusividade constante, que a sua superfície entre em equilíbrio imediatamente com o ar de secagem e que o efeito do

gradiente de temperatura dentro da fruta seja desprezível, tem-se a seguinte solução analítica (Crank, 1975):

$$\overline{M} = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 \pi^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D_{ap} t}{r^2}\right) \quad (1.2)$$

onde:

$\overline{M}$ - umidade residual média $(X - X^*)/(X_0 - X^*)$;

X - umidade média da partícula (b.s.);

X^* - umidade de equilíbrio (b.s.);

X_0 - umidade inicial (b.s.);

D_{ap} - difusividade aparente;

t - tempo;

r - raio.

Vários pesquisadores têm aplicado a equação (1.2), utilizando relações lineares que descrevem a mudança de volume (raio) como uma função do conteúdo de umidade (Saravacos e Raouzeos, 1986; Bala, 1992). O método mais comum para determinar o tamanho da fruta é assumir que a mesma seja equivalente a uma esfera, e determinar o diâmetro equivalente a partir de seu volume, através da técnica de deslocamento do fluido (Raghavan et al., 1995).

1.4 Cinética de Encolhimento durante a Secagem

O encolhimento de produtos como frutas, é comum durante a secagem, e um estudo deste fenômeno é essencial para um melhor entendimento da cinética e para o aumento da confiabilidade dos modelos baseados na difusão (Raghavan et al., 1995; Simal et al., 1996; Sanjuán et al., 1996).

Suarez e Viollaz (1991) analisando a secagem de batata, compararam o uso da lei de Fick com difusividade constante com e sem encolhimento, encontrando resultados diferentes. Alguns pesquisadores têm admitido que o decréscimo do volume durante a secagem seja equivalente ao volume removido de umidade (Lozano et al., 1983).

Em geral, o encolhimento de produtos biológicos durante a secagem causa uma variação da área superficial, do raio, da densidade e da porosidade dos sólidos.

A densidade aparente é definida como a razão entre a massa e o volume aparente do material, isto é, o volume incluindo todos os poros internos. A densidade da partícula é a razão entre a massa e o seu volume, descontando o volume dos poros internos. A porosidade do material é uma relação entre a densidade aparente e a densidade da partícula e é dependente da quantidade de água inicial, da composição e do tamanho do material alimentício, do tipo de secagem e suas condições tais como: temperatura, umidade relativa e velocidade do ar (Madamba et al., 1994). Medidas experimentais são essenciais para expressar essas propriedades como funções do conteúdo de umidade.

Lozano et al. (1983) estudaram a deformação de cenoura, alho, pêra, batata e batata doce, cortados em cilindros durante a secagem e observaram que esses produtos tiveram o volume reduzido em 70%-90% do volume original, e que o volume obedeceu uma função linear da umidade, para valores de X/X_0 acima de 0,15, enquanto que para valores menores, o volume seguiu uma função exponencial. Tal comportamento, porém, não foi observado no estudo da densidade aparente e da porosidade. Gustafson e Hall (1972) citam autores que observaram que a densidade aparente aumenta e a porosidade diminui durante a secagem de milho com ar ambiente. Esses autores encontraram uma relação linear entre a densidade aparente e a umidade mas, quanto à porosidade, observaram que o produto

atingiu um valor mínimo. Tuohy (1980), fabricando proteínas texturizadas com microondas, observou que a densidade aparente do produto permanecia constante durante o processo, porque a perda de peso causada pela secagem, era compensada pela redução de volume.

Wang e Brennan (1995) observaram que o encolhimento afeta as propriedades físicas dos materiais, como a densidade e a porosidade. Durante a secagem de batata, eles verificaram algumas mudanças na estrutura deste produto (com auxílio de microscópio), assim como na densidade e porosidade. A densidade, num dado teor de umidade, decresce com o aumento da temperatura de secagem.

Zogzas et al. (1994) determinaram experimentalmente a densidade aparente, a densidade da partícula, o encolhimento e a porosidade durante a secagem de maçã, cenoura e batata (cubos) para vários conteúdos de umidade. Neste trabalho, assumiram que a massa total do material úmido consiste de sólidos secos, água e ar, de onde obtiveram as definições a seguir.

Densidade aparente do material úmido (ρ_b):

$$\rho_b = \frac{m_S + m_W}{V_S + V_W + V_a} \quad (1.3)$$

Densidade da partícula (ρ_p):

$$\rho_p = \frac{m_S + m_W}{V_S + V_W} \quad (1.4)$$

onde:

m_S e m_W = massas do sólido seco e da água respectivamente.

V_S , V_W e V_a = volumes do sólido seco, da água e dos poros de ar respectivamente.

Densidade do sólido seco (ρ_S) e da água (ρ_W):

$$\rho_S = \frac{m_S}{V_S} \quad (1.5)$$

$$\rho_W = \frac{m_W}{V_W} \quad (1.6)$$

Porosidade (ε):

$$\varepsilon = \frac{V_a}{V_S + V_W + V_a} \quad (1.7)$$

Volume específico da amostra (v):

$$v = \frac{V_S + V_W + V_a}{m_S} \quad (1.8)$$

Coefficiente de encolhimento do volume (β):

$$\frac{v}{v_0} = 1 + \beta X \quad (1.9)$$

onde:

v = volume específico do material no conteúdo de umidade X

v_0 = volume específico em $X = 0$

Conteúdo de umidade do material em base seca:

$$X = \frac{m_W}{m_S} \quad (1.10)$$

Combinando as Eqs. (1.4), (1.5), (1.6) e (1.10) os autores obtiveram a seguinte equação:

$$\rho_p = \frac{1 + X}{\frac{1}{\rho_S} + \frac{X}{\rho_W}} \quad (1.11)$$

Além disso, combinando as Eqs. (1.3), (1.8), (1.9) e (1.10) eles obtiveram:

$$\rho_b = \frac{\rho_{bo}(1+X)}{1+\beta X} \quad (1.12)$$

onde: ρ_{bo} = densidade aparente do sólido seco ($X=0$).

As porosidades dos gêneros alimentícios considerados pelos autores, puderam ser preditas através de correlações adequadas. Eles utilizaram uma equação para estimar a porosidade em função do conteúdo de umidade na forma:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad (1.13)$$

Vagenas et al. (1990) examinaram as propriedades da uva passa e propuseram um modelo simples para expressar a densidade da partícula como uma função do conteúdo de umidade:

$$\rho_b = (1-\varepsilon) \frac{\rho_{bo}\rho_w}{\rho_w + (\rho_{bo} - \rho_w)X_w} \quad (1.14)$$

Segundo Van Arsdel et al. (1973), as células vivas de origem animal ou vegetal exibem um determinado comportamento, denominado turgidez, onde o líquido distende a parede celular e esta por sua vez comprime o líquido nela contido. Durante a secagem, com a saída da água, diminui a tensão que o líquido exerce contra a membrana celular, o que provoca o encolhimento do material. Saravacos e Raouzeos (1986), estudando a secagem de passas de uvas, determinaram que o volume decresceu linearmente, até cerca de 75% do valor inicial, com o conteúdo de umidade, o qual também se reduziu nesta mesma faixa.

Gabas et al. (1999) determinaram o coeficiente de encolhimento da uva durante o processo de secagem em função da temperatura do ar e do pré-tratamento químico empregado nas amostras. Os autores constataram um decréscimo linear do volume em

função da umidade da uva. Além disso, ocorreu um aumento de 2,5% no coeficiente de encolhimento na faixa de temperatura entre 40 a 80°C, enquanto que com o aumento da concentração do pré-tratamento, o coeficiente de encolhimento teve uma diminuição em torno de 3,8%.

1.5 Cinética de Secagem com Encolhimento

O processo de desidratação de alimentos pode ser descrito utilizando-se um modelo de secagem apropriado, com equações diferenciais de transferência de calor e massa no interior do produto e na interface com o agente de secagem (ar). As propriedades de transporte e do material, tais como, difusão de massa, coeficiente de transferência de calor, condutividade térmica, entre outras, devem ser cuidadosamente estimadas para que possam ser aplicadas nas equações de modelagem matemática do processo. Demais propriedades como conteúdo de umidade de equilíbrio, encolhimento, densidade aparente, volume específico e porosidade também são necessárias no estudo da cinética de secagem, e têm sido tema de várias pesquisas (Madamba et al., 1994; Barbanti et al., 1994; Newman et al., 1996; Sabarez et al., 1997; Gabas et al., 1999; Karathanos, 1999).

A migração de água em sólidos representada pela equação da difusão (1.1) pode ser aplicada para a maioria dos grãos (arroz, trigo, feijão, soja, etc.) já que estes materiais apresentam uma pequena mudança de volume durante a secagem. Para alimentos de alto conteúdo de umidade como frutas e hortaliças em geral, a variação de volume é grande e por esta razão as soluções analíticas da Equação (1.1) não podem ser aplicadas.

Suarez et al. (1980) estudando a secagem de sorgo, consideraram a difusividade constante, baseados em outros autores que determinaram que a difusividade no trigo independe da concentração de água entre 12% e 30% (b.u.) de umidade.

Estudos têm sido realizados no que se refere à modelagem do processo de secagem de frutas e hortaliças, resolvendo-se analiticamente a equação de transferência de massa. Córdova-Quiroz et al. (1996) fizeram uma simplificação das condições de contorno na equação de transferência de massa para cenouras cortadas em fatias cilíndricas, introduzindo um número de Biot modificado. Este método mostrou-se capaz de ajustar as curvas experimentais de secagem de cenoura de forma adequada.

Apesar do comportamento da secagem de frutas e hortaliças serem extensivamente estudadas, não foram encontrados trabalhos na literatura estudando a cinética de secagem da ameixa considerando o efeito simultâneo do encolhimento e da difusividade efetiva em função da umidade.

1.6 Comportamento Reológico de Alimentos Sólidos

Fatores diversos tais como propriedades e características da matéria-prima, temperatura e umidade do ar de secagem, configuração do secador e distribuição do tempo de residência do produto no interior do mesmo, podem afetar as propriedades mecânicas dos alimentos desidratados. Porém, as relações entre a qualidade do produto desidratado e as condições do processo de secagem não foram até o momento suficientemente exploradas na literatura devido à limitada compreensão dos mecanismos físico-químicos que afetam a qualidade do produto e do efeito destes mecanismos sobre as propriedades de transporte. A variação das propriedades reológicas e mecânicas durante a secagem de um material

exercem grande influência sob o ponto de vista de suas características sensoriais, sendo um importante parâmetro a ser considerado na qualidade do produto desidratado.

A reologia é a ciência que estuda o escoamento e a deformação dos corpos quando submetidos à ação de uma força externa. A denominação de sólido aplica-se aos alimentos, que são capazes de manter sua forma e tamanho, até um determinado limite, sob a ação de forças que tendem a deformá-los. Vários autores têm observado que os alimentos se comportam de uma maneira predizível e que conceitos baseados nas teorias de elasticidade, plasticidade e viscosidade podem ser utilizados a fim de interpretar suas respostas frente às forças a eles aplicadas (Mohsenin, 1986).

A importância tecnológica, neste caso, pode estar relacionada, por exemplo, ao comportamento do alimento durante o processo de secagem, onde a qualidade da textura do produto desidratado depende, em grande parte, de sua resposta frente à aplicação das forças externas. De maneira geral, a análise dos parâmetros reológicos de um produto alimentício é realizada em função de seu conteúdo de umidade ou atividade de água. Parâmetros de compressão, tais como: tensão máxima, deformação máxima, índice de comportamento do sólido, medida da dureza, bem como os parâmetros viscoelásticos de alimentos, são de grande importância para uma adequada caracterização da textura dos mesmos. No caso de ameixas secas, essas propriedades têm sido pouco investigadas e a disponibilidade destas informações na literatura são escassas.

Katz e Labuza (1981) estudaram o efeito da atividade de água nas propriedades mecânicas de alguns alimentos (fatias de batata, pipoca, salgadinhos de milho, biscoito salgado). Eles encontraram mudanças nas propriedades reológicas destes produtos em função da atividade de água, e de acordo com o esperado do ponto de vista sensorial, a

aceitabilidade de todos estes produtos diminuiu com o aumento da atividade de água. As características reológicas de farinha de arroz extrusada foram determinadas por Ray e Clayton (1990) com a utilização de testes de compressão. Eles obtiveram uma diminuição linear da tensão aparente com o aumento da temperatura de secagem.

Lewicki e Spiess (1995) verificaram as características reológicas de uva passa utilizando testes de compressão-relaxação e mostraram que este produto possui um comportamento viscoelástico, com o componente elástico localizado principalmente na casca e com uma alta viscosidade em seu interior. Lewicki e Wolf (1995) determinaram as propriedades reológicas deste mesmo produto, porém variando a atividade de água, concluindo que os parâmetros reológicos da uva passa são fortemente afetados pela faixa de atividade de água entre 0,3 a 0,7.

Krokida et al. (1999), utilizando testes de compressão uniaxial, avaliaram o comportamento viscoelástico durante os processos de secagem e reidratação dos seguintes produtos: maçã, banana, batata e cenoura. Os parâmetros viscoelásticos obtidos em ambos processos, demonstraram a presença do fenômeno de histerese, levando os autores a concluir que, devido aos danos causados pelo processo de secagem, estes produtos não mantiveram as mesmas características viscoelásticas após a reidratação.

A utilização da reologia na análise e caracterização do comportamento dos alimentos tem sido realizada de forma lenta, devido principalmente a três fatores: a grande variedade e complexidade da composição e estrutura dos alimentos, a dificuldade de se adaptar e de se utilizar os modelos reológicos teóricos a fim de explicar os comportamentos observados nos materiais, e por último, a falta de uma instrumentação adequada (Peleg, 1984).

1.6.1 Aspectos Teóricos

O princípio básico da reologia dos sólidos é a lei de Hooke que define o sólido ideal como aquele que se deforma instantânea e proporcionalmente à magnitude da força aplicada e se recupera também instantaneamente ao ser retirada essa força. A seguinte equação descreve tal comportamento:

$$\sigma = E \varepsilon \quad (1.15)$$

onde σ é a força por unidade de área, E é o módulo de elasticidade e ε a deformação linear relativa. O valor de E é uma característica da estrutura do material.

O sólido elástico ideal é isotrópico e homogêneo, a tensão ou força aplicada se reparte uniformemente entre os enlaces interatômicos e a relação entre esta e a deformação produzida se mede, seguindo a lei de Hooke, pelo valor do módulo de elasticidade E .

Não se conhece nenhum alimento que possui o comportamento de um sólido ideal. Todos mostram um comportamento viscoelástico na sua resposta mecânica, isto é, além de um comportamento Hookeano, manifestam a presença de um componente viscoso. Devido a este último elemento, a deformação do sólido viscoelástico não é instantânea, se produz num tempo finito e mensurável.

Na maioria dos alimentos sólidos, a distribuição da força não é uniforme e os enlaces são distorcidos, produzindo uma deformação progressiva e não totalmente recuperável. A incidência do componente viscoso no seu comportamento mecânico não é desprezível, e deve-se levar em conta ao caracterizá-lo reologicamente, o que implica na necessidade de se aplicar uma teoria da viscoelasticidade linear (Shoemaker e Figoni, 1984), que foi desenvolvida para materiais poliméricos submetidos a tensões e deformações muito pequenas.

Os alimentos se comportam segundo a teoria da viscoelasticidade linear para pequenas deformações, onde neste caso a deformação resultante é função apenas do tempo. Porém, o comportamento geral dos materiais além de variar com o tempo, varia com a magnitude da força aplicada. Nestes casos, diz-se que o material apresenta um comportamento viscoelástico não linear. Não existe uma teoria geral que defina este comportamento não linear, e para caracterizar a resposta reológica dos alimentos sólidos estudam-se estes em condições experimentais que permitam a aplicação das bases teóricas que definem o fenômeno de viscoelasticidade linear (Karathanos et al., 1994). Diante da diversidade de comportamentos dos materiais reais e sua complexidade, recorre-se aos modelos mecânicos para explicar sua resposta à aplicação de uma ação externa.

A aplicação de forças externas na maior parte dos corpos reais provoca diferentes tipos de tensões internas e em várias direções, comportamento que, evidentemente, não corresponde a equações muito simples. Entretanto, para muitos experimentos com finalidade prática, os métodos descritos de cálculo da tensão são satisfatórios e constituem uma ferramenta útil para analisar o comportamento mecânico de diferentes sistemas.

Para a maior parte das aplicações alimentícias, é válida a expressão de Hencky para a deformação real (ϵ_H) (Lewicki e Spiess, 1995):

$$\epsilon_H = -\ln(1 - \epsilon_t) \quad (1.16)$$

onde: $\epsilon_t = [(h_o - h_t)/h_o]$ é a deformação aparente; h_o é a altura inicial da amostra e h_t é a altura da amostra no tempo t .

1.6.2 Modelos Reológicos

Cada modelo reológico explica um determinado comportamento, permitindo ser definido através de equações matemáticas, e representado graficamente em função das três variáveis implicadas: tensão, deformação e tempo.

Nos modelos mecânicos intervêm dois elementos simples que, combinados de distintas formas, representam diferentes comportamentos. Estes dois elementos são: o elemento elástico ideal que pode ser representado mediante uma mola e cujo comportamento fica definido pela sua constante elástica “E” e o elemento viscoso ideal que é representado por meio de um amortecedor onde o pistão move-se folgadoamente dentro de um líquido Newtoniano e cujo comportamento fica definido pela sua viscosidade η . O modelo de Maxwell, mostrado na Figura 1.1, é composto de uma mola e um amortecedor dispostos em série.

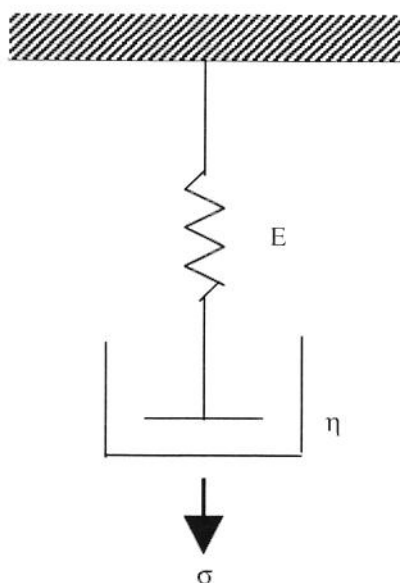


Figura 1.1 Representação esquemática do modelo de Maxwell.

No modelo simplificado de Maxwell, com uma deformação constante (ϵ_0), a tensão (σ) aplicada decresce a partir de σ_0 para $\sigma(t)$, após um tempo t (Krokida et al., 1998):

$$\sigma(t) = \epsilon_0 \left(E \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) + E_e \right) \quad (1.17)$$

onde E é o módulo de elasticidade do material, E_e é o módulo de elasticidade de equilíbrio e λ é o tempo de relaxação, que corresponde ao tempo necessário para que a tensão decresça de $1/e$ (aproximadamente 36,8%) de seu valor inicial, e pode ser escrito como η/E . Alguns alimentos viscoelásticos não seguem o modelo simplificado de Maxwell, necessitando de modelos mais complexos para descrever o seu comportamento. Um exemplo deste caso, é o modelo generalizado de Maxwell, que consiste de um número de elementos descritos na Figura 1.1, instalados em paralelo.

Uma modificação do modelo generalizado de Maxwell pode ser visto na Figura 1.2. Este modelo tem sido utilizado para interpretar dados experimentais de relaxação de tensão em alimentos viscoelásticos, e inclui um elemento elástico e dois elementos de Maxwell em paralelo.

As curvas de relaxação (tensão versus tempo) podem ser ajustadas através da equação (1.18), que fornece os parâmetros viscoelásticos do modelo generalizado de Maxwell.

$$\sigma(t) = \epsilon_0 \left(E_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda_1}\right) + E_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda_2}\right) + E_e \right) \quad (1.18)$$

As curvas de tensão–deformação são obtidas por compressão uniaxial da amostra com velocidade constante e obtenção da resistência desenvolvida (Mohsenin, 1986).

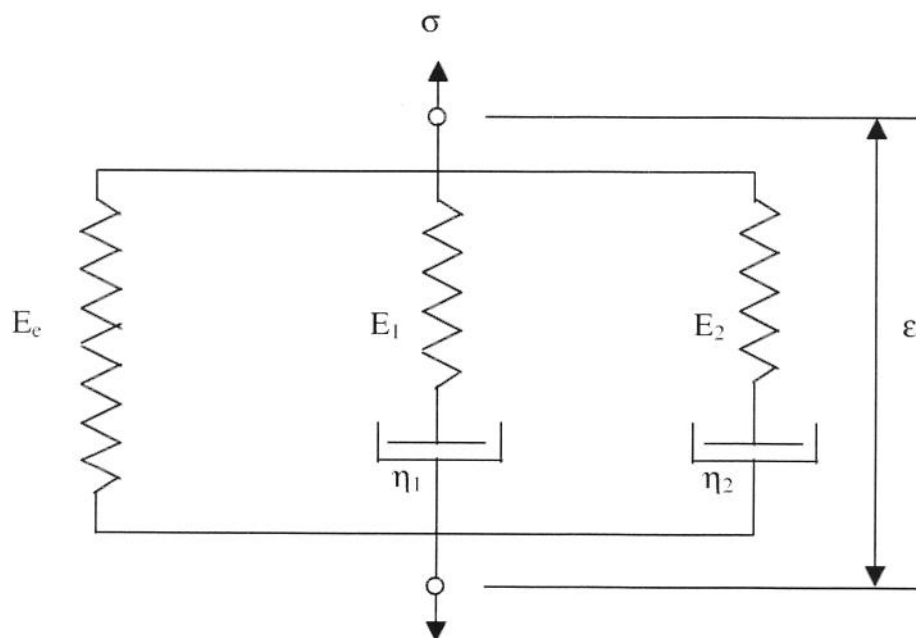


Figura 1.2 Modelo generalizado de Maxwell modificado de cinco elementos: Tensão, σ (kPa); deformação, ϵ ; constante elástica, E_i (kPa); coeficiente de viscosidade, η_i (kPa.s).

Um modelo empírico simples, do tipo lei da potência, foi desenvolvido por Roy e Peleg (1989) para correlacionar a força e a deformação real do material nos testes de compressão:

$$F = K (\epsilon_H)^n \quad (1.19)$$

onde K e n são os parâmetros da equação.

Esta equação empírica (1.19) também é aplicada pelos autores para correlacionar os dados de tensão-deformação do material durante os testes de compressão. A expressão fica:

$$\sigma = K (\epsilon_H)^n \quad (1.20)$$

Krokida et al. (1998), analisando os parâmetros reológicos de alguns produtos agrícolas desidratados, utilizaram a seguinte equação para ajustar a curva tensão-deformação, e prever o comportamento viscoelástico destes materiais:

$$\sigma = E\varepsilon + (\sigma_{\text{máx}} - E\varepsilon_{\text{máx}})(\varepsilon/\varepsilon_{\text{máx}})^p \quad (1.21)$$

onde:

$\sigma_{\text{máx}}$ = tensão máxima;

$\varepsilon_{\text{máx}}$ = deformação máxima;

E = parâmetro elástico que representa a parte linear da curva tensão-deformação, e mostra a natureza elástica do material;

p = parâmetro viscoelástico que representa a parte exponencial da curva tensão-deformação.

A dependência destes parâmetros com a umidade é descrita pelas seguintes equações:

$$\sigma_{\text{máx}} = a/X^n + bX^m \quad (1.21a)$$

$$\varepsilon_{\text{máx}} = \exp(-kX)(1-q) + q \quad (1.21b)$$

$$E = cX^r \quad (1.21c)$$

$$p = gX^s \quad (1.21d)$$

onde:

σ = tensão;

ε = deformação;

X = conteúdo de umidade em base seca;

a, b, c, g = parâmetros viscoelásticos;

n, m, r, s = expoentes viscoelásticos.

As propriedades viscoelásticas dos alimentos também podem ser determinadas através do modelo normalizado de Peleg e Normand (1983). As curvas de relaxação são ajustadas com a equação linearizada descrita abaixo (Steffe, 1996):

$$\frac{\sigma_0 t}{\sigma_0 - \sigma(t)} = k_1 + k_2 t \quad (1.22)$$

onde k_1 e k_2 são parâmetros da equação.

Lewicki e Wolf (1995) utilizaram a equação (1.22) para ajustar as curvas de relaxação da uva passa, porém com força ao invés de tensão e observaram um aumento no valor de k_2 em altos valores de atividade de água, indicando um aumento no componente elástico das passas.

1.7 Degradação de Vitamina C

1.7.1 Vitamina C em frutos

A contribuição das frutas e hortaliças na dieta dá-se, principalmente, como fonte de vitaminas e minerais. A vitamina C é encontrada em concentrações razoáveis em todas as plantas superiores. Apesar das fontes mais ricas dessa vitamina serem vegetais frescos e frutas cítricas, ela é utilizada como parâmetro de sensibilidade, porque o ácido ascórbico é muito sensível às condições de processamento e pode ser utilizado como indicador da qualidade do produto (Prado et al., 1995).

Durante o processo de secagem de alimentos ocorrem numerosas transformações químicas e biológicas, umas desejáveis e outras indesejáveis. O favorecimento das transformações desejáveis e a inibição das indesejáveis são alguns dos principais objetivos do processo de secagem atual.

Alguns dos processos importantes na secagem de alimentos, cujas taxas de reação são afetadas pela temperatura, são: inativação e ativação de enzimas; *degradação de vitaminas*; desnaturação de proteínas; oxidação de diversos compostos; hidrólise de diversos compostos; crescimento de microrganismos; degradação do sabor e formação de sabores estranhos e escurecimento não-enzimático.

Na secagem de frutas ricas em vitamina C, a retenção dessa vitamina é de suma importância. Por outro lado, o escurecimento é importante para determinadas frutas e menos importante para outras. Infelizmente, nem sempre as transformações desejáveis e indesejáveis de um determinado produto são devidamente identificadas. Muitas vezes também, não há informação suficiente sobre a cinética das reações observadas e a sua dependência com a temperatura.

Embora, de modo geral a estabilidade da vitamina C aumente com o abaixamento da temperatura e a maior perda se dê durante o aquecimento de alimentos, como no caso da secagem, existem também casos de perda durante o congelamento, ou armazenamento de alimentos a baixas temperaturas (Prado et al., 1995).

Vários trabalhos de simulação em computador para prever a degradação de vitamina C durante a secagem foram desenvolvidos, e em sua maioria, visam otimizar as condições de processo (tempo/temperatura) e equipamentos a fim de obter uma retenção mínima deste nutriente (Lee e Labuza, 1975; Mishkin et al., 1984; Kajiyama, 1998; Zandoni et al., 1999).

1.7.2 Determinação de vitamina C

A degradação de vitamina C depende de diversos fatores os quais incluem oxigênio, pH, luz, temperatura e conteúdo de umidade do produto. O ácido ascórbico, quando em

condições desfavoráveis, oxida-se a ácido dehidroascórbico, que é convertido a ácido 2,3 dicetogulônico e, então, a produtos de degradação de pesos moleculares mais baixos. O ácido ascórbico desempenha, ainda, no organismo, a função de anti-oxidante biológico, uma vez que sua forma oxidada pode ser convertida novamente a ácido ascórbico por vários redutores naturais, mantendo-se assim o seu poder redutor. A atividade de vitamina do ácido dehidroascórbico tem sido discutida por diversos autores, sendo que alguns afirmam que essa conversão seria de 75 a 80% e outros que seria totalmente convertido. O ácido dicetogulônico não apresenta nenhuma atividade vitamínica (Moser e Bendich, 1991).

A determinação da vitamina C pode ser realizada através de métodos biológicos, químicos e físicos. Os métodos biológicos medem a atividade total de vitamina C. Estes procedimentos são raramente utilizados, já que os métodos químicos fornecem resultados mais precisos, baratos e rápidos. Os métodos químicos podem medir ácido ascórbico, dehidroascórbico e dicetogulônico, separadamente ou juntos.

A maioria destes métodos é baseada em reações colorimétricas, quando o extrato reage com um agente oxidante. Entre os reagentes recomendados tem-se: 2,6 diclorofenolindofenol, 2,4 dinitrofenilhidrazina, 4-metoxi-2-nitroanilina, azul de metileno, N-bromosuccinimida, iodo, íons cúpricos, etc. A extração do ácido ascórbico dos tecidos para posterior quantificação, é feita com soluções ácidas para prevenir a oxidação da vitamina. Entre as soluções extratoras empregadas estão as dos ácidos metafosfórico, oxálico, acético, tricloroacético (TCA) e suas combinações, ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), entre outros (Benassi, 1990).

A grande maioria dos trabalhos de determinação de vitamina C utiliza o ácido metafosfórico, no entanto, a literatura cita que para a análise de vitamina C em vegetais, o

ácido oxálico também pode ser usado com eficiência, pois além de ser econômico possui grande estabilidade (Benassi, 1990). Benassi e Antunes (1988) fizeram uma comparação sobre a utilização desses dois diferentes ácidos na determinação de vitamina C em alguns vegetais, e concluíram que não houve diferença significativa nos resultados.

Quanto à estabilidade dos dois ácidos, o metafosfórico é descrito na literatura como pouco estável, tendo-se que refazer a solução a cada semana. O oxálico é muito mais estável, podendo ser armazenado por várias semanas. Deve, no entanto, ser mantido no escuro para evitar a formação de peróxidos que podem destruir a vitamina (Association of Vitamin Chemists, 1966).

1.7.3 Cinética de degradação

O tipo de cinética de reação mais encontrado em alimentos é o de primeira ordem, em que a velocidade da reação (dC/dt) é diretamente proporcional à concentração (C) do material (vitamina, enzimas, etc.) presente:

$$\frac{dC}{dt} = k \cdot C \quad (1.23)$$

em que: C = concentração; t = tempo e k = constante de velocidade de reação de primeira ordem.

Se a concentração aumenta com o tempo, como no caso do escurecimento das frutas durante a secagem, então “ k ” possui sinal positivo. Ao contrário, como no caso da diminuição de vitamina C, o sinal é negativo.

Algumas reações encontradas em alimentos são de segunda ordem, outras de ordem zero e mesmo de ordem fracionária. No caso de reação de ordem zero:

$$\frac{dC}{dt} = k \cdot C^0 = k \quad (1.24)$$

isto é, a velocidade independe da concentração, sendo portanto, constante.

Em todos os casos, a velocidade é dada pela constante de velocidade “k”. Essa constante não varia com a concentração, mas é afetada pela temperatura.

A forma mais universalmente aceita para descrever a variação do valor da constante de velocidade com a temperatura é devido a Arrhenius:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (1.25)$$

em que: T = temperatura absoluta (K); R = constante dos gases (1,987 cal/K.gmol) e E_a = energia de ativação aparente (cal/gmol)

A energia de ativação, “ E_a ”, representa a energia mínima que uma molécula precisa atingir para sofrer a reação responsável pela transformação observada. Se o valor “ k_1 ” da constante de reação a uma temperatura “ T_1 ” é conhecido, então o seu valor “ k_2 ” a uma temperatura “ T_2 ” pode ser calculado pela forma integrada da equação (1.25), desde que “ E_a ” seja conhecido e independente da temperatura:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.26)$$

Integrando a equação (1.25) sem intervalos definidos obtém-se

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (1.27)$$

$$\text{ou} \quad k = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT} \right)} \quad (1.28)$$

em que “A” é uma constante.

Verifica-se, pelas equações (1.25) a (1.28), que a variação da velocidade da reação com a temperatura absoluta é tanto maior quanto maior a energia de ativação. Para $E_a = 0$, a velocidade não varia com a temperatura.

A cinética de degradação de vitamina C pode ser realizada simulando-se o produto, geralmente chamado de alimento “modelo” ou com o próprio material a ser estudado como por exemplo, frutas, batata, cenoura, tomate, entre outros alimentos (Villota e Karel, 1980; Mishkin et al., 1984; Frías e Oliveira, 2001).

CAPÍTULO 2

WATER SORPTION ENTHALPY-ENTROPY COMPENSATION BASED ON ISOTHERMS OF PLUM SKIN AND PULP

Journal of Food Science 65(4) p.680-684, 2000.

WATER SORPTION ENTHALPY-ENTROPY COMPENSATION BASED ON ISOTHERMS OF PLUM SKIN AND PULP

A.L.GABAS¹, F.C.MENEGALLI¹ and J.TELIS-ROMERO²

¹Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas Caixa Postal 6121 CEP 13083-970 Campinas SP Brazil

²Depto de Engenharia e Tecnologia de Alimentos - Universidade Estadual Paulista Caixa Postal 136 CEP 15054-000 São José do Rio Preto SP Brazil

ABSTRACT

The net isosteric heat and entropy of water sorption were calculated for plum, based on sorption isotherms obtained by the static gravimetric method at different temperatures (20-70°C). The GAB model was applied to the experimental data giving a good agreement between experimental and calculated values. The net isosteric heat of water sorption, estimated by applying Clausius-Clapeyron equation to sorption isotherms, was found to be different for plum skin and pulp, mainly at low moisture contents, and could be well adjusted by an empirical exponential relationship. Plots of enthalpy versus entropy provided the isokinetic temperatures for skin and pulp, indicating an enthalpy-controlled sorption process. Thermodynamic data on water sorption for plums were not found in literature, as opposed to prunes for which the data were abundant.

Key words: heat of sorption, enthalpy, entropy, isotherms, plum

INTRODUCTION

Plums (*Prunus domestica*) are the most widely distributed of all native fruits in America and can be consumed either fresh or dried. The prune industry relies on the dehydration of fresh plums to a moisture content of about 15–20% (dry basis), followed by the fruit rehydration in order to reach a moisture content of 35% or less. Many countries have a flourishing prune industry, including USA, France, Italy, Turkey, Chile, Argentina and Australia (Price *et al.*, 1997).

During dehydration of whole fruits, as in the case of grapes, plums, persimmons, cherries, etc., the skin acts as a semi-permeable membrane that controls the water transfer rate from the fruit to external medium. According to Riva & Masi (1986) and Gabas *et al.* (1999), water permeation through grape skin is the governing step of the drying process and the main resistance to water transport is attributed to the cellular layer and the soft wax fraction that cover the fruit. Additional resistance to water diffusion is due to the fruit pulp. Gabas *et al.* (1999) found significant differences in thermodynamic properties and water sorption isotherms of grape skin and pulp when analyzed separately.

The kinetics of drying of plums have been investigated by some authors at high temperatures (Newman *et al.*, 1996, Sabarez *et al.*, 1997); however, there has been relatively little work on the isotherms of this fruit, separately for skin and pulp. Besides, the majority of data found in literature is based on rehydrated prunes (Tsami *et al.*, 1990 and Tsami, 1991). In reality the drying process deals with fresh plums, and desorption isotherms obtained with this material would be more adequately used.

The water sorption isotherms and isosteric heat of sorption in dehydrated foods are essential for modeling various food processes and food storage. These properties can be

used to estimate the energy requirements of food dehydration and provide important information about the sorption mechanism and interaction between food components and water. Desorption isotherms permits estimation of water activities corresponding to the prevailing ambient relative humidity during drying process. On the other hand, the adsorption isotherm is very important in the storage stability of the dried fruit.

Moisture sorption data for various fruits and vegetables at different levels of temperature and water activity values are found in literature (Tsami *et al.*, 1990; Wang & Brennan, 1991; Kiranoudis *et al.*, 1993; Zhang *et al.*, 1996). The GAB (Guggenheim-Anderson-deBoer) equation has been suggested to be the most versatile sorption model available and has been applied successfully to various products (Zhang *et al.*, 1996; Kiranoudis *et al.*, 1997). It involves three constants physically related to water sorption. Two of these constants are functions of temperature (Maroulis *et al.*, 1988).

The application of the Clausius-Clapeyron equation to sorption isotherms is a widely used procedure for calculating the isosteric heat of sorption in food systems (Madamba *et al.* 1996, Sánchez *et al.* 1997, McLaughlin and Magee, 1998, Gabas *et al.*, 1999).

Calculation of the energy consumption during drying demands knowledge of the enthalpy of sorption in the entire range of moisture contents. Rizvi and Benado (1984) formulated an expression for the energy consumption during drying as a function of the isosteric heat of sorption and the moisture content. Kiranoudis *et al.* (1993), obtained the net isosteric heat of desorption for different vegetables (potato, carrot, tomato, green pepper and onion). In the case of potato and tomato, the net isosteric heat of desorption decreased rapidly with material moisture content and decreased smoothly for the other vegetables. In the case of fruits (Tsami *et al.*, 1990), the net isosteric heat of sorption was found to be

slightly negative for high values of moisture content, a phenomenon that was not observed in vegetables.

The enthalpy-entropy compensation, first applied by Bell (1937), is a promising theory which has been widely considered in investigations of physical and chemical phenomena involved in water sorption (Madamba *et al.*, 1996; Beristain *et al.*, 1996). The isokinetic theory may be an important tool in recognizing different mechanisms for water sorption under varying conditions. Ferro-Fontan *et al.* (1982) suggested the existence of a linear relationship between enthalpy and entropy for water sorption in some foods. Beristain *et al.* (1996) applied the enthalpy-entropy compensation for water adsorption of starchy foods and dried fruits, concluding that it was possible to find entropy-controlled adsorption processes at low moisture contents in foodstuffs of microstructure modified by temperature.

Our objective in this work was to determine the heats of water vapor adsorption and desorption in plum skin and pulp by means of sorption isotherms at different temperatures, as well as to analyze the enthalpy-entropy compensation for water vapor sorption and its effects in food process optimization.

MATHEMATICAL PROCEDURE

GAB Model

The GAB is a relatively simple model with a small number of physical meaningful parameters that can be applied to a large range of water activities. It is mathematically expressed as (Rizvi, 1995):

$$X = \frac{(C-1) K a_w X_m}{1 + (C-1) K a_w} + \frac{K a_w X_m}{1 - K a_w} \quad (1)$$

where X is the material moisture content (dry basis), a_w is the water activity, X_m is the monolayer (GAB) moisture content (dry basis), and C and K are temperature dependent constants, given by

$$C = C_o \exp\left(\frac{\Delta H_c}{RT}\right) \quad (2)$$

$$K = k_o \exp\left(\frac{\Delta H_k}{RT}\right) \quad (3)$$

In the above equations T is the absolute temperature; R is the universal gas constant, C_o and k_o are adjusted constants that account for the temperature effect, and ΔH_c and ΔH_k are expressed by

$$\Delta H_c = H_m - H_n \quad (4)$$

$$\Delta H_k = \lambda - H_n \quad (5)$$

where λ is the pure water heat of condensation and H_m and H_n are the heats of sorption of the water monolayer and multilayer respectively.

Determination of Thermodynamic Parameters

The net isosteric heat of sorption or enthalpy of sorption (q_{st}) is defined as the difference between the total heat of sorption (Q_{st}) and the heat of vaporization of water. It can be determined from the following equation, which is derived from the Clausius-Clapeyron equation (Rizvi, 1995):

$$\left. \frac{\partial \ln(a_w)}{\partial (1/T)} \right|_X = -\frac{Q_{st} - \lambda}{R} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (6)$$

where a_w is water activity; T is the absolute temperature; R is the universal gas constant and λ is the pure water heat of vaporization.

The isosteric heat of sorption is a differential molar quantity derived from the temperature dependence of the isotherm and its application requires the measurement of sorption isotherms at two or more temperatures (McLaughlin & Magee, 1998). An empirical exponential relationship between the isosteric heat of sorption and the moisture content, as proposed by Tsami *et al.* (1990), can be fitted to these quantities, according equation (7).

$$q_{st} = q_o \exp(-X_{eq}/X_o) \quad (7)$$

where q_o is the isosteric heat of sorption of the first water molecular layer, X_{eq} is the equilibrium moisture content, and X_o is the initial moisture content of a food material.

The change in molar differential entropy of desorption can be calculated from Gibbs-Helmholtz equation as used by Rizvi (1995):

$$\Delta \hat{S} = \frac{\Delta \hat{H} - \Delta \hat{G}}{T} \quad (8)$$

where the free energy is calculated as

$$\Delta \hat{G} = RT \ln a_w \quad (9)$$

Free energy changes resulting from water sorption are usually accompanied by changes in both the enthalpy and entropy. Substituting equation (9) in (8) and rearranging:

$$\ln a_w = \frac{\Delta \hat{H}}{RT} - \frac{\Delta \hat{S}}{R} \quad (10)$$

The isosteric heat of sorption or enthalpy of sorption and entropy can then be calculated from equation (10) by plotting $\ln a_w$ versus $1/T$ for certain values of the material

moisture content. The slope will correspond to $-\Delta\dot{H}/R$ and the linear coefficient to $\Delta\dot{S}/R$. This procedure may be repeated for several values of X , to establish the dependence of q_{st} on the moisture content.

Calculated values of ΔH and ΔS can be correlated according the following equation:

$$\Delta \hat{H} = T_B \left(\Delta \hat{S} \right) + \Delta G_B \quad (11)$$

where T_B is the isokinetic temperature and ΔG_B is the free energy at T_B .

The isokinetic temperature represents the temperature at which all reactions in the series proceed at the same rate. Since enthalpy and entropy are highly correlated, the compensation theory may be assumed to be valid for sorption (Madamba *et al.*, 1996). In order to confirm the existence of compensation, Krug *et al.* (1976a,b) recommended a test to compare the isokinetic temperature with the harmonic mean temperature T_{hm} which is defined as:

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n (1/T)} \quad (12)$$

where n is the total number of isotherms used. An approximate $(1-\alpha)100$ percent confidence interval for T_B may be calculated from:

$$T_B = \hat{T}_B \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{\text{Var}(T_B)} \quad (13)$$

where:

$$\hat{T}_B = \frac{\sum \left(\Delta \hat{H} - \overline{\Delta H} \right) \left(\Delta \hat{S} - \overline{\Delta S} \right)}{\sum \left(\Delta \hat{S} - \overline{\Delta S} \right)^2} \quad (14)$$

$$\text{Var}(T_B) = \frac{\sum \left(\Delta \hat{H} - \overline{\Delta G}_B - \hat{T}_B \Delta \hat{S} \right)^2}{(m-2) \sum \left(\Delta \hat{S} - \overline{\Delta S} \right)^2} \quad (15)$$

In equation (15), m is the number of $\left(\left(\Delta \hat{H} \right), \left(\Delta \hat{S} \right) \right)$ data pairs, $\left(\overline{\Delta H} \right)$ is the average enthalpy, and $\left(\overline{\Delta S} \right)$ the average entropy.

MATERIALS & METHODS

Sample Preparation

Samples of plum were acquired locally and kept at 7°C prior to their use. The fruits were pretreated in a solution of 1.5% ethyloleate for 30 seconds at 50°C, and then rinsed in a current of water. After that, the plums were peeled and the pulp cut in small pieces. Sorption isotherms were determined for skin and pulp separately.

Sorption Isotherms

The sorption isotherms of skin and pulp of the plums were determined by the static gravimetric method (Jowitt *et al.*, 1983), following adsorption and desorption procedures, in the temperature range of 20-70°C. Adsorption isotherms were obtained on samples, which have been dehydrated at 60°C to constant weight. Saturated salt solutions were prepared and transferred into separated jars in an amount to occupy a space of about 2 cm depth at the bottom. Duplicate samples were weighed into small plastic receptacles and placed on tripods in the jars, which were then tightly closed and placed in a temperature-controlled chamber. The required equilibration time was 4 to 5 weeks based on the change

in weight expressed on a dry basis, not exceeding 0.1% (0.001 g/g dry solids). The equilibrium moisture content was analyzed by the vacuum oven method (AOAC, 1990).

RESULTS & DISCUSSION

Sorption Isotherms

Table 1 presents the GAB constants of plum skin and pulp sorption isotherms obtained by nonlinear regression analysis. The listed determination coefficient, r^2 , was found to be satisfactory. The estimated values of the parameter X_m varied between 12.2 and 15.2 kg/kg (dry basis). Kiranoudis *et al.* (1993) found values varying between 18.2 and 21.2 kg/kg (dry basis) for vegetables, indicating that plums are somewhat less hygroscopic.

Table 1 - Estimated GAB parameters for plum skin and pulp

Plum Component	X_m (% dry basis)	C_o ($\times 10^3$)	ΔH_c (kJ/mol)	k_o	ΔH_k (kJ/mol)	r_c^2	r_k^2
Adsorption data							
Pulp	12.4	3.03	16.6	1.08	-0.252	0.99	0.98
Skin	12.2	0.32	20.6	1.06	-0.193	0.99	0.99
Desorption data							
Pulp	12.7	3.03	16.6	1.08	-0.252	0.99	0.95
Skin	15.2	0.10	23.0	0.93	0.118	0.99	0.92

The parameters ΔH_k and ΔH_c represent the mean values of the heat of sorption of water sorption by the dried material. ΔH_k is the difference between the enthalpy of sorption

of the monolayer and multilayer, and presented some negative values as shown in Table 1. These values are comparable to values in the range of -1.30 to -0.154 kJ/mol obtained by Tsami *et al.* (1990) for dried fruits. The estimated values for ΔH_c (Table 1) was 16.6 to 23.0 kJ/mol. ΔH_c represents the difference between the heat of condensation of water and the heat of sorption of a multi-molecular layer, and its large positive value was expected due to the strong exothermic interaction of water vapor with the primary sorption sites generally found in fruits.

Desorption isotherms at 20, 40 and 70°C for plum skin and pulp are shown in Figures 1A and 1B, respectively. The intersection of the isotherms ('crossing-over') at high water activity was more accentuated for skin than for pulp that presented only a tendency to the crossing (Fig. 1B). According to Saravacos *et al.* (1986) the unusual temperature effect on isotherms at high water activity range is a result of dissolution of sugars. Since this process is known to be endothermic, more sugar is being dissolved and thus more water is being held by the food products at higher temperatures. Plums contain about 10% of total carbohydrate and at high water activities the exudation of sugars occurred, which was more pronounced for skin.

Kapsalis *et al.* (1987) reported that the quantity of sugars present plays a key role in whether or not crossing of isotherms with temperature at high water activities will take place. Gabas *et al.* (1999) studying the thermodynamic models of grape (cv. Italy) obtained an inversion of isotherms at values of water activity lower than 0.75 in both skin and pulp of grape.

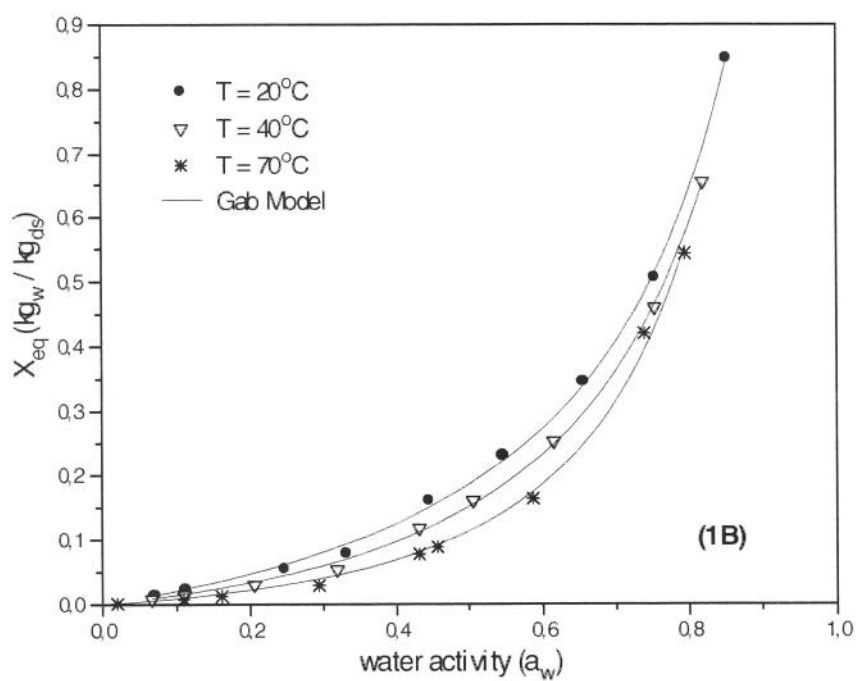
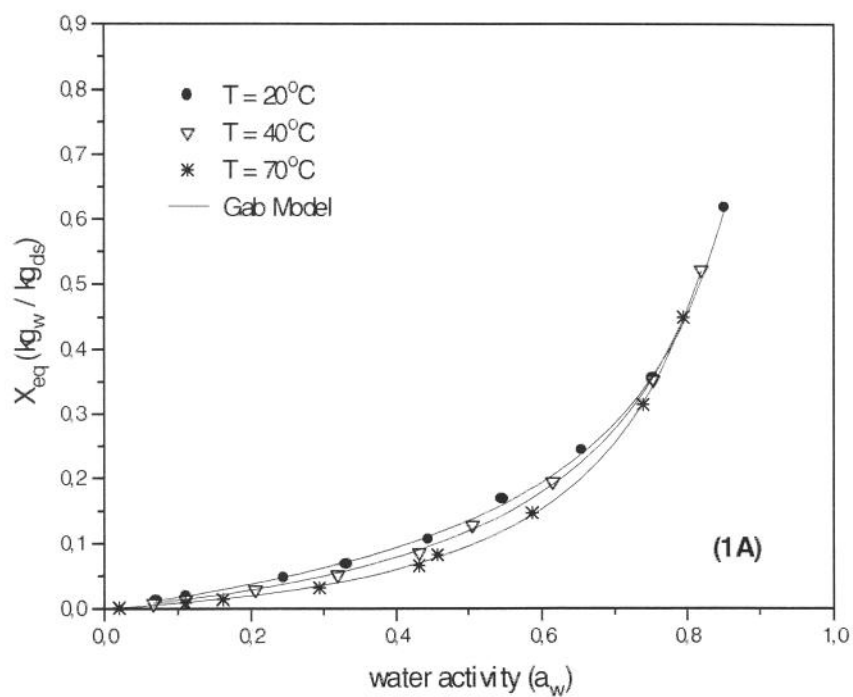


Fig. 1 – Desorption isotherms of plum skin (A) and plum pulp (B) at different temperatures.

Ayranci *et al.* (1990) reported that isotherm crossing may not be observed for fresh fruits since sugar should already be in the dissolved form throughout the whole water activity range. Roman *et al.* (1982) found a 'normal' temperature effect in desorption isotherms of apples, that is to say without isotherm cross-over at high water activities. This was attributed to the low fraction of monosacharides found in apples.

Thermodynamic Properties

The net isosteric heats of desorption of water (q_{st}) for plum skin and pulp are shown in Figure (2A). This curve shows the amount of heat required to removing water from a food starting from moisture content of 0.8 kg/kg dry basis to any moisture down to 0.025 kg/kg.

For very low moisture contents (< 0.1 kg/kg dry basis), the values of q_{st} (kJ/mol) are highly negative, which means that sorption is a compulsive reaction. According to Tsami (1991), the more negative the value of q_{st} , the higher the degree of binding of water on the food surface. From Figure (2A), at low moisture content, the values of q_{st} for pulp are lower (more negative) than those for skin, which means that the degree of water binding by pulp is higher than for skin. For a small increase in moisture content (up to 0.1 kg/kg dry basis) there is a steep increase in q_{st} , while at higher moisture content (up to 0.3 kg/kg dry basis) there is a further gradual increase. At the higher moisture content the differences between q_{st} for plum skin and pulp tend to disappear. According to Figure (2A), at moisture content less than 0.2 kg/kg the increase in the net isosteric heat of desorption of pulp should be considered in the simulation of energy requirement on the drying process of the plum.

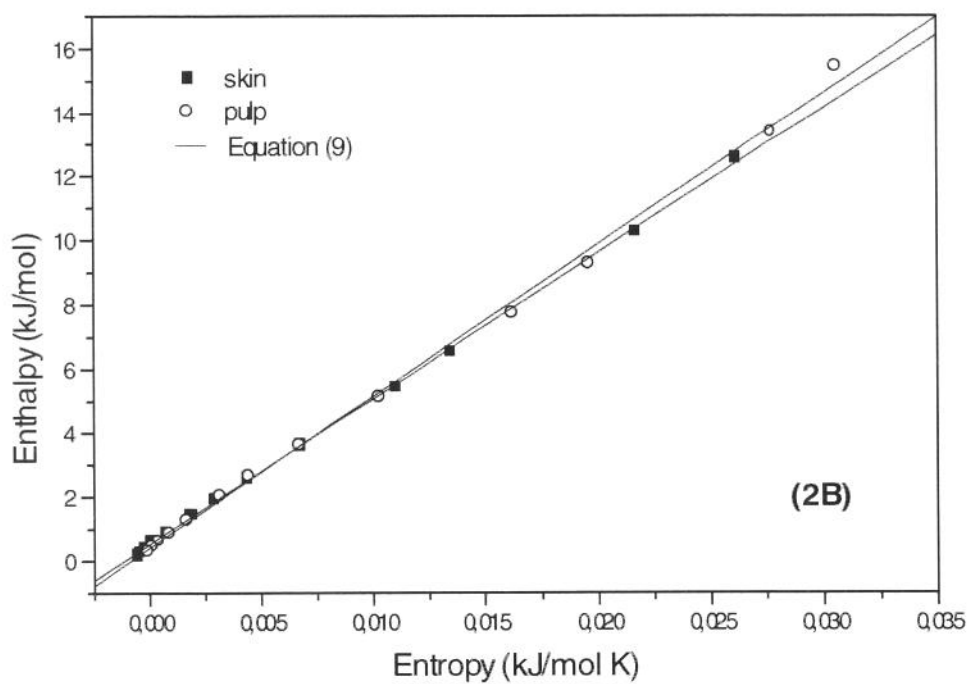
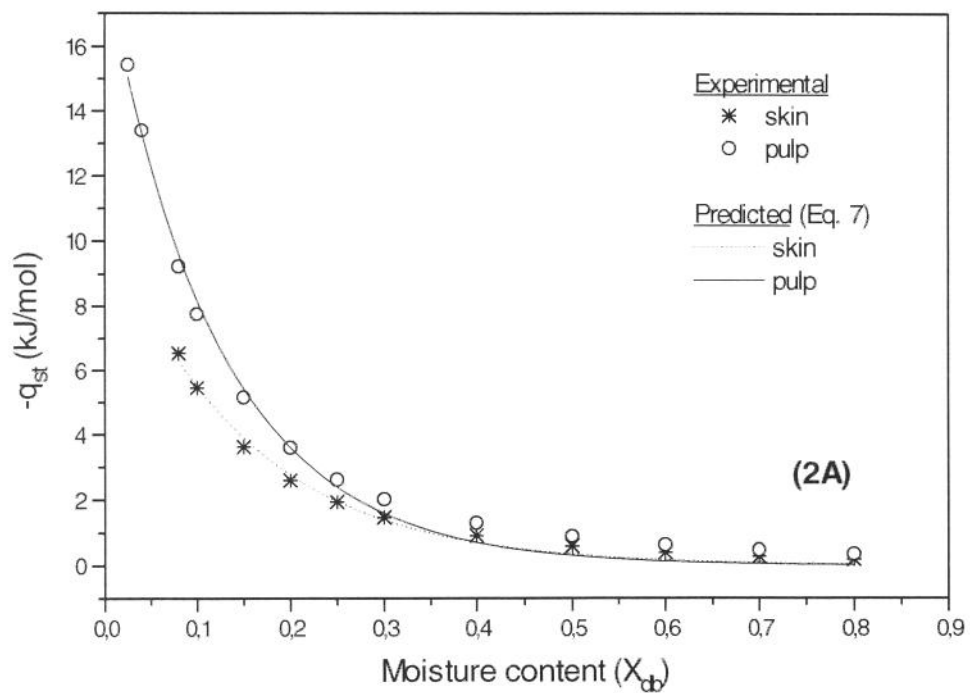


Fig. 2 – (A) Net isosteric heats of desorption of water in plum skin and pulp, and (B) enthalpy-entropy relationship for water desorption in plum skin and pulp.

The net isosteric heat of sorption reported in this work are comparable to those reported for dried fruits (Tsami, 1991), for apples (Roman *et al.*, 1982), for raisins (Saravacos *et al.*, 1986) and for grapes cv. Italy (Gabas *et al.*, 1999).

Table 2 shows the constants q_0 and X_0 and the values of the fit determination coefficient (r^2), which are satisfactory. A similar variation of these constants was observed by Tsami *et al.* (1990) for sultana raisins, figs, prunes and apricots and by Kiranoudis *et al.* (1993) for vegetables.

A plot of ΔH versus ΔS for plum skin and pulp is showed in Figure (2B). These values were obtained from the straight lines calculated by equation (10) at different moisture contents of the plum. The isokinetic temperature (T_B) was calculated by linear regression for all data sets within a 95% confidence interval. The harmonic mean temperature (T_{hm}) was obtained from equation (12). According to Krug *et al.* (1976a,b), a linear chemical compensation pattern exists only if $T_B \neq T_{hm}$.

Table 2 - Estimated parameters of the empirical equation (7) for plums

Plum Component	q_0 (kJ/mol)	X_0 (% dry basis)	r^2
Adsorption data			
Pulp	18.5	11.9	0.99
Skin	15.7	10.1	0.99
Desorption data			
Pulp	18.4	12.2	0.99
Skin	15.1	10.7	0.98

The isokinetic temperature for adsorption and desorption of plum skin was found to be 452.3 ± 6.5 K and 453.8 ± 6.6 K, while for pulp it was found to be 471.9 ± 13.9 K and 473.1 ± 14.4 . The adjusted r^2 value was 0.99 for all experimental data. The harmonic mean

temperature was calculated as 317.1 K, which was significantly different from all values of T_B described above, confirming the suitability of the isokinetic theory for water sorption of plum skin and pulp. According to Leffler (1955), if $T_B > T_{hm}$ the sorption process is enthalpy driven, while if the opposite condition is observed ($T_B < T_{hm}$), the process is considered to be entropy-controlled. The enthalpy-entropy compensation in plum (Figure 2B) presents only one mechanism of desorption in both skin and pulp in the entire range of moisture content studied. This mechanism is enthalpy controlled. This relationship suggests that the microstructure of skin and pulp of the plum is stable and does not suffer any changes during water sorption in the temperature range from 20 to 70°C. Similar results for enthalpy-entropy compensation was obtained by Beristain *et al.*, (1996) in sugar-rich foods (prunes, apricots, figs, raisins and apricots).

CONCLUSIONS

The sorption isotherm data obtained for plum skin and pulp permits the modeling dehydration process as well as the storage stability of this dried product. The inversion of the temperature effect at high water activity was a result of dissolution of sugars and was more pronounced for skin. The net isosteric heat of desorption of plum pulp was always lower (more negative) than those for skin, suggesting that there are more active polar sites on the surface of the pulp. In this way, at least in moisture contents less than 0.2 kg/kg, the increase in net isosteric heat of desorption for pulp should be taken into account to simulation the energy requirement for drying process of the plum. The enthalpy-entropy compensation for plum skin and pulp presented the same desorption mechanism. This mechanism is enthalpy driven at the entire range of moisture content studied.

NOMENCLATURE

a_w	Water activity
C	Constant in sorption isotherm GAB model in equation (1)
ΔG	Change in Gibb's free energy (J/mol)
ΔH	Change in enthalpy (J/mol)
K	Constant in sorption isotherm GAB model in equation (1)
n	Number of isotherms
q_{st}	Net isosteric heat of sorption (kJ/mol)
R	Universal gas constant (8.314 J/mol K)
r_c^2	Fit determination coefficient for the GAB parameters C_0 and ΔH_c (Table 1)
r_k^2	Fit determination coefficient for the GAB parameters k_0 and ΔH_k (Table 1)
ΔS	Change in specific entropy (J/mol K)
T	Absolute temperature (K)
$\hat{T}_B$	Estimated isokinetic temperature (K)
Var	Statistical variance
X	Moisture content
X_m	Constant in sorption isotherm GAB model in equation (1)

Superscript

$\wedge$	Molar variables
—	Average

Subscripts

B	Isokinetic
db	Dry basis
hm	Harmonic mean
m	First layer
n	Multilayers
w	Water

REFERENCES

- AOAC (1990). *Official Methods of Analysis*, 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, 1298p.
- Ayranci, E., Ayranci, G. & Zafer, D. (1990). Moisture sorption isotherms of dried apricot, fig and raisin at 20°C and 36°C. *J. Food Sci.* 55(6): 1591-1593.
- Bell, R.P. (1937). Relations between the energy and entropy of solution and their significance. *Trans. Faraday Soc.* 33: 496-501.
- Beristain, C.I., Garcia, H.S. & Azuara, E. (1996). Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. *J. Food Engng* 30: 405-415.
- Ferro-Fontan, C., Chirife, J., Sancho, E. & Iglesias, H.A. (1982). Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *J. Food Sci.* 47: 1590-1594.
- Gabas, A.L., Telis-Romero, J. & Menegalli, F.C. (1999). Thermodynamic models for water sorption by grape skin and pulp. *Drying Technol.* 17(4&5): 961-974.
- Jowitt, R., Escher, F., Hallstom, B., Meffert, H.F.T., Spiess, W.E.L. & Vos, G. (1983). *Physical Properties of Foods*. Applied Science Publishers, London and New York, 425p.

- Kapsalis, J.G. (1987). Influence of hysteresis and temperature on moisture sorption isotherms. In *Water Activity: Theory and Applications to Food*, ed. L.B. Rockland & L.R. Beuchat. Marcel Dekker, New York, 173-213.
- Kiranoudis, C.T., Maroulis, Z.B., Tsami, E. & Marinos-Kouris, D. (1993). Equilibrium moisture content and heat of desorption of some vegetables. *J. Food Engng* 20: 55-74.
- Kiranoudis, C.T., Tsami, E., Maroulis, Z.B. & Marinos-Kouris, D. (1997). Drying kinetics of some fruits. *Drying Technol.* 15(5): 1399-1418.
- Krug, R.R., Hunter, W.G. & Grieger, R.A. (1976a). Enthalpy-entropy compensation. 1 - Some fundamental statistical problems associated with the analysis of Van't Hoff and Arrhenius data. *J. Phys. Chem.* 80: 2335-2341.
- Krug, R.R., Hunter, W.G. & Grieger, R.A. (1976b). Enthalpy-entropy compensation. 2 - Separation of the chemical from the statistical effect. *J. Phys. Chem.* 80: 2341-2351.
- Leffler, J.E. (1955). The Enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. *J. Org. Chem.* 20: 1202-1231.
- Madamba, P.S., Driscoll, R.H. & Buckle, K.A. (1996). Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. *J. Food Engng* 28: 109-119.
- McLaughlin, C.P. & Magee, T.R.A. (1998). The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. *J. Food Engng* 35: 267-280.
- Maroulis, Z.B., Tsami, E., Marinos-Kouris, D. & Saravacos, G.D. (1988). Application of the GAB model to the moisture sorption isotherms for dried fruits. *J. Food Engng* 7: 63-78.

- Newman, G.M., Price, W.E., & Woolf, L.A. (1996). Factors influencing the drying of prunes 1. Effects of temperature upon the kinetics of moisture loss during drying. *Food Chem.* 57(2): 241-244.
- Price, W.E., Sabarez, H.T., Laajoki, L.G. and Woolf, L.A. (1997). Dehydration of prunes: kinetic aspects. *Agro-Food Industry Hi-Tech* 8(6): 454-460.
- Riva, M. & Masi, P. (1986). The influence of drying conditions and pretreatments on permeability to water of grape skin. *Drying 86 - Proceedings of the Fifth International Symposium on Drying*, 1, 454-460.
- Rizvi, S.S.H. (1995). Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: *Engineering Properties of Foods*, (M.A. Rao and S.S.H. Rizvi, eds.). Academic Press, New York, 223-309.
- Rizvi, S.S.H. and Benado, A.L. (1984). Thermodynamic properties of dehydrated foods. *Food Technol.* 38: 83-92.
- Roman, G.N., Urbicain, M.J. & Rotstein, E. (1982). Moisture equilibrium in apples data and theoretical considerations. *J. Food Sci.* 47: 1484-1488, 1507.
- Sabarez, H., Price, W.E., Back, P.J. & Woolf, L.A. (1997). Modeling the kinetics of drying of d'Agen plums (*Prunus domestica*). *Food Chem.* 60(3): 371-382.
- Sánchez, E.S., Juan, N.S., Simal, S. and Rosselló, C. (1997). Calorimetric techniques applied to the determination of isosteric heat of desorption for potato. *J. Sci. Food Agric.* 74: 57-63.

- Saravacos, G.D., Tsiourvas, D.A. & Tsami, E. (1986). Effect of temperature on the water adsorption isotherms of Sultana raisins. *J. Food Sci.* 51(2): 381-383, 387.
- Tsami, E., Maroulis, Z.B., Marinos-Kouris, D. & Saravacos, G.D. (1990). Heat of sorption of water in dried fruits. *Int. J. Food Sci. Technol.* 25: 350-359.
- Tsami, E. (1991). Net isosteric heat of sorption in dried fruits. *J. Food Engng.* 14: 327-335.
- Wang, N. & Brennan, J.G. (1991). Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. *J. Food Engng* 14: 269-287.
- Zhang, X., Liu, X., Gu, D., Zhou, W., Wang, R. & Liu, P. (1996). Desorption isotherms of some vegetables. *J. Sci. Food Agric.* 70: 303-306.

ACKNOWLEDGMENT

Acknowledgment is made to the Sao Paulo State Research Fund Agency, FAPESP, for financial assistance (Proc. 98/12283-5).

CAPÍTULO 3

DETERMINATION OF CONCENTRATION DEPENDENT EFFECTIVE MOISTURE DIFFUSIVITY OF PLUMS BASED ON SHRINKAGE KINETICS

Capítulo do Livro “Transport Phenomena in Food Processing” editado pela CRC Press (no prelo).

DETERMINATION OF CONCENTRATION DEPENDENT EFFECTIVE MOISTURE DIFFUSIVITY OF PLUMS BASED ON SHRINKAGE KINETICS

A.L. GABAS^a, F.C. MENEGALLI^a and J. TELIS-ROMERO^{b*}

^a Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas
C.P. 6121, Campinas, São Paulo, 13083-970, Brazil

^{b*} Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista
São José do Rio Preto, São Paulo, 15054-000, Brazil

Phone Number: +55-17-2212251; Fax Number: +55-17-2212299

E-mail address: javier@eta.ibilce.unesp.br

INTRODUCTION

Air-drying is one of the most used unit operations in food processing and mathematical modeling of the dehydration process is very useful in the design and optimization of dryers [1-2]. Nevertheless, theoretical simulations of drying processes require a substantial amount of computing time as a consequence of the complexity of diffusion equations governing the process. A drying process can be described completely using an appropriated drying model, which is made up of differential equations of heat and mass transfer in the inner of the product and at its interface with the drying agent (air). Knowledge of transport and material properties is necessary to apply any transport equation. Such properties as diffusivity, mass and heat transfer coefficients, as well as thermal conductivity, must be accurately estimated. Additional properties such as equilibrium moisture content, shrinkage, bulk density, specific volume and porosity are also required. Many review articles have been recently published concerning the estimation of

the above mentioned properties [3-9]. Shrinkage is common during drying and volume changes may affect the moisture removal rate. A study of the shrinkage phenomena is essential to better understand the drying kinetics and to improve the reliability of diffusivity based models [10-12].

Drying of plums (*Prunus domestica*) in drying tunnels produces prunes generally at about 14-19% moisture content (wet basis), which have sufficiently low water activity to avoid problems of microbial spoilage, allowing long-term storage of the fruit. These fruits are then rehydrated (35-40%) prior to packing and sale. Many countries have a flourishing prune industry, including USA, France, Italy, Turkey, Chile, Argentina and Australia [13]. The drying kinetics of plums is investigated as a function of temperature in the range of 50 to 80°C using a laboratory pilot-plant dryer. The volume change or shrinkage during thin layer convective air-drying is described by a correlation in respect to the water content [14]. The method for evaluating effective diffusivity as a function of moisture content and undergoing shrinkage during drying of plums is based on numerical solution to Fick's diffusion equation.

A number of studies have focussed on modeling the drying process of fruits and vegetables and solving the mass transfer equation analytically. Córdova-Quiroz *et al.* [15] obtained a simplification of boundary conditions of the mass transfer equation in cylindrical slabs of carrots. They developed an alternative simplification for the mathematical description of interfacial mass transfer, introducing a modified Biot number. Hernández *et al.* [16] proposed an analytical solution of a mass transfer equation with concentration dependence of shrinkage and constant average water diffusivity for mango slices and cassava parallelepipeds. In spite of the drying behavior of a range of fruits and vegetables has been extensively studied, there has been relatively little work on the kinetics of drying

of plums, mainly considering simultaneously shrinkage and diffusivity as a function of moisture content.

MATHEMATICAL MODEL

A mass balance for the drying process of the plums can be applied by considering it as a sphere (Figure 1), and according to the system of coordinates presented in Figure 2.

The partial differential equation resulting by the mass balance at a differential volume element $r^2(\sin\phi)\Delta\phi\Delta\psi\Delta r$, is shown as [17]:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \left(\vec{\nabla} \cdot \rho_A \vec{v} \right) = \left(\vec{\nabla} \cdot D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A \right) + r_A \quad (1)$$

where ρ_A = fluid density; t = time; r_A = chemical reaction; v = fluid velocity for all three directions of the system and D_{AB} = diffusion coefficient.

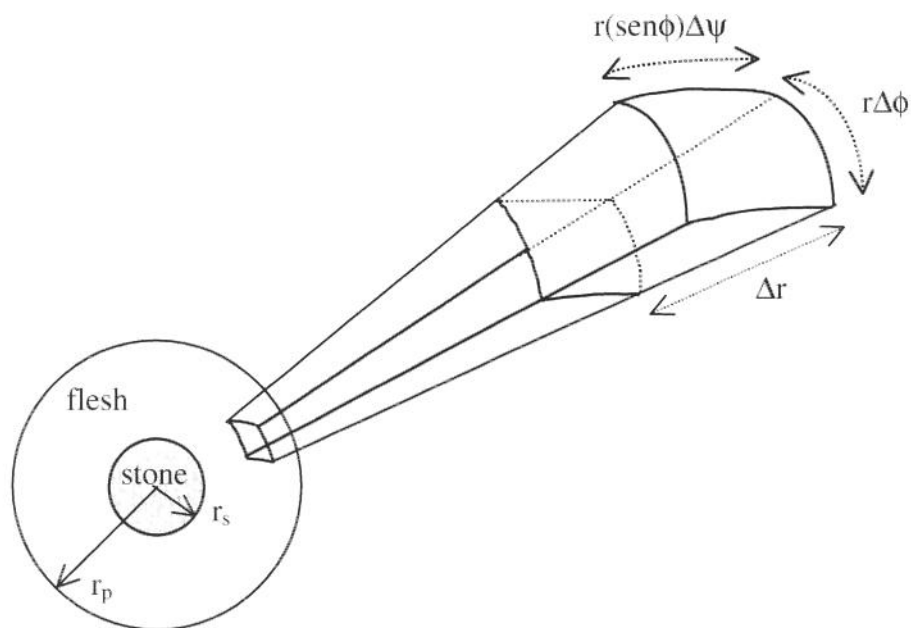


Figure 1. Differential volume element $r^2(\sin\phi)\Delta\phi\Delta\psi\Delta r$ by considering the plum as a sphere.

The following hypotheses are generally used to describe the mass transfer in solid drying: unsteady-state system, constant temperature and pressure, constant mass density and diffusion coefficient, negligible convective mass transfer and absence of chemical reactions. Thus, assuming that internal resistance controls the drying rate, the differential equation for spherical coordinates in terms of diffusion equation is [17]:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 \rho_A \quad (2)$$

where ρ_A is the local concentration.

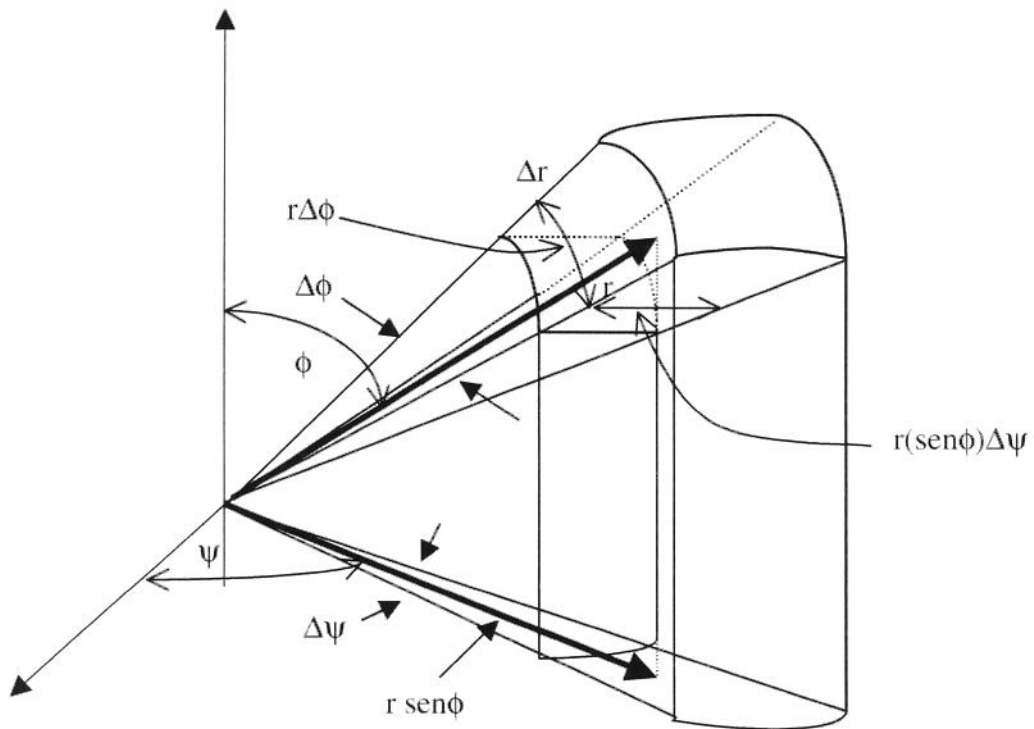


Figure 2. System of spherical coordinates with the volume element $r^2 (\sin \phi) \Delta \phi \Delta \psi \Delta r$ for the mass balance.

Most cereals (rice, corn, wheat, etc.) present a low change of volume during the drying process. Therefore, the analytical solution of equation (2) applies satisfactorily to the study of these materials. On the other hand, for high moisture content foods (potato, apple, persimmon, grape, plum, etc.) the volume variation is important and the analytical solution of equation (2) obtained for diffusivity and volume constant, is not applicable, since the shrinkage and diffusivity as a function of moisture content should be taken into account.

Drying process of plums can be studied by numerically solving the diffusion equation (Eq. 2), considering moving boundary conditions and diffusion coefficient as a function of moisture content according to the Murray and Landis [18] explicit method, which was modified by Gabito and Aguerre [19] and applied by Sobral [20] in texturized soy protein.

The plum is viewed as a composite spherical body comprised of two concentric materials (stone and flesh). The flesh component of the spherical plum is divided into N concentric spherical shells of equal thickness. The radial length of the fruit decreases due to shrinkage and consequently the thickness of each shell reduces as drying progresses.

The following dimensionless groups are necessary in order to put the equation (2) in a dimensionless form:

$$M = \frac{X - X_e}{X_o - X_e} \quad (3)$$

$$\xi = \frac{r}{r_{po}} \quad , \quad \text{in} \quad (r > r_s) \quad (4)$$

where M = residual moisture content; ξ = radial coordinate; X = moisture content; X_o = initial moisture content; X_e = equilibrium moisture content; r = radial coordinate, r_{po} = plum radius at time $t = 0$ and r_s = radius of the stone.

Substituting and rearranging the differential of equations (3) and (4), the diffusion equation in spherical coordinates is presented in the following form:

$$\frac{\partial M}{\partial Fo} = \frac{2}{\xi} \frac{\partial M}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 M}{\partial \xi^2} \quad (5)$$

with the initial and boundary conditions:

$$Fo = 0, \quad M = 1 \quad (5a)$$

$$\xi = 1, \quad \frac{\partial M}{\partial \xi} = -Bi_m M_s \quad (5b)$$

$$\xi = \frac{r_s}{r_{po}}, \quad \frac{\partial M}{\partial \xi} = 0 \quad (5c)$$

where Fo = Fourier mass number ($[D_{eff} \cdot t] / [r_{po}]^2$); Bi_m = Biot mass number ($[k_c \cdot K_{eq} \cdot r_{po}] / D_{eff}$) and M_s = dimensionless moisture content at the surface of the plums.

Equation (5) cannot be integrated, since it not represents a moving boundary system and the shrinkage was not still considered. In order to allow its integration, the following substantial derivative is defined:

$$\frac{dM}{dFo} = \frac{\partial M}{\partial Fo} \Big|_n + \frac{\partial M}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial Fo} \Big|_n \quad (6)$$

as well as the expression that relates the position of an arbitrary nodal point with the interface position:

$$\xi = \frac{n}{N} \xi_p \quad (7)$$

where: ξ = dimensionless radial coordinate ($r > r_s$); n = arbitrary nodal point; N = number of nodal points and ξ_p = dimensionless particle radius ($r_p(t) / r_{po}$).

Equation (7) can be derived to give:

$$\frac{\partial \xi}{\partial Fo} = \frac{n}{N} \frac{\partial \xi_p}{\partial Fo} \quad (8)$$

Substituting equations (6), (7) and (8) in the equation (5), the representative differential equation of the moving boundary system is:

$$\frac{dM}{dFo} = \left(\frac{2N}{n\xi_p} + \frac{n}{N} \left(\frac{\partial \xi_p}{\partial Fo} \right) \right) \frac{\partial M}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 M}{\partial \xi^2} \quad (9)$$

with the initial and boundary conditions:

$$Fo = 0, \quad M = 1 \quad (9a)$$

$$\xi = \xi_p, \quad \frac{\partial M}{\partial \xi} = -Bi_m Ms \quad (9b)$$

$$\xi = \frac{r_s}{r_{po}}, \quad \frac{\partial M}{\partial \xi} = 0 \quad (9c)$$

Equation (9) represents the diffusion equation expressing the drying process considering shrinkage. Considering that this equation can be expressed in finite differences, it is solved using equations (10), (11) and (12):

$$\frac{dM}{dFo} = \frac{M_{n,i+1} - M_{n,i}}{\Delta Fo} \quad (10)$$

$$\frac{\partial M}{\partial \xi} = \frac{M_{n+1,i+1} - M_{n-1,i+1}}{2\Delta \xi} \quad (11)$$

$$\frac{\partial^2 M}{\partial \xi^2} = \frac{M_{n-1,i+1} - 2M_{n,i+1} + M_{n+1,i+1}}{\Delta \xi^2} \quad (12)$$

Combination of equations (9), (10), (11) and (12) leads to:

$$M_{n,i+1} - M_{n,i} = \lambda_2 k \left(\frac{M_{n+1,i+1} + M_{n-1,i+1}}{2} \right) + \lambda_1 (M_{n-1,i+1} - 2M_{n,i+1} + M_{n+1,i+1}) \quad (13)$$

where:

$$\lambda_1 = \frac{\Delta Fo}{\Delta \xi^2} \quad (13a)$$

$$\lambda_2 = \frac{\Delta Fo}{\Delta \xi} \quad (13b)$$

$$k = \frac{2N}{n\xi_p} + \frac{n}{N} \left(\frac{\partial \xi_p}{\partial Fo} \right) \quad (13c)$$

i – temporary coordinate index;

n – space coordinate index;

with the following initial and boundary conditions:

$$Fo = 0, \quad M = 1 \quad (13d)$$

$$\xi = \xi_p, \quad \frac{(M_N - M_{N-1})}{\Delta \xi} = -Bi_m M_N \quad (13e)$$

$$\xi = \frac{r_s}{r_{po}}, \quad M_0 = M_1 \quad (13f)$$

A rearrangement of equation (13) will result in:

$$-\left(\lambda_1 + \frac{\lambda_2 k}{2} \right) M_{n-1,i+1} + (1 + 2\lambda_1) M_{n,i+1} - \left(\lambda_1 + \frac{\lambda_2 k}{2} \right) M_{n+1,i+1} = M_{n,i} \quad (14)$$

In this way, the integration of equation (2) consists in the solution of a system constituted by the development of equation (14) in a matrix form ($n = 1$ to $n = N-1$).

For evaluation of equation (13c), the particle radius and its derivation is determined by applying the finite difference:

$$\frac{\partial \xi_p}{\partial Fo} = \frac{r_{pi} - r_{pi-1}}{\Delta Fo \cdot r_{po}} \quad (15)$$

The particle radius at a time t_i and t_{i+1} is calculated from the relation between volume and moisture content experimentally obtained for the total drying time. The ΔFo term is evaluated as follow:

$$\Delta Fo = \frac{D_{eff}(\bar{x}) \Delta t}{r_{po}^2} \quad (16)$$

where Δt is a time interval between the sample collection in the drying experiments and $D_{eff}(\bar{x})$ (effective moisture diffusivity) is calculated through an iterative procedure aiming to adjust the experimental and calculated values of average residual moisture.

The group of equations (13a, b, c) was completed considering $\Delta \xi$ equal to $1/N$, since the nodal points number is constant.

In order to apply the boundary condition corresponding to Eq. (13e) it is necessary to evaluate the Biot mass number (Bi_m) by assuming a linear relationship between the food material moisture and the air moisture at equilibrium [15]:

$$Bi_m = \frac{k_c K_{eq} r_{po}}{D_{eff}} \quad (17)$$

$$Y^* = K_{eq} X \quad (17a)$$

The parameter K_{eq} represents an average partition constant. It may be evaluated with the equation suggested by Hernández *et al.* [16]:

$$K_{eq} = \frac{\int_{X_o}^{X_e} (Y^*/X) dX}{X_o - X_e} \quad (17b)$$

where

$$Y^* = \frac{a_w (P_{\text{vap}}/P)}{1 - a_w (P_{\text{vap}}/P)} \frac{18}{29} \quad (17c)$$

P = total pressure (atm); P_{vap} = vapor pressure of water at the drying temperature (atm) and a_w = water activity as a function of the solid average moisture content, evaluated from its sorption isotherm.

Data on water activity can be obtained from Chapter 2, where desorption isotherms of plum pulp was described by the GAB model.

The mass transfer coefficient that appears in Eq. (17) can be calculated by Eq. (18), an empirical equation applied to mass transfer between spheres and air for turbulent flow in fixed bed [22]:

$$\text{Sh} = 2 + 0.6 \text{Re}_p^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad (18)$$

where Sh = Sherwood number; Re_p = Modified Reynolds number and Sc = Schmidt number.

The water vapor diffusivity in the air is evaluated by the Schmidt correlation [23]:

$$D_{\text{vap}} = 0.083 \frac{(T_a + 273)^{1.81}}{273} \quad (19)$$

where D_{vap} = water vapor diffusivity in the air at a temperature T_a (m^2/h) and T_a = air temperature ($^{\circ}\text{C}$).

A computational program written in Fortran is applied to the numerical integration of equation (2). Equation (14) is written in a matrix form and solved using the Gauss-elimination procedure, obtaining the moisture profile. The space-averaged moisture content in a plum material is given by:

$$\langle X \rangle = \frac{\int_{r_s}^{r_p} X \, dr_p}{r_p - r_s} \quad (20)$$

and, in the dimensionless form:

$$\langle M \rangle = \frac{\int_{\xi_s}^{\xi_p} M \, d\xi_p}{\xi_p - \xi_s} \quad (21)$$

Equation (21) is integrated by using the composite Simpson's rule to calculate the average moisture content.

SHRINKAGE AND EFFECTIVE DIFFUSIVITY

The volume change or shrinkage during thin layer convective air-drying of plums is described as a linear function of moisture content by the following equation:

$$V / V_0 = A + B X \quad (22)$$

where V = volume (m^3); V_0 = initial volume (m^3) and A, B = constants.

Table 1 shows the constants A and B at different temperatures and the coefficient of determination (r^2), which presented satisfactory values. This equation is used to estimate the particle radius of the plum in the numerical solution described previously. Figure 3 shows the volume change of the plums at 50 to 80°C, where considerable shrinkage is observed, although with little influence of temperature. This can be attributed to the viscoelastic nature of the material, which suffers a structural collapse during drying.

Table 1. Constants of Eq. (22), which describes the volume change during drying of plums at different temperatures

T (°C)	A [*]	B [*]	r ²
50	0.174	0.172	0.998
60	0.181	0.174	0.988
70	0.191	0.175	0.997
80	0.193	0.178	0.998

^{*} all fits had significance level less than 5%.

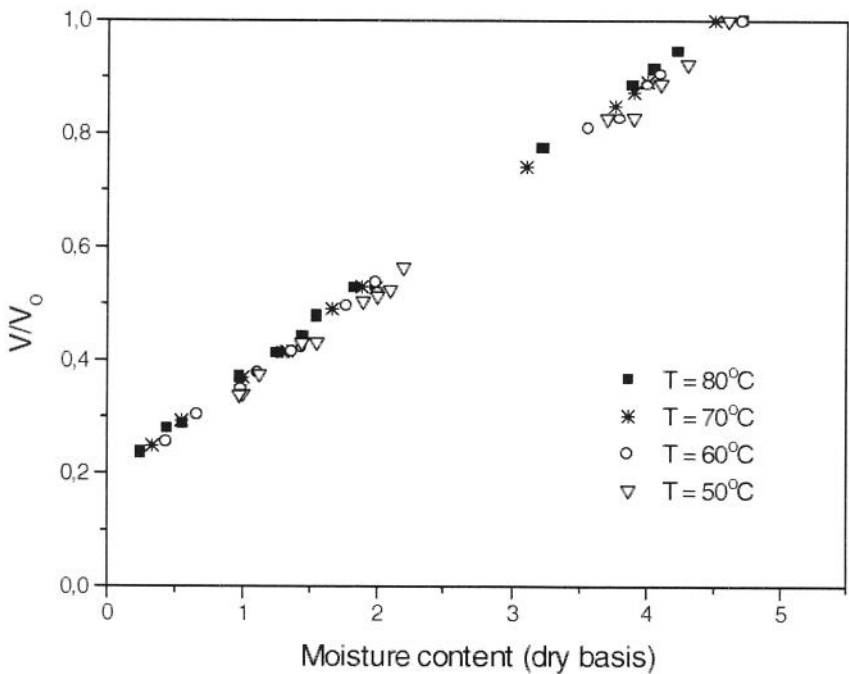


Figure 3. Shrinkage during drying of plums.

Similar results were obtained for thin layer drying of Thompson seedless grapes by Rhagavan *et al.* [10] that found a linear relationship of volume change as a function of the moisture content of the berries. Simal *et al.* [11] employed a diffusivity model with moving boundary conditions to simulate the drying kinetics of seedless grapes of Flame variety,

with the volume change being represented by plotting V/V_0 versus X/X_0 and by fitting a linear equation with similar constants.

The influence of air-drying temperature on the drying curves can be observed in Figure 4. As expected, the increase in the air temperature substantially shortens the drying time in comparison with that observed at 50°C. To evaporate 90% of water, the drying time at 60°C is shorter by 39.8%, at 70°C by 57.7%, and at 80°C by 70.5% of that at 50°C. Therefore, it is evident that, at the same water content, the drying rate is dependent on the air temperature. Induction periods or constant drying rate periods are not observed, and the drying is characterized only by the falling rate period. Barbanti *et al.* [5] during air-drying kinetics of some cultivar plums also observed that there was not a constant drying rate period in this process. The existence of only the falling rate period could be indicative of a diffusion-controlled type mechanism of drying.

It can be also seen in Figure 4 that the analytical model of Fick's Law (Equation 1.2), considering radius and effective diffusivity constants is not applicable to fit the experimental data in the final drying period. Moreover, during the drying period fitted by this model, the plums had not still reached the commercially desirable moisture content (approximately 0.15 kg water/kg dry matter). In addition, according to Figure 3, the radius of the plum is a function of moisture content, showing that shrinkage has to be taken into account during the drying process. The apparent agreement between the analytical solution of Eq. (2) applied for plums and the experimental data in a great part of the drying curves (Figure 4), could be explained supposing that there was a simultaneous decrease in the effective diffusivity and in the radius, in such a way that these effects were compensating.

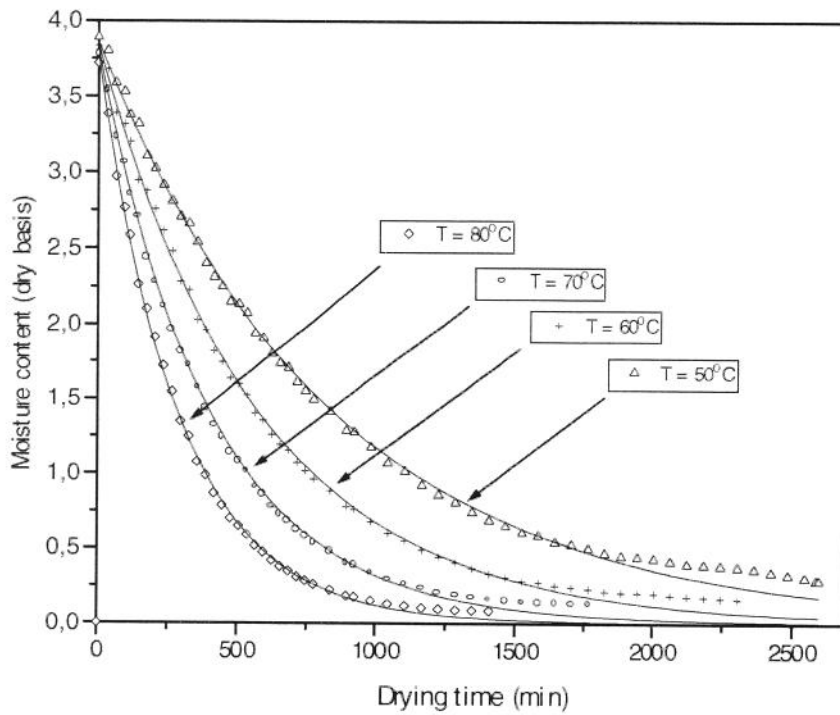


Figure 4. Drying curves of plums at different temperatures; symbols refer to experimental data; (—) Analytical solution from Eq. (2).

From the numerical solution of Fick's law, the effective diffusivity as a function of simultaneous shrinkage and moisture content can be calculated. Figure 5 presents the effective diffusivity behavior with decreasing moisture content of the plums, and it can be observed that this parameter is far from being constant during the process. The effective diffusivity is more influenced by moisture content at 80°C than at other temperatures. On the other hand, neglecting the initial inductive period, the effective diffusivity at 60 and 50°C change almost linearly with decreasing moisture content. The increase of effective diffusivity in this initial period could be attributed to the time that temperature of the plum takes to increase until reaching the drying process temperature.

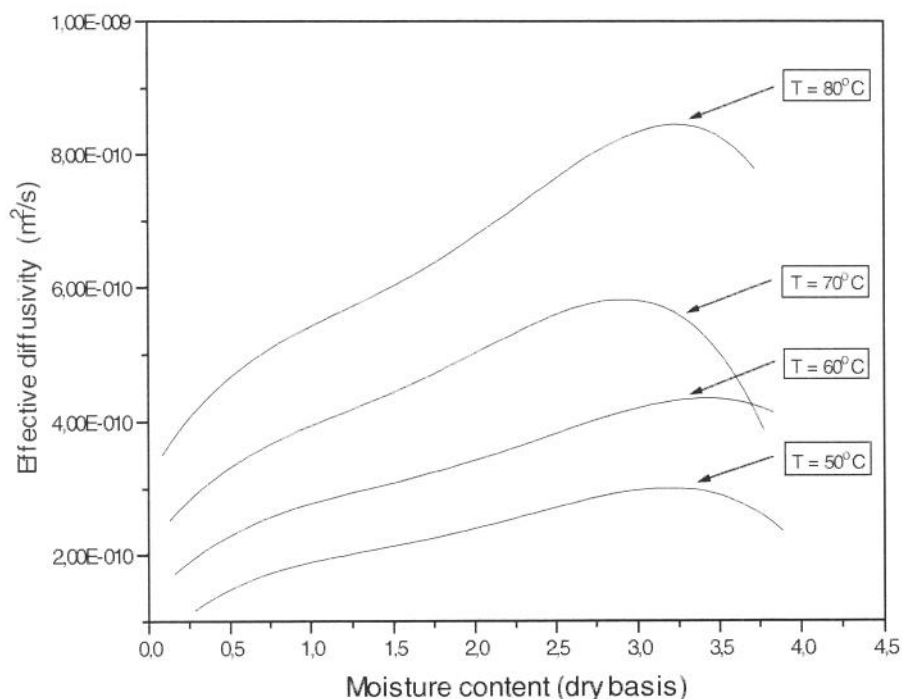


Figure 5. Variation of effective diffusivity with moisture content of plums at different temperatures.

According to Figure 6, in general, the temperature of the fruit begin to reach equilibrium with the drying air at moisture content of approximately 3.0 kg/kg dry mass. Sabarez *et al.* [24] reported that the resistance to moisture transfer through the skin layer is important during drying of plums, particularly in the early stages of drying. These authors conclude that the skin layer limits the maximum effective evaporation rate from the plum surface and provide significance resistance to initial moisture loss.

Raghavan *et al.* [10] obtained effective diffusivity values varying with moisture content under convective and microwave drying of grapes and these values were found to decrease with decreasing water content. Effective diffusivity coefficients considering shrinkage but not varying with moisture content were reported by Hawlader *et al.* [25] for

tomatoes and by Simal *et al.* [11] that obtained diffusivities of around 4.7×10^{-10} to 1×10^{-9} $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ for grapes. Sabarez and Price [24] studied the drying of plums of d'Agen variety and obtained D_{eff} values in the range of 4.3 to 7.6×10^{-10} $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ at 70° , 75° and 80°C .

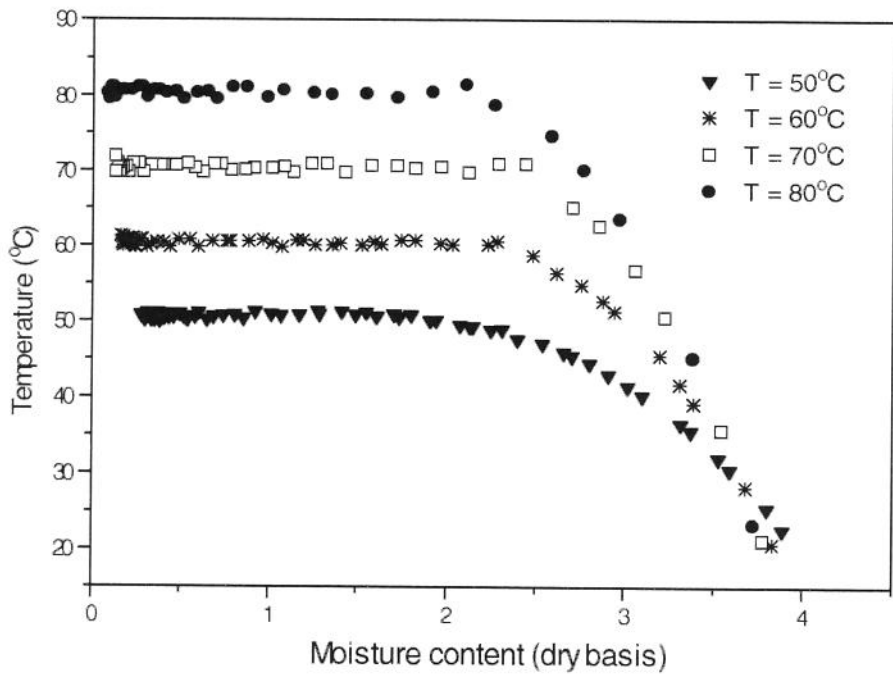


Figure 6. Evolution of temperature inside the plums during drying.

The temperature dependence of the diffusivity can be represented by an Arrhenius type equation [11, 26-27]. The activation energy for diffusion is calculated by taking a log plot of effective diffusivity at constant moisture content, against the reverse of the absolute air-drying temperature. The relationship between activation energy and moisture content is presented in Figure 7.

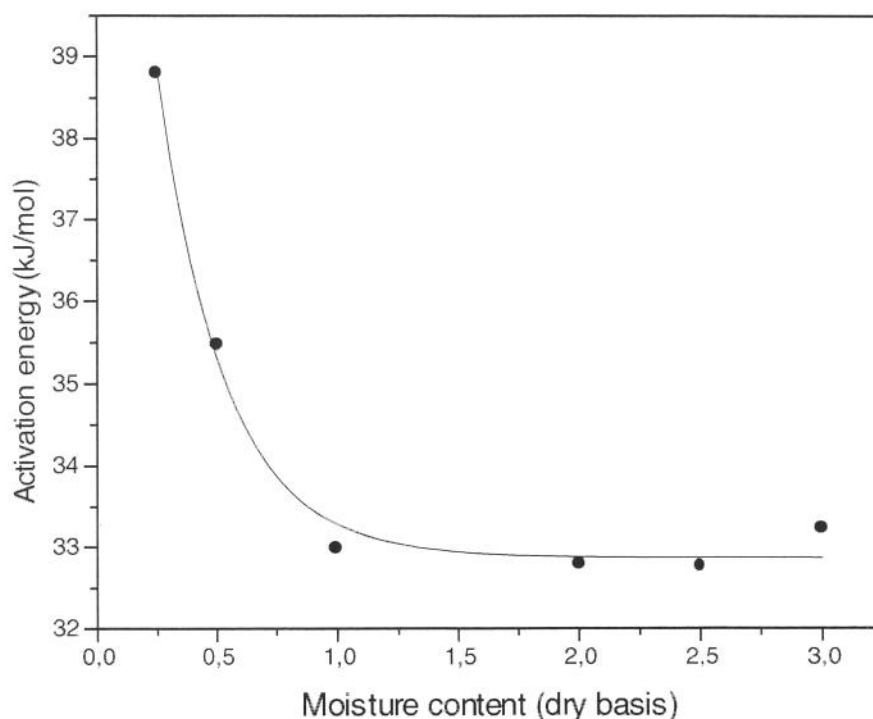


Figure 7. Relationship between activation energy for water diffusion and moisture content in plums undergoing drying.

The tendency of increasing activation energy with decreasing moisture content is expected, and the majority of researchers have admitted this effect, especially for the low moisture content range. Satisfactory values of determination coefficient (0.99) were obtained during fitting procedure.

CONCLUSIONS

The volumetric shrinkage of the plums results in a linear correlation with respect to the moisture content. The finite difference method can be used for more accurate predictions and simulation of the drying process, and effective diffusivity values can be

obtained as a function of moisture content and taking into account the shrinkage of the material. In general, these values are found to decrease with decreasing moisture content. The reported moisture diffusivity data at different temperatures fall within 1.2×10^{-10} and $8.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. These results lead to the conclusion that shrinkage and moisture content cannot be neglected in establishing reliable values of effective diffusivity. The activation energy for diffusion is also dependent on the moisture content. It increases with decreasing water content in plums undergoing drying.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge financial support from Sao Paulo State Research Fund Agency, *FAPESP* (Processes: 98/12283-5; 98/08738-7 and 98/05130-8).

REFERENCES

1. Madamba, P.S. 1997. "Optimisation of the Drying Process: An Application to the Drying of Garlic," Drying Technology, 15(1): 117-136.
2. Arrouz, S., Jomaa, W. & Belghith, A. 1998. "Drying Kinetic Equation of Single Layer of Grapes" Proceedings of the 11th International Drying Symposium, August 19-22, (B): 988-997.
3. Zogzas, N.P., Maroulis, Z.B. & Marinos-Kouris, D. 1994. "Densities, Shrinkage and Porosity of some Vegetables during Air Drying," Drying Technology, 12(7): 1653-1666.
4. Madamba, P.S., Driscoll R.H. & Buckle, K.A. 1994. "Shrinkage, Density and Porosity of Garlic during Drying," Journal of Food Engineering, 23: 309-319.
5. Barbanti, D., Mastrocola, D. & Severine, C. 1994. "Air Drying of Plums. A Comparison Among Twelve Cultivars," Sciences des Aliments, 14: 61-73.

6. Newman, G.M., Price, W.E. & Woolf, L.A. 1996. "Factors Influencing the Drying of Prunes I. Effects of Temperature upon the Kinetics of Moisture Loss during Drying," Food Chemistry, 57(2): 241-244.
7. Sabarez, H.T., Price W.E., Back, P.J. & Woolf, L.A. 1997. "Modelling the Kinetics of Drying of d'Agen Plums (*Prunus domestica*)," Food Chemistry, 60(3): 371-382.
8. Karathanos, V.T. 1999. "Determination of Water Content of Dried Fruits by Drying Kinetics," Journal of Food Engineering, 39: 337-344.
9. Telis, V.R.N., Gabas, A.L., Menegalli, F.C. & Telis-Romero, J. 2000. "Water Sorption Thermodynamic Properties Applied to Persimmon Skin and Pulp," Thermochimica Acta, 343 (1-2): 49-56.
10. Raghavan, G.S.V., Tulasidas, T.N., Sablani, S.S. & Ramaswamy, H.S. 1995. "A Method of Determination of Concentration Dependent Effective Moisture Diffusivity," Drying Technology, 13(5-7): 1477-1488.
11. Simal, S., Mulet, A., Catalá, P.J., Cañellas, J. & Rosselló, C. 1996. "Moving Boundary Model for Simulating Moisture Movement in Grapes," Journal of Food Science, 61(1): 157-160.
12. Sanjuán, N., Bermejo, M.V., Vivanco, D., Cañellas, J. & Mulet, A. 1996. "Drying Kinetics of Moscatel Cultivar Grapes" Proceedings of the 10th International Drying Symposium, July,30-August,2, (B):1069-1076.
13. Price W.E., Sabarez, H.T., Laajoki, L.G. & Woolf, L.A. 1997. "Dehydration of Prunes: Kinetic Aspects," Agro-Food-Industry Hi-Tech, 8(6): 29-33.
14. Gabas, A.L., Menegalli, F.C. & Telis-Romero, J. 1999. "Effect of Chemical Pretreatment on the Physical Properties of Dehydrated Grapes," Drying Technology, 17(6): 1215-1226.
15. Córdova-Quiroz, A.V., Ruiz-Cabrera, M.A. & García-Alvarado, M.A. 1996. "Analytical Solution of Mass Transfer Equation with Interfacial Resistance in Food Drying," Drying Technology, 14(7&8): 1815-1826.
16. Hernández, J.A., Pavón, G. & García, M.A. 2000. "Analytical Solution of Mass Transfer Equation Considering Shrinkage for Modeling Food-Drying Kinetics," Journal of Food Engineering, 45: 1-10.
17. Bird, R.B., Stewart, W.E. Lightfoot, E.N. 1960. Transport Phenomena. John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 554-560.

18. Murray, W.D. & Landis, F.L. 1959. "Numerical and Machine Solutions of Transient Heat Conduction Problems Involving Melting or Freezing," Journal of Heat Transfer, Transactions of the ASME, May: 106-112.
19. Gabitto, J.F. & Aguerre, R.J. 1985. "Solucion Numerica del Processo de Secado com Cambio de Volumen," Revista Latinoam. Transf. Cal. Mat., 9: 231-240.
20. Sobral, P.J.A. 1987. "Secagem de Sangue Bovino Incorporado a Proteína Texturizada de Soja, em Leito Fluidizado e em Leito Fixo," Ms. Thesis, FEA, UNICAMP, 171p.
21. Saravacos, G.D. 1986. "Mass Transfer Properties of Foods," in Engineering Properties of Foods, eds., M.A. Rao and S.S.H. Rizvi, Marcel Dekker, New York, pp. 169-221.
22. Dăscălescu, A. 1969. "Le Sechage et ses Applications Industrielles," Traduit par A. Panătesco, Dunod, Paris, France.
23. Sabarez, H.T. & Price W.E. 1999. "A Diffusion Model for Prune Dehydration," Journal of Food Engineering, 42: 167-172.
24. Hawlader, M.N.A., Uddin, M.S., Ho, J.C. & Teng, A.B.W. 1991. "Drying Characteristics of Tomatoes," Journal of Food Engineering, 14: 259-268.
25. Lewick, P.P., Witrowa-Rajchert, D. & Nowak, D. 1998. "Effect of Drying Mode on Drying Kinetics of Onion," Drying Technology, 16(1&2): 59-81.
26. Simal, S., Femenía, A., Llull, P. & Rosselló, C. 2000. "Dehydration of Aloe Vera: Simulation of Drying Curves and Evaluation of Functional Properties," Journal of Food Engineering, 43: 109-114.

CAPÍTULO 4

INFLUENCE OF DRYING CONDITIONS ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PRUNES

Drying Technology (no prelo)

INFLUENCE OF DRYING CONDITIONS ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PRUNES

A.L.Gabas, F.C. Menegalli

Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas
(UNICAMP), Campinas – SP, Brazil

F. Ferrari and J.Telis-Romero

Depto de Ciência da Computação e Estatística e Departamento de Engenharia e Tecnologia
de Alimentos - Universidade Estadual Paulista (UNESP), R. Cristóvão Colombo, 2265,
São José do Rio Preto – SP, Brazil, CEP 15054-000

Key Words and Phrases: fruit; relaxation behavior; rheological model; viscoelastic
properties

ABSTRACT

Rheological properties of rehydrated prunes were obtained applying compression-relaxation tests by using a Texture Analyzer TAXT2i. A mathematical development was adopted to determine the stress and area, along the deformation. Experimental data of stress versus time was fitted by using three different rheological models: generalized Maxwell, Normand & Peleg and Maxwell. Results showed that generalized Maxwell model can be used to describe the viscoelastic behavior of the samples. The rheological parameters obtained indicated that prunes exhibited elastic behavior more pronounced at low moisture content and drying air temperature. At high moisture content and temperature the sample became a more viscous and less rigid.

INTRODUCTION

Prunes are generally produced by drying fresh plums (*Prunus domestica*) with a stream of hot air. They can be consumed as ingredient of many commodities, such as bakery products (fruit bread, fruit loaf, cookies, coffee cakes, pies, etc.), dairy foods (ice-cream, yogurt, desserts, etc.), cereals and cereal-based products, confectionery foods, condiments and delicatessen products.

In recent years, much attention has been given to the quality of dehydrated products. Drying methods and physicochemical changes that occur during dehydration seem to affect color, texture, density, porosity and sorption characteristics of dehydrated product (Abbott, 1999; Lau *et al.*, 1999; Gabas *et al.*, 1999; Lewicki and Lukaszub, 2000; Krokida *et al.*, 2000; Telis *et al.*, 2000).

Rheology has been defined as “the science of deformation and flow when the material is subjected to an external force.” Rheological properties exert a considerable influence from a technological point of view, during drying of fruits and vegetables, being an important parameter to be considered in the quality of dehydrated product (Mohsenin, 1986).

In order to investigate textural characteristics of rice flour extrudates, Ray and Clayton (1990) used compression tests. It was observed that the apparent stress and compressive failure decreased linearly as the drying temperature increased. In general, the mechanical properties of cereals are dependent on water content. Katz and Labuza (1981) studied the effects of water activity on the sensory crispness and mechanical deformation of snack food products. Their results showed that the product became unacceptable, from a sensory standpoint, when the water activity fell in the range of 0.35 – 0.50. They concluded that this

critical water activity range (a_c) is the same water activity range where transformations from amorphous to crystalline occur in simple sugar food systems, and mobilization of soluble food constituents begins. These phenomena are responsible for the changes on rheological properties of this material. Under deformation, fruits and vegetables exhibit viscoelastic behavior, which depends on both the magnitude of applied force and the loading rate.

Lewicki and Spiess (1995) obtained rheological properties of raisins by using compression-relaxation tests. The relationship between force and apparent strain was well described by a power-law function, and the parameters represented the overall resistance of raisins to deformation. The results showed that raisins are viscoelastic bodies with the elastic component located mainly in the skin. Lewicki and Wolf (1995) also determined the rheological properties of raisins, however, considering the water activity changes of the berry. It was observed that the mechanical properties are strongly dependent on water activity in the range of 0.3 – 0.7. The effect of moisture content on force relaxation behavior was examined by Krokida *et al.* (1998) during drying of some agricultural products. Two different modes of viscoelastic behavior were found, one at high moisture content of fresh or slightly processed materials, that loss their elasticity, showing high turgor pressure (intact structure), and another at low moistures when the solid material has collapsed and experienced non-reversible structural damages (collapse of structure) regaining its elasticity.

Krokida *et al.* (1999) investigated the viscoelastic behavior of dehydrated products such as apple, banana, carrot and potato during rehydration. These samples were dehydrated by different drying methods and a compression test was applied after rehydration at various

moisture contents. They concluded that dehydrated products did not keep their viscoelastic behavior after rehydration due to structural damage occurring during the drying process.

Rheological parameters such as maximum stress, maximum strain, elastic modulus, solid behavior index and measure of stiffness of some fruits and vegetables are useful information for the textural characterization of the materials. For prunes these properties have not yet been investigated and information is very scarce in literature.

The purpose of this work was to determine the influence of air drying temperature on the rheological properties of rehydrated prunes, equilibrated at different water activities, as well as to analyze its effects on the dehydration process of this fruit.

Mathematical Modeling

In the usual stress relaxation test in food products, a fixed force (compression or tension) is applied at a fast strain rate on the sample, resulting in a fixed strain. The strain is kept constant and the stress is measured as a function of time, obtaining the stress relaxation curve, which supply the viscoelastic properties of the materials (Krokida et al., 1998).

For a small deformation (strain) many foods can be assumed to behave as linear viscoelastic materials. The simplest viscoelastic material representation is the Maxwell element, consisting of an elastic (spring) and a viscous (dashpot) element in series. For a simple Maxwell model, at constant strain, the applied stress (σ) decays from σ_0 to $\sigma(t)$, after time t (Mohsenin 1986):

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 \left(E_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda_1}\right) + E_e \right) \quad (1)$$

where $\sigma(t)$ denotes stress at any time “t”; ϵ_0 is a constant strain; E_1 and E_e are the moduli of the spring representing the ideal elastic body and equilibrium moduli, respectively and λ_1 is the relaxation time. According to Mohsenin (1986), the physical significance of relaxation time can best be appreciated considering that the relaxation time is the time required for the stress to decay to $1/e$ times or to 36.8 percent of its original value. Then, at constant strain (ϵ), a Maxwell element relaxes its stress exponentially at a rate determined by relaxation time (λ).

Most viscoelastic foods do not follow the simple Maxwell model (Eq. 1) and it is necessary more complex models to describe their stress relaxation curves. The generalized Maxwell model, consisting of a small number of parallel simple elements, has been applied in several food systems. The stress relaxation curve of this model can be described by the equation:

$$\sigma(t) = \epsilon_0 \left(E_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda_1}\right) + E_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda_2}\right) + E_e \right) \quad (2)$$

where λ_1 and λ_2 are the relaxation times; ϵ_0 is a constant strain; E_1 and E_2 are the moduli of the spring representing the ideal elastic body and the elastic moduli, E_e of this last spring corresponds to the equilibrium moduli in a stress relaxation test.

Peleg and Normand (1983) suggest that stress relaxation data can be calculated as a normalized stress (a normalized force term is also acceptable) and fitted to the following linear equation (Steffe, 1996):

$$\frac{\sigma_0 t}{\sigma_0 - \sigma} = k_1 + k_2 t \quad (3)$$

The best adjustment of the selected models to the stress relaxation data was determined by calculation of root mean square (RMS), expressed in percent:

$$\text{RMS} = 100 \sqrt{\frac{\sum ((\sigma_e - \sigma_p) / \sigma_e)^2}{N}} \quad (4)$$

EXPERIMENTAL METHODS

Materials

Samples of plums cv. Angeleno were acquired in a local market and stored at 7°C prior to their use. The fruits were pretreated in a solution of 1.5% ethylolate for 60 seconds at 50°C, and then rinsed with tap water.

Drying experiments were carried out in a fixed bed dryer equipped with a control system based on Fieldbus technology. The air temperature varied between 40 to 70°C with fixed velocity of 1.5 m/s. Dried samples with approximately 16% of moisture content (wet basis) were rehydrated in different desiccators, each containing a different saturated salt solution, to obtain different relative humidities. The salts used were K_2CO_3 ; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; NaNO_2 and NaCl to give water activities of 0.432; 0.516; 0.625 and 0.755, respectively. Prunes were stored in the desiccators at 25°C until they reached constant weight (about 5 weeks). Prunes stored in the 0.625 and 0.755 water activities were previous dipped into a 5% aqueous potassium sorbate solution in order to prevent microbial growth. After the rehydration process, prune stones were removed by using pointed tongs, carefully introduced in the samples from a little cut, and then removing the stone always at the same part of the fruit. Moisture content was determined using a vacuum oven at 60°C for 48 h (AOAC, 1990).

Rheological Properties

Compression-relaxation tests were performed with rehydrated prunes at room temperature (25°C) in the Universal TAXT2i Texture Analyser (Stable Micro System). Prunes were individually compressed using an acrylic cylinder probe of 45 mm of diameter and a constant deformation rate of 5 mm/min. Each experiment was performed in triplicate.

The apparent strain is defined as:

$$\varepsilon_t = ((h_o - h_t) / h_o) \quad (5)$$

Prune volume was assumed to be constant and does not change during the compression-relaxation test. Moreover, it was considered that this volume is the sum of the volume of a cylinder and the volume of a half torus surrounding it. According to the method applied by Lewicki & Spiess (1995) for raisins, the area of the longitudinal section along the longer axis of the prune is (Figure 1):

$$\text{Longitudinal area at time } t = (d_t - h_t)h_t + \frac{\pi h_t^2}{4} \quad (6)$$

$$\text{Longitudinal area at final time } t_f = (d_f - h_f)h_f + \frac{\pi h_f^2}{4} \quad (7)$$

Since the volume is constant the area of the longitudinal sections does not change, hence:

$$(d_t - h_t)h_t + \frac{\pi h_t^2}{4} = (d_f - h_f)h_f + \frac{\pi h_f^2}{4} \quad (8)$$

From apparent strain is evident that:

$$\frac{h_t}{h_o} = 1 - \varepsilon_t \quad (9)$$

$$\frac{h_f}{h_o} = 1 - \varepsilon_f \quad (10)$$

Substituting equations (9) and (10) in equation (8) the diameter of the product is:

$$d_t = d_f \frac{1 - \varepsilon_f}{1 - \varepsilon_t} + \frac{h_o \left(1 - \frac{\pi}{4}\right)}{1 - \varepsilon_t} \left[(1 - \varepsilon_t)^2 - (1 - \varepsilon_f)^2 \right] \quad (11)$$

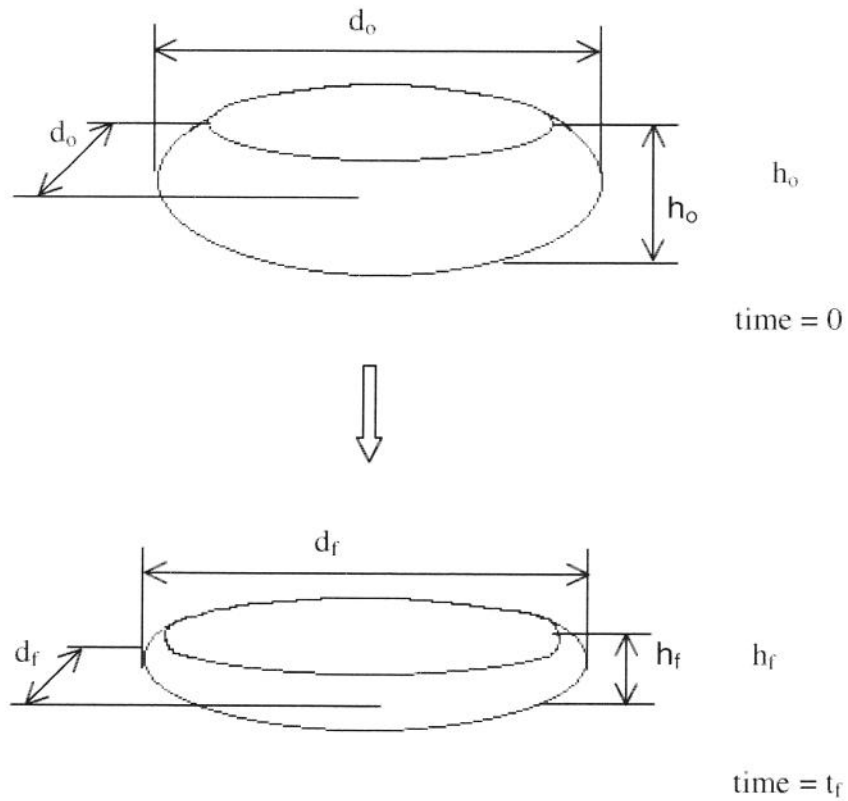


FIGURE 1. Assumed shape of a prune to the area calculation.

The area of the cross-section is:

$$A = \frac{\pi}{4} d_t^2 \quad (12)$$

Substituting equation (11) in equation (12), after rearrangement, the cross-sectional area of a deformed prune (without stone) is:

$$A_t = \frac{\pi}{4} \left(d_f \frac{1 - \varepsilon_f}{1 - \varepsilon_t} + \frac{h_o \left(1 - \frac{\pi}{4}\right)}{1 - \varepsilon_t} \left[(1 - \varepsilon_t)^2 - (1 - \varepsilon_f)^2 \right] \right)^2 \quad (13)$$

The final diameter (d_f) of each specimen was measured using a digital vernier caliper.

The relaxation behavior was studied at a constant deformation (strain) of 40% with the residual force (or stress) being continuously recorded as a function of time up to 10 min. The stress was calculated as force/area. Relaxation curves (stress versus time) as a function of drying temperature and water content were obtained, which provided useful information of the viscoelastic properties of prunes.

Sensory Evaluation

Samples dried at 40 and 70°C were submitted to two sensorial evaluation tests, simple triangular and acceptance. The simple triangular test was applied using a non-trained panel, composed by twenty students, teachers and employees of the Food Technology and Engineering Department at Universidade Estadual Paulista (UNESP). The acceptance test was realized by using a structured hedonic scale with nine points and a panel of fifty people not trained, at the same place of the triangular test. Results were statistically available by variance analyze and average test in order to verify if there was significant difference between the samples.

RESULTS AND DISCUSSION

Rheological Properties

The relaxation curves obtained for dried plums at air-drying temperature of 40°C and two extreme moisture contents ($X = 0.133$ and $X = 0.311$ kg/kg - wet basis) are presented in Figure 2. The bars show the standard deviation of the experiments, which were carried out in a triplicate form.

It shows an influence of moisture content in the stress relaxation curves mainly at 25 to 200 seconds. For the others drying temperatures the curves had similar behavior. Each experimental point represents the average of three measurements and the heterogeneity of the samples, normal in biological material, caused a considerable dispersion in some experimental points, mainly at low water activity. The average standard deviation of these conditions was about 5.2% and 7.2% for moisture contents of 0.133 and 0.311 kg/kg (wet basis), respectively. The solid line in the curves represents the Generalized Maxwell model, which provided better values of root mean square (RMS) and determination coefficient (R^2), when compared with the simple Maxwell model and Peleg & Normand model.

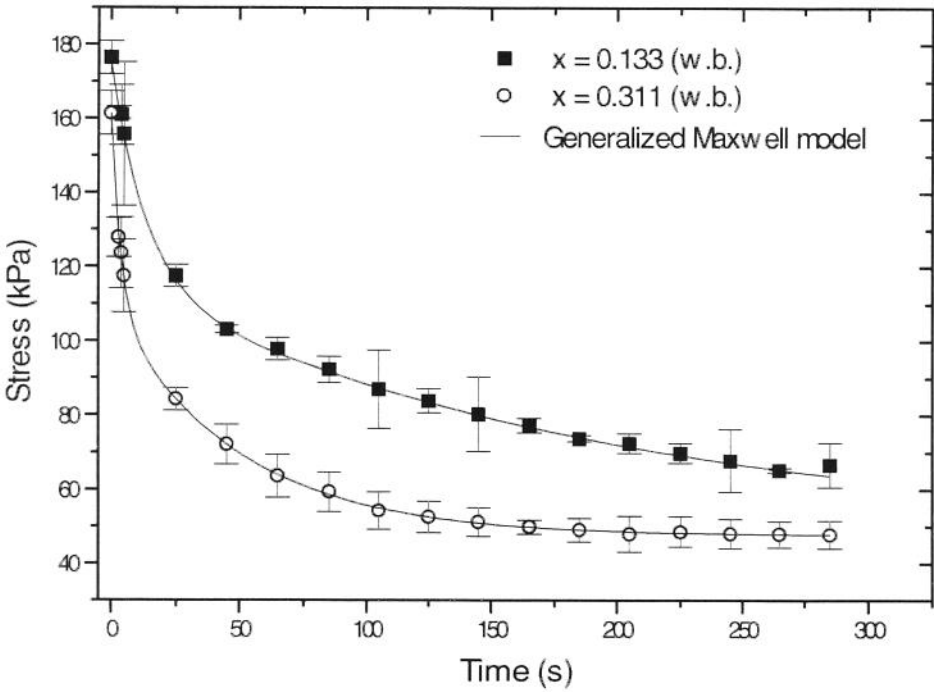


FIGURE 2. Stress relaxation curves for prunes at temperature of $T = 40^{\circ}\text{C}$: (■) Average experimental data at $X = 0.133$ kg/kg (wet basis); (○) Average experimental data at $X = 0.311$ kg/kg (wet basis); bars show standard deviation of triplicate measurements.

Tables 1 to 3 show the viscoelastic properties of the prunes for all tested models as a function of temperature and water activity, as well as the adjusted parameters, RMS and R².

According to the Maxwell model, the parameter λ is the relaxation time of the sample, which is the measure of the stress dissipation rate by the material. The relaxation time is also defined as (Mohsenin, 1986):

$$\lambda = \frac{\eta}{E} \tag{14}$$

Table 1. Rheological parameters of the generalized Maxwell model for prunes at different drying temperature and water activity.

T (°C)	a _w	E ₁ kPa	η ₁ kPa.s	λ ₁ s	E ₂ kPa	η ₂ kPa.s	λ ₂ s	E _e kPa	RMS (%)	R ²
40	0.432	167.4	32124.1	191.9	149.5	1973.4	13.2	121.1	0.103	0.99
	0.516	160.8	19907.0	123.8	143.1	1302.2	9.1	124.0	0.012	0.99
	0.625	156.8	9894.1	63.1	135.1	648.5	4.8	122.2	0.078	0.99
	0.755	152.8	7502.5	49.1	131.2	511.7	3.9	119.0	0.081	0.99
50	0.432	160.1	25199.7	157.4	134.1	1287.4	9.6	130.4	0.650	0.99
	0.516	157.1	17940.8	114.2	131.5	881.1	6.7	124.2	0.052	0.99
	0.625	156.2	9512.6	60.9	125.3	338.3	2.7	118.7	0.025	0.99
	0.755	148.6	7266.5	48.9	125.7	364.5	2.9	115.6	0.006	0.99
60	0.432	158.6	26042.1	164.2	134.8	1213.2	9.0	123.8	0.006	0.99
	0.516	154.9	17767.0	114.7	131.1	773.5	5.9	120.4	0.467	0.99
	0.625	150.8	9334.5	61.9	127.3	369.2	2.9	115.6	0.055	0.99
	0.755	148.0	7178.0	48.5	122.6	232.9	1.9	113.2	0.008	0.99
70	0.432	158.7	25376.1	159.9	130.5	835.2	6.4	121.1	0.006	0.99
	0.516	152.2	14611.2	96.0	121.7	523.3	4.3	124.6	0.006	0.99
	0.625	145.9	9031.2	61.9	127.1	241.5	1.9	113.6	0.325	0.99
	0.755	145.8	6838.0	46.9	119.9	215.8	1.8	111.0	0.018	0.99

From the values of λ_i and E_i , it was possible to calculate the viscosity (η_i) for different samples, which are presented in Tables 1 and 2. Figures 3 to 7 were plotted in order to permit visualization of the behavior of the viscoelastic parameters of the generalized Maxwell model for prunes, at different temperature and water activity.

Table 2. Rheological parameters of the simple Maxwell model for prunes at different drying temperature and water activity.

T (°C)	a_w	E_i kPa	η_i kPa.s	λ_i s	E_e kPa	RMS (%)	R^2
40	0.432	246.1	11369.8	46.2	170.3	6.44	0.98
	0.516	244.9	9869.5	40.3	155.8	1.43	0.98
	0.625	235.8	9125.5	38.7	124.6	3.88	0.97
	0.755	241.4	6179.8	25.6	124.3	16.77	0.97
50	0.432	226.3	11043.4	48.8	171.5	33.89	0.97
	0.516	229.3	11671.4	50.9	139.5	6.62	0.97
	0.625	270.7	6442.7	23.8	128.2	6.60	0.88
	0.755	206.0	7230.6	35.1	117.8	0.56	0.95
60	0.432	211.5	12965.0	61.3	159.8	0.45	0.97
	0.516	220.7	10262.6	46.5	145.7	42.17	0.97
	0.625	196.6	9299.2	47.3	117.1	3.37	0.94
	0.755	190.0	7448.0	39.2	114.7	1.60	0.92
70	0.432	205.8	9610.9	46.7	161.8	4.43	0.96
	0.516	206.9	13365.7	64.6	134.8	3.80	0.95
	0.625	200.3	7992.0	39.9	118.3	3.71	0.92
	0.755	178.0	6817.4	38.3	112.2	0.68	0.92

Figures 3 and 4 present the elastic (E) and viscous (η) parameters for the first and second element, respectively at temperature of 40°C. It can be seen a similar behavior in both elements, which trend to decrease with increasing water activity. The same behavior

was found for other temperatures. In the same way, Figure 5 shows that there was a tendency to decrease these parameters with increasing temperature for moisture content of 0.133 kg/kg (wet basis). Similar results were observed for the other range of water activity studied.

Table 3. Rheological parameters of the Peleg & Normand model for prunes at different drying temperature and water activity.

T (°C)	a _w	σ _o (kPa)	k ₁ (s)	k ₂	RMS (%)	R ²
40	13.3	171.3	49.7	1.5	1.86	0.99
	16.5	167.4	37.5	1.4	0.37	0.99
	21.7	151.0	32.3	1.4	0.92	0.99
	31.1	154.2	19.4	1.4	0.37	0.99
50	13.3	164.2	48.8	1.5	12.5	0.99
	16.5	153.0	50.8	1.4	1.87	0.99
	21.7	159.8	21.2	1.4	2.99	0.95
	31.1	137.8	26.3	1.4	0.35	0.97
60	13.3	156.9	60.7	1.5	0.18	0.99
	16.5	152.7	40.1	1.5	19.30	0.99
	21.7	133.9	34.3	1.4	2.13	0.96
	31.1	133.2	26.6	1.4	0.92	0.95
70	13.3	153.0	46.9	1.5	1.80	0.98
	16.5	138.8	66.9	1.4	2.22	0.97
	21.7	134.7	33.4	1.4	2.48	0.94
	31.1	123.6	31.0	1.4	0.60	0.94

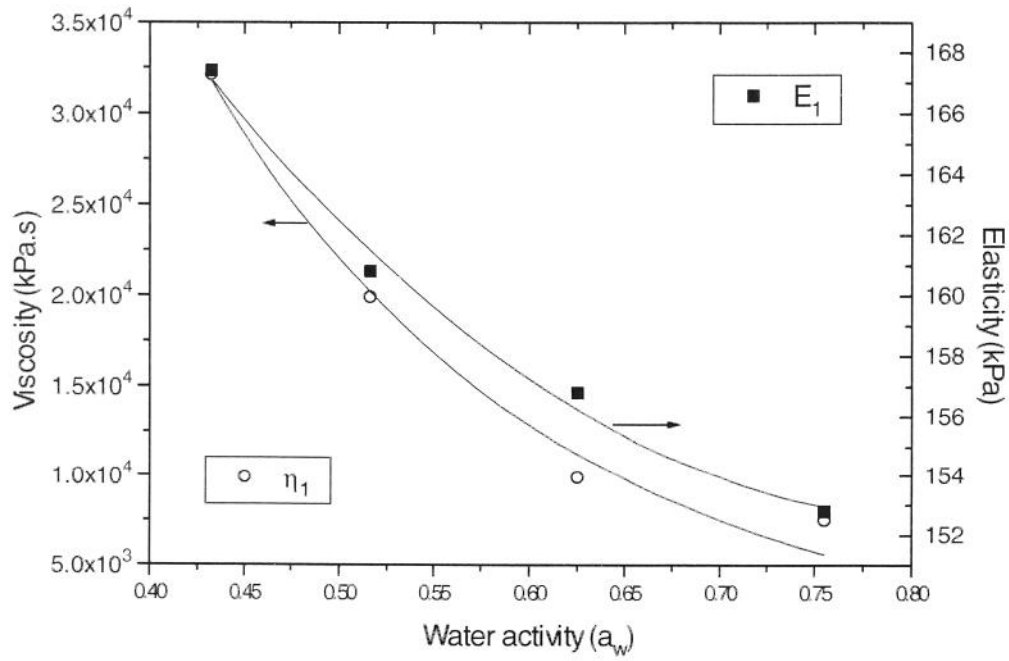


FIGURE 3. Parameters of the first element of generalized Maxwell model as a function of water activity at 40°C. (■) Elastic moduli (E_1); (o) Viscous moduli (η_1).

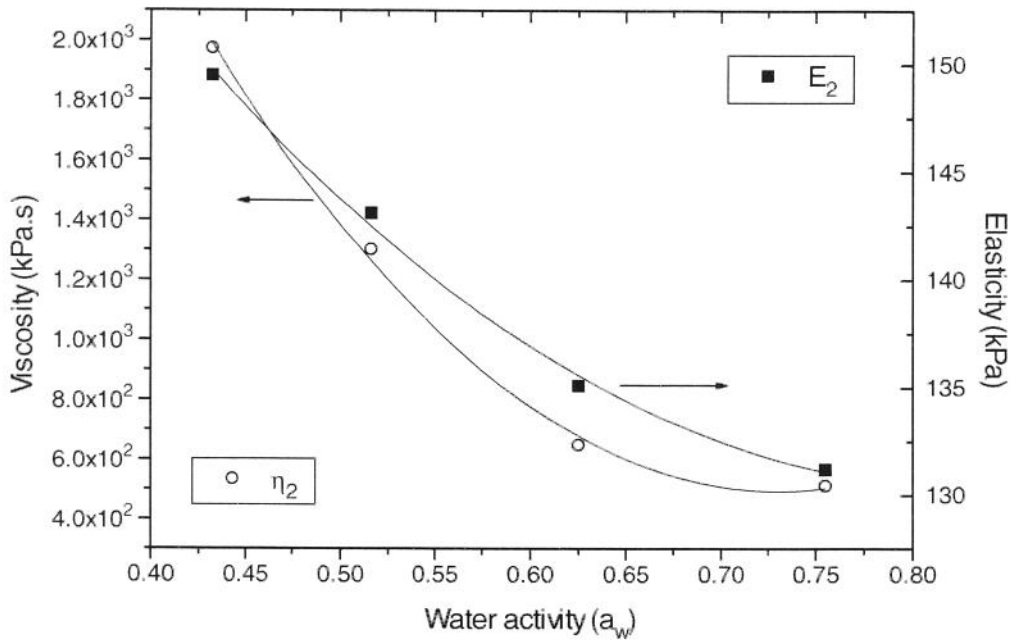


FIGURE 4. Parameters of the second element of generalized Maxwell model as a function of water activity at temperature of 40°C. (■) Elastic moduli (E_2); (o) Viscous moduli (η_2).

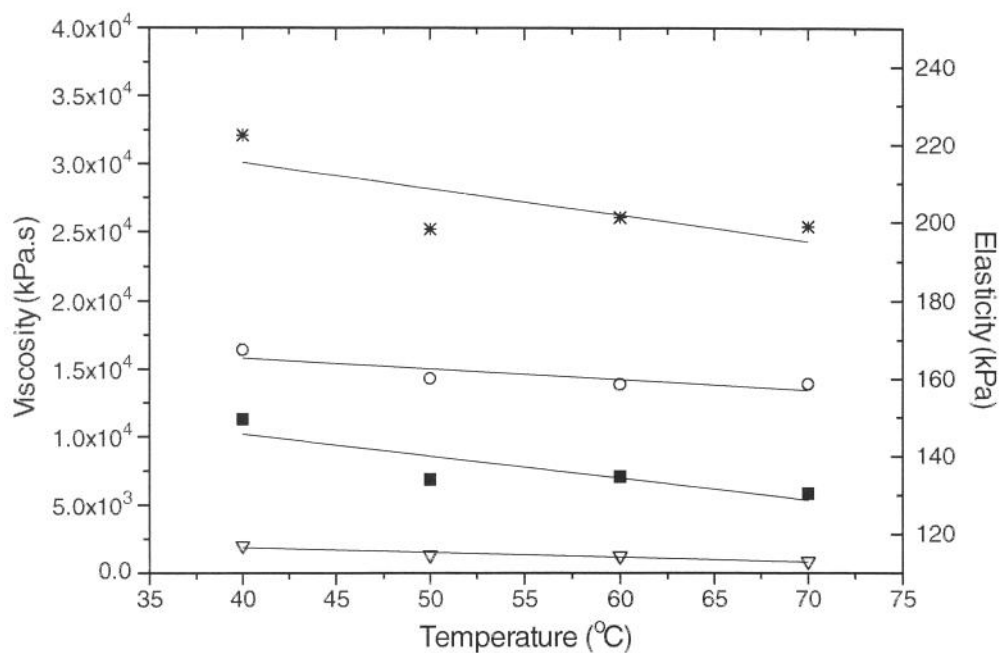


FIGURE 5. Influence of temperature on the rheological parameters of generalized Maxwell model at $X = 0.133$ kg/kg (wet basis). Elastic moduli: (o) E_1 ; (■) E_2 ; Viscous moduli: (*) η_1 ; (▽) η_2 .

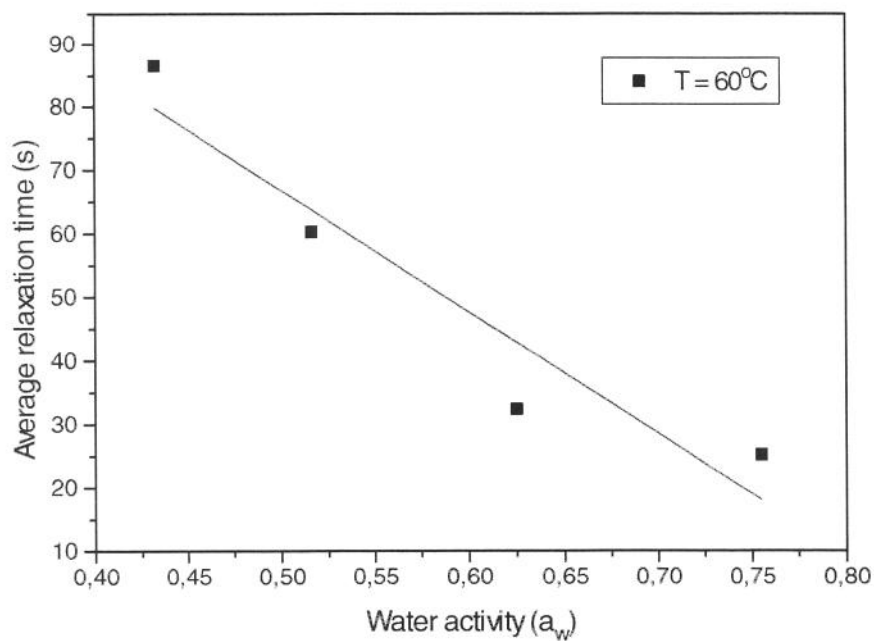


FIGURE 6. Average relaxation time as a function of water activity for temperature of 60°C .

It is interesting to note in Table 1 (generalized Maxwell model), that the elastic moduli E_i 's are not very affected by water activity, varying a maximum of 10% when water activity was increased from 0.432 to 0.755 at all drying temperatures. On the other hand, the viscous constants η_i exhibited a great effect of water activity and increased about 300% when a_w decreased from 0.755 to 0.432. This shows that relaxation times are mainly affected by the viscous modulus and could indicate that the structure components of prunes associated with the elastic behavior, as cellular wall materials, are less affected by water content than those related with viscous behavior, as for instance solutions contained into cells.

Materials that present a predominance of their viscous behavior (plastic) in detriment of its elastic character have smaller relaxation times, i.e., dissipate faster the applied stress.

According to Mohsenin (1986), in the case of the generalized Maxwell model, the relaxation time of the corresponding material can be obtained from the average of several relaxation times of the model. It was observed that the average relaxation times trend to decrease with increasing water activity for all drying temperatures. This behavior can be seen in Figure 6 for temperature of 60°C. It suggests that 'wet' prunes dissipated the compression stress faster than fruits with lower water activity indicating therefore a more viscous and less elastic character.

Karathanos et al. (1994) represented the viscoelastic behavior of raisins by using a three-element Maxwell model and obtained similar results, i.e., increasing moisture content affected the rheological properties of Corinth raisins by decreasing all the three relaxation times.

According to Figure 7, the average relaxation times were also affected by drying temperature, showing a slight decrease with increasing drying temperature at the same water activities. This indicates that samples dried at higher temperatures, and consequently at higher drying rates exhibited a less rigid material and more viscous behavior.

According to the sensory evaluation (simple triangular and acceptance tests), it was not found significant difference between prunes dried at 40 and 70°C. The difference of the rheological properties of the samples found by texturometer was not detected by the sensorial panel in the simple triangular test ($p<0.01$). In the same way, the acceptance was independent on the drying temperature process in the structured hedonic scale test ($p<0.01$).

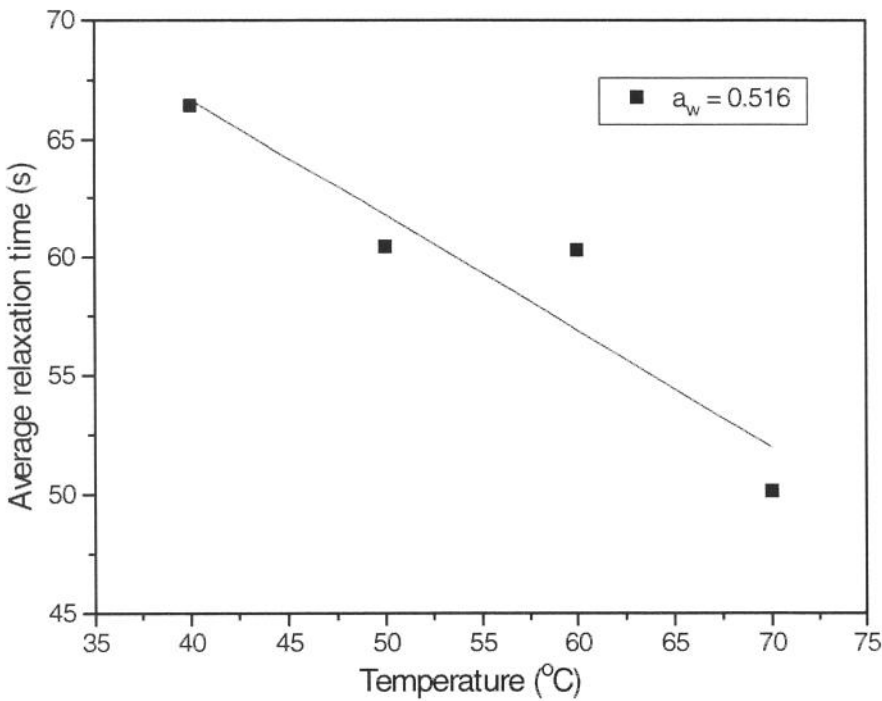


FIGURE 7. Average relaxation time as a function of temperature for moisture content of 0.165 kg/kg (wet basis).

Krokida et al. (1998), determined the viscoelastic properties for dehydrated carrot and potato, applying stress relaxation tests at different moisture contents and deformation rates. It was shown that two different modes of viscoelastic behavior coexists, one at high water content, where material loses its elasticity as water is removed with an intact structure and another at low moisture contents where the material regains its elasticity, presenting a collapsed structure. The range of a_w studied in the present work corresponds to the low moisture contents domain investigated by Krokida et al. (1999), where relaxation times decreased with increasing water content.

According to Lewicki and Wolf (1995), at water activities lower than 0.25, raisins behaved as brittle bodies. It is supposed that sugars in dry raisins are amorphous and the properties of the glass are important to the characteristics of the material. In this state the probability of breakage during compression is high. At water activities above 0.3, a plasticizing effect of water is manifested and raisins become a viscoelastic body, but up to $a_w = 0.4$, the elastic component is not strong because of the high viscosity of the interior of the berry. An increase in water activity leads to dilution of the sugar solution and increased the elasticity of the skin.

CONCLUSIONS

The generalized Maxwell model can be used to represent the relaxation modulus of viscoelastic prunes. Viscoelastic parameters were obtained as a function of drying air temperature and water activity. The relaxation times decreased with increasing water activity suggesting that 'wet' prunes dissipated the compression stress faster than the fruit with lower water activity, indicating therefore a more viscous and less elastic character. The

samples dried at higher temperatures exhibited a less rigid material and consequently more viscous behavior.

NOMENCLATURE

A	area (m^2)
d_f	final diameter (m)
d_t	diameter at a time t (m)
E	elastic moduli (kPa)
E_e	equilibrium elastic moduli (kPa)
h_0	initial sample height (m)
h_t	sample height at a time t (m)
k_1, k_2	constants of equation (3)
N	total experimental data points
R^2	determination coefficient
t	time (s)
λ	relaxation time (s)
σ	stress (kPa)
η	viscosity (kPa.s)
σ_{exp}	experimental stress (kPa)
ϵ_0	strain (%)
ϵ_f	final strain (%)
ϵ_t	strain at a time t (%)

σ_o	initial stress (kPa)
σ_p	predicted stress (kPa)

ACKNOWLEDGMENT

Acknowledgment is made to the Sao Paulo State Research Fund Agency, FAPESP, for financial assistance (Procs. 98/12283-5 and 99/07852-3).

REFERENCES

- Abbott, J.A., 1999, Quality measurement of fruits and vegetables. *Postharvest Biology and Technology*, 15, pp. 207-225.
- AOAC, 1990, *Official Methods of Analysis*, 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, 1298p.
- Gabas, A.L., Telis-Romero, J. and Menegalli, F.C., 1999, Thermodynamic models for water sorption by grape skin and pulp. *Drying Technology*, 17(4&5), pp. 961-974.
- Karathanos, V.T., Kostaropoulos, A.E. and Saravacos, G.D., 1994, Viscoelastic properties of raisins, *Journal of Food Engineering*, 23, pp. 481-490.
- Katz, E.E. and Labuza, T.P., 1981, Effect of water activity on the sensory crispness and mechanical deformation of snack food products. *Journal of Food Science*, 46, pp. 403-409.
- Krokida, M.K., Karathanos, V.T. and Maroulis, Z.B., 2000, Compression analysis of dehydrated agricultural products. *Drying Technology*, 18(1&2), pp. 395-408.
- Krokida, M.K., Kiranoudis, C.T. and Maroulis, Z.B., 1999, Viscoelastic behavior of dehydrated products during rehydration. *Journal of Food Engineering*, 40, pp. 269-277.
- Krokida, M.K., Maroulis, Z.B. and Marinos-Kouris, D., 1998, Viscoelastic behavior of dehydrated carrot and potato. *Drying Technology*, 16(3-5), pp. 687-703.
- Lau, M.H., Tang, J. and Swanson, B.G., 2000, Kinetics of textural and color changes in green asparagus during thermal treatments. *Journal of Food Engineering*, 45, pp. 231-236.
- Lewicki, P.P. and Lukaszuk, A., 2000, Effect of osmotic dewatering on rheological properties of apple subjected to convective drying. *Journal of Food Engineering*, 45, pp. 119-126.

Lewicki, P.P. and Spiess, W.E.L., 1995, Rheological properties of raisins: Part I. Compression test. *Journal of Food Engineering*, 24, pp. 321-338.

Lewicki, P.P. and Wolf, W., 1995, Rheological properties of raisins: Part II. Effect of water activity. *Journal of Food Engineering*, 26, pp. 29-43.

Mohsenin, N., 1986, *Physical Properties of Plant and Animal Materials*, 2th edition Gordon and Breach, London.

Peleg, M. and Normand, M.D., 1983, Comparison of two methods for stress relaxation data presentation of solid foods. *Rheological Acta*, 22, 108-113.

Ray, B.J. and Clayton, J.T., 1990, Drying effects on the porous structure and mechanical properties of rice flour extrudates. In: *Engineering and Food, Vol. 3 Advanced Processes*, eds. W.E.L. Spiess and H. Schubert. Elsevier Applied Science, London, pp. 405-414.

Steffe, J.F., 1996, Viscoelasticity, pp. 294-348, in *Rheological Methods in Food Process Engineering*, Freeman Press, USA.

Telis, V.R.N., Gabas, A.L., Menegalli, F.C. and Telis-Romero, J., 2000, Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. *Thermochimica Acta* 343 (1-2), pp. 49-56.

CAPÍTULO 5

CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO EM AMEIXAS LIOFILIZADAS

Artigo enviado à revista Ciência e Tecnologia de Alimentos.

CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO EM AMEIXAS LIOFILIZADAS

Ana Lúcia GABAS¹, Javier TELIS-ROMERO², Florencia Cecilia MENEGALLI¹

¹Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas
(UNICAMP) Caixa Postal 6121 CEP 13083-970 Campinas – SP.

²Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista
(UNESP) CEP 15054-000, São José do Rio Preto – SP.

RESUMO

Realizou-se a modelagem da degradação de vitamina C em ameixas desidratadas e submetidas a diferentes condições de temperatura e umidade relativa, com o auxílio da equação de Bigelow. As ameixas “in natura” foram liofilizadas e acondicionadas em dessecadores contendo diferentes soluções salinas saturadas na temperatura de 4°C. Após atingir o equilíbrio, os dessecadores foram submetidos a temperaturas na faixa que variou entre 40 e 80°C. A degradação de vitamina C foi analisada ao longo de 5 dias, aplicando-se o método de titulação com solução padronizada de 2,6-diclorofenolindofenol 0,01%. As amostras apresentaram os seguintes conteúdos de umidade: 0,05; 0,11; 0,18; 0,38 e 1,40 g água/g sólido seco. A partir dos parâmetros da equação de Bigelow, tempo de redução decimal (D_T) e valor z , os resultados indicaram que as amostras submetidas à faixa de temperatura entre 40 – 60°C apresentaram uma perda mais lenta de vitamina C (D_T no conteúdo de umidade de 0,05 apresentou valores na faixa de 1672 – 275 h). Por outro lado, em altas temperaturas a degradação do ácido ascórbico ocorreu mais rapidamente (D_T para $X = 0,05$ forneceu valores entre 110 e 47 h). Os parâmetros z e D_T apresentaram uma

dependência linear e quadrática com o conteúdo de umidade das amostras, respectivamente. De modo geral, em altos teores de umidade, houve uma maior perda de vitamina C, supostamente devido à sua alta solubilidade.

Palavras-chave: Desidratação, Modelagem, Frutas, Vitamina C.

ABSTRACT

KINETIC OF ASCORBIC ACID DEGRADATION IN PRUNES BY USING THE BIGELOW EQUATION. The degradation of vitamin C in prunes submitted to different conditions of temperature and moisture content was modeling by using the Bigelow equation. Firstly, plums were freeze-dried and conditioned in dessecators with different saturated salt solutions at 4°C. After reaching the equilibrium, dessecators were submitted to a range of temperature between 40 to 80°C. The vitamin C degradation was analyzed during 5 days, by applying the titillation method with patronized solution of 2,6-dichlorophenolindophenol 0.01%. Samples presented the following moisture contents: 0.05; 0.11; 0.18; 0.38 and 1.40 g water/g dry solid. From the parameters of Bigelow equation, reducing decimal time (D_T) and z-value, the results showed that the samples submitted to a temperature range of 40 – 60°C, presented loss of vitamin C slower than at high temperatures (D_T at the moisture content of 0.05 presented a range of 1672 – 275 h and 110 e 47 h, respectively). Parameters z-value and D_T showed a linear and quadratic dependence with the moisture content of the samples, respectively. In general, at high moisture content, it occurs more pronounced ascorbic acid degradation, supposing due to its high solubility.

Keywords: Dehydration, Modeling, Fruits, Vitamin C.

1 – INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem havido uma maior preocupação, por parte dos consumidores, em relação à qualidade nutricional dos alimentos. No caso da vitamina C existe um interesse tanto dos consumidores quanto dos fabricantes de alimentos, uma vez que este nutriente é um dos mais sensíveis às condições de processamento e de armazenagem, e a sua degradação está relacionada com diversos fatores como: oxigênio, pH, luz, temperatura e conteúdo de umidade ou atividade de água (a_w) e tem sido tema de diversos trabalhos (Mishkin et al., 1984; Sedas et al., 1994; Prado et al., 1995; Frías et al., 1998; Yamashita et al., 1999).

Lee & Labuza (1975) mostraram que, num alimento de umidade intermediária, as taxas de degradação de vitamina C aumentam em atividades de água mais altas, supostamente devido ao fato da reação ocorrer mais facilmente quando a fase aquosa do produto é menos viscosa.

No processo de desidratação, a perda de ácido ascórbico é causada principalmente pela aplicação de altas temperaturas. Zanon *et al.* (1999) estudando a degradação de vitamina C durante a secagem de tomate na temperatura de 80° e 110°C, verificaram que taxa de degradação foi dependente tanto da temperatura quanto do conteúdo de umidade, não tendo sido detectado vitamina C nas amostras com 50% de umidade e temperatura de 110°C, porém obtendo-se um resíduo de 10% desta vitamina na temperatura de 80°C com uma umidade aproximada de 10%.

Estudos sobre a cinética de degradação da vitamina C em função das condições de processamento permitem escolher processos alternativos ou operações mais eficientes para minimizar perdas de qualidade (Franzen et al., 1990). Além disso, fornecem informações

sobre a degradação ao longo da armazenagem, permitindo estimar o teor de vitamina ao fim da vida de prateleira do produto, e em seguida adequá-lo à sua rotulagem.

Vários trabalhos de simulação para prever a degradação de vitamina C durante a secagem foram desenvolvidos. Mishkin *et al.* (1984) utilizaram um modelo cinético para representar a perda de ácido ascórbico durante a secagem de batata, em função da temperatura e do conteúdo de umidade. Além disso, desenvolveram um método complexo para minimizar o tempo de secagem e otimizar a temperatura do secador, com uma perda mínima desta vitamina. Kajiyama (1998) desenvolveu um programa para simulação no computador da predição da perda de vitamina C em função da umidade e temperatura de um alimento modelo desidratado, para diversos tipos de secadores. Frías e Oliveira (2001) determinaram a cinética de degradação térmica de vitamina C, analisando a influência da temperatura e conteúdo de umidade nos parâmetros de dois diferentes modelos de ajuste. Um alimento modelo à base de maltodextrina foi utilizado e o processo de secagem foi realizado nas temperaturas entre 100 e 160°C. Dentre os modelos de ajuste, os autores aplicaram a equação de Arrhenius, indicando a dependência dos parâmetros z e D_T com a umidade através de equações polinomiais. Os autores obtiveram bons ajustes e não foi encontrada diferença significativa entre os modelos adotados.

Um outro modelo interessante é a equação de Bigelow, que é utilizada para avaliar a intensidade do processo de esterilização, mas que pode ser empregada para representar a variação da velocidade de uma dada transformação em função da temperatura, nos processos de secagem ou armazenagem de alimentos.

A perda de ácido ascórbico foi observada em muitos alimentos como uma reação de primeira ordem (Mishkin *et al.*, 1984; Lee e Pyun, 1993; Banga e Singh, 1994) tendo a seguinte forma:

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C \quad (1)$$

Na forma integrada tem-se:

$$\log\left(\frac{C_o}{C}\right) = \frac{k}{2.303} \cdot t = \frac{t}{D_T} \quad (2)$$

onde:

C_o = concentração inicial de vitamina C;

C = concentração de vitamina C após um tempo “t”;

k = constante de velocidade da reação de primeira ordem;

D_T = tempo de redução decimal, ou seja, o tempo necessário para reduzir a concentração de vitamina C a um décimo do valor inicial, a uma determinada temperatura T.

A variação de D em função da temperatura ocorre de forma semelhante à eq. (1) e pode ser representada pela seguinte equação:

$$\frac{D_{T_2}}{D_{T_r}(x)} = 10^{\left(\frac{T_r - T_2}{z(x)}\right)} \quad (3)$$

onde:

$z(x)$ = intervalo de temperatura (°C) que ocasiona uma variação de 10 vezes no valor de D_T , em função do conteúdo de umidade do produto.

$D_{T_r}(x)$ = tempo de redução decimal em função do conteúdo de umidade do produto, numa determinada temperatura de referência (T_r).

Combinando-se a equação (2) e (3) obtém-se:

$$\log\left(\frac{C_o}{C}\right) = \frac{t}{D_{T_2}} = \frac{t}{D_{T_r}(x)} 10^{\left(\frac{T_2-T_r}{z(x)}\right)} \quad (4)$$

A equação (4) pode ser utilizada para determinação da concentração final de vitamina C, para uma determinada temperatura T_2 , considerando uma temperatura de referência T_r , e após um tempo “t” onde D_T e “z” são dados em função do conteúdo de umidade do produto.

O objetivo deste trabalho foi determinar a cinética de degradação de vitamina C da ameixa desidratada, simulando as temperaturas utilizadas no processo de secagem, bem como o conteúdo de umidade da amostra, com o auxílio da equação de Bigelow.

2 – MATERIAL E MÉTODOS

2.1 – Material

Ameixas da variedade Angeleno em estágio de maturação completa e polpa firme foram adquiridas no mercado local (São José do Rio Preto – SP). Os frutos fora do padrão de maturação, bem como os que apresentavam manchas, injúrias mecânicas e doenças foram descartados. As amostras com casca e sem caroço foram cortadas e congeladas num freezer à -18°C por aproximadamente 48 horas e submetidas ao processo de liofilização com o auxílio do equipamento Heto FD3.

2.2 – Métodos

As amostras liofilizadas foram acondicionadas em dessecadores contendo soluções salinas saturadas de NaOH, LiCl, $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a 4°C até atingirem a umidade relativa de equilíbrio, que variaram de 11 a 60% (Hendrickx et al.,1992).

Posteriormente, os dessecadores foram mantidos em incubadora para B.O.D. (modelo MA-415) a 40, 50 e 60°C e em estufas com convecção forçada de ar (Marconi Equipamentos para Laboratório Ltda) a 70 e 80°C.

A umidade das amostras foi determinada em estufa a vácuo à 60°C por 48 horas (AOAC, 1990), obtendo valores de 0,05; 0,11; 0,18; 0,38 e 1,40 g água/g sólido seco.

A determinação de vitamina C foi realizada utilizando o método padrão da AOAC (1984), modificado por Benassi e Antunes (1988). As determinações foram realizadas em duplicata, utilizando amostras de aproximadamente 5 gramas, retiradas em períodos pré-determinados ao longo de 5 dias. As amostras foram homogeneizadas com 50g de solução de extração (ácido oxálico 2%) utilizando-se um Mixer – MR 400 (Marca Braun). Uma alíquota de 20g do extrato foi tomada e diluída com a mesma solução extratora para 50 mL em balão volumétrico. Uma alíquota de 10 mL dessa solução foi titulada com solução padronizada de 2,6-diclorofenolindofenol 0,01%. O ponto de viragem foi detectado visualmente.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor inicial de vitamina C nas ameixas liofilizadas foi de $31,2 \pm 1,5$ mg vitC/100g de amostra seca, caracterizando o produto como uma boa fonte desta vitamina, uma vez que no Brasil a ingestão diária recomendada (IDR) para adultos é de 60 mg (Brasil, 1998).

Apresenta-se na Figura 1, a título de exemplo, a variação da concentração relativa de vitamina C em função do tempo, nas amostras com teor de umidade de 0,38 g água/g sólido seco em diferentes temperaturas. Observa-se que o aumento da temperatura ocasionou uma perda mais acentuada de vitamina C, o que está de acordo com diversos trabalhos relatados anteriormente (Mishkin et al., 1984; Sedas et al., 1994; Prado et al., 1995; Frías et al., 1998;

Yamashita et al., 1999). Para as amostras com os demais teores de umidade foi observado um efeito similar.

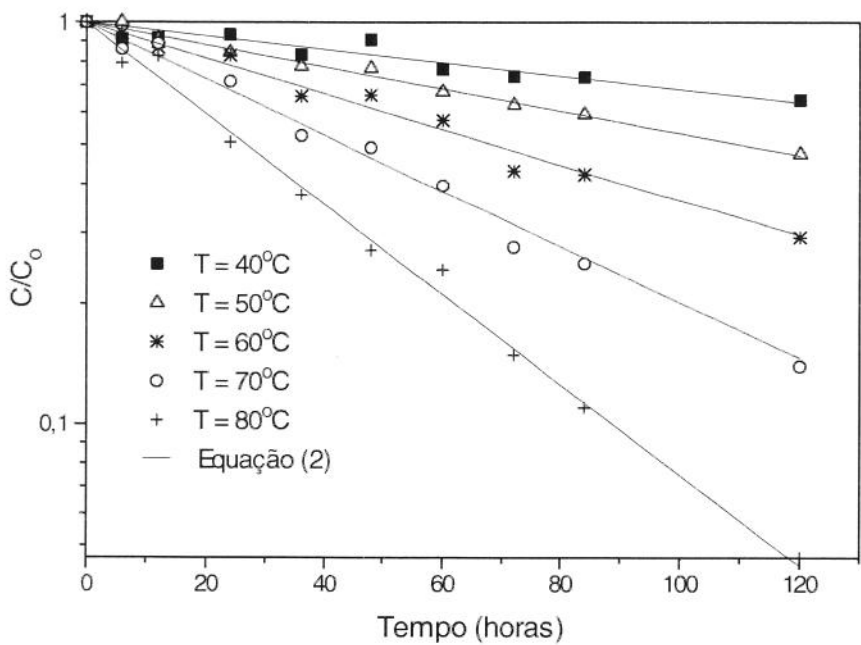


Figura 1. Degradação de vitamina C da ameixa com teor de umidade de 0,38g água/g sólido seco em função do tempo de armazenagem a diferentes temperaturas

Os dados experimentais foram ajustados de acordo com a equação (2) para a determinação dos valores do tempo de redução decimal (D_T), apresentando coeficientes de determinação (r^2) acima de 0,99. A Tabela 1 mostra os valores calculados de D_T para as diferentes temperaturas e teores de umidade.

Observa-se que, além dos tempos de redução decimal terem sido maiores, ou seja, menor degradação de vitamina C, em temperaturas mais baixas numa mesma umidade, para cada temperatura os valores de D_T apresentaram um comportamento diferenciado em função da umidade (Figura 2).

Tabela 1. Variação do tempo de redução decimal de vitamina C (D_T) em função da temperatura e teor de umidade em base seca (X).

T (°C)	D_T (h)				
	X = 0,05	X = 0,11	X = 0,18	X = 0,38	X = 1,40
40	1.672	1.255	1.019	605	300
50	714	575	501	366	221
60	275	260	249	227	169
70	110	120	129	144	132
80	47	57	68	89	100

Realizou-se, então, um ajuste relacionando D_T em função da umidade e as equações obtidas estão descritas a seguir:

$$D_{40^{\circ}\text{C}} = 1599,5 (\pm 162,2) - 2792,4 (\pm 776,1)X + 1372,2 (\pm 535,8)X^2 \quad r^2 = 0,92 \quad (5)$$

$$D_{50^{\circ}\text{C}} = 737,6 (\pm 41,1) - 1278,9 (\pm 238,4)X + 650,4 (\pm 155,6)X^2 \quad r^2 = 0,97 \quad (6)$$

$$D_{60^{\circ}\text{C}} = 279,7 (\pm 3,6) - 166,9 (\pm 20,7)X + 62,6 (\pm 13,5)X^2 \quad r^2 = 0,99 \quad (7)$$

$$D_{70^{\circ}\text{C}} = 105,4 (\pm 2,1) + 135,4 (\pm 12,5)X - 83,0 (\pm 8,2)X^2 \quad r^2 = 0,98 \quad (8)$$

$$D_{80^{\circ}\text{C}} = 39,8 (\pm 1,6) + 164,4 (\pm 9,5)X - 86,8 (\pm 6,2)X^2 \quad r^2 = 0,99 \quad (9)$$

Observa-se que para todas as temperaturas, o valor de D_T variou em função do conteúdo de umidade através de equações polinomiais de 2º grau. Para as temperaturas de 40, 50 e 60°C, de acordo com as equações, D_T apresenta valores de mínimo nos conteúdos de umidade de X=1,02; X=0,98 e X=1,33, respectivamente. Já para 70 e 80°C, D_T apresenta valores de máximo em X=0,81 e X=0,95, respectivamente (Figura 2).

Além disso, quanto mais baixa a temperatura maior a influência da umidade sobre D_T , p.ex. a 40°C e $X=1,4$ seriam necessárias aproximadamente 300 horas para reduzir a concentração de vitamina C a um décimo de seu valor inicial, contra 1.672 horas a $X=0,05$, ou seja quase 6 vezes mais tempo. Uma possível explicação é que, quanto menor a umidade do produto maior a sua viscosidade e conseqüentemente menor mobilidade molecular e de oxigênio, diminuindo as taxas de reação (Jayaraman & Das Gupta, 1992).

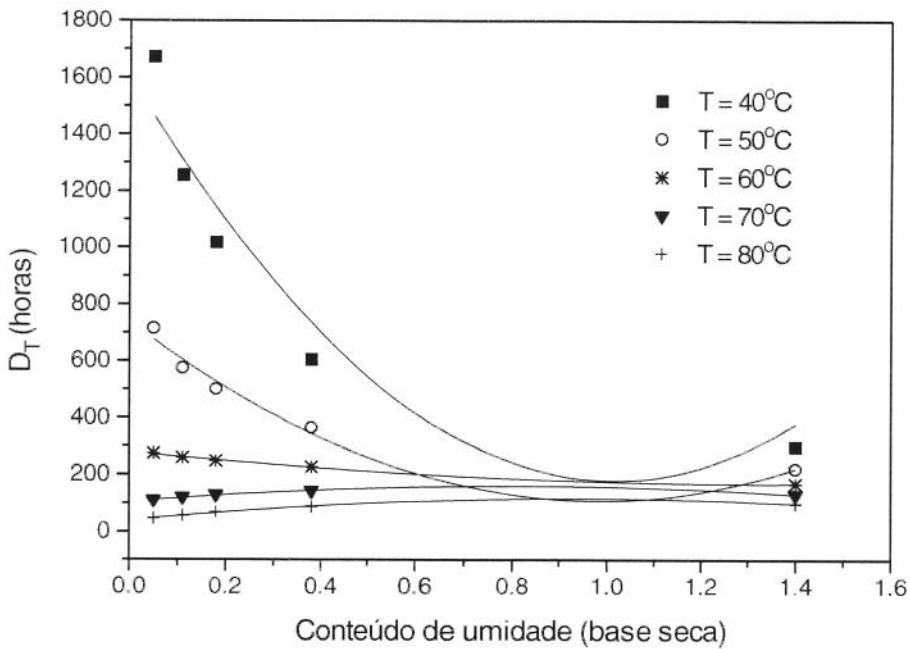


Figura 2. Influência do teor de umidade no tempo de redução decimal (D_T) de vitamina C da ameixa a diferentes temperaturas do ar de secagem.

Para 70 e 80°C, a influência da umidade sobre D_T foi menos pronunciada, pois nestes níveis de temperatura, tanto a degradação térmica quanto o efeito da viscosidade são importantes na cinética de degradação da vitamina C. Frías et al. (1998) analisaram a degradação térmica de vitamina C para um alimento modelo, utilizando uma temperatura

de referência de 140°C e também obtiveram uma dependência quadrática da umidade com o tempo de redução decimal (D_T). Os autores encontraram um valor mínimo de D_T igual a 136 minutos para $X = 0,80$ g/g (base seca). Além disso, na temperatura de 75°C e teor de umidade de 0,37 g/g (base seca), o tempo de redução decimal foi de 192 horas, valor este um pouco acima da faixa de valores obtida para a ameixa desidratada (Tabela 1), nas temperaturas de 70 e 80°C ($X = 0,38$).

A partir da equação (3), considerando-se como temperatura de referência $T_r = 80^\circ\text{C}$, determinaram-se os valores de z para os diferentes conteúdos de umidade da ameixa desidratada (Tabela 2).

Tabela 2. Influência do conteúdo de umidade em base seca no valor de “ z ” e coeficientes de determinação (r^2).

X (g água/g sol. seco)	z ($^\circ\text{C}$)	r^2
0,05	26	0,99
0,11	30	0,99
0,18	34	0,99
0,38	48	0,99
1,40	84	0,98

Os valores de z apresentaram uma correlação linear com a umidade (X), de acordo com a equação abaixo:

$$z = 26,5(\pm 2,2) + 42,3(\pm 3,4)X \quad (n = 5; \quad r^2 = 0,98; \quad p < 0,01) \quad (10)$$

onde: n = número de amostras; r^2 = coeficiente de determinação; p = nível de significância do modelo.

Pelos resultados da Tabela 2 e a equação (10) a utilização de temperaturas mais elevadas no início de um processo de secagem, onde a umidade é alta, terá pequena influência no valor de D_T , ou seja, pouca influência sobre a degradação da vitamina C em comparação com baixas temperaturas. Conforme a umidade do produto vai diminuindo ao longo do processo, o valor de z diminui e a degradação da vitamina torna-se mais dependente da temperatura.

Durante o estudo da degradação térmica de vitamina C em um alimento modelo, Frías et al. (1998) também obtiveram um aumento linear do valor de z com o teor de umidade do produto e os valores experimentais desse parâmetro foram obtidos na faixa de 26 a 32°C para teores de umidade entre 0,17-1,35 g/g em base seca.

Alvarado e Viteri (1989) estudaram a degradação de vitamina C no processo de pasteurização de frutas cítricas entre 20 e 92°C, e obtiveram um modelo de reação de primeira ordem, com valores dos parâmetros z e $D_{T=75^{\circ}\text{C}}$ na faixa de 35-47°C e 13-21 h, respectivamente. Para o caso da cinética de degradação do ácido ascórbico na pasteurização de suco de laranja, Johnson et al. (1995) encontraram valores de z entre 19 e 25°C e $D_{T=75^{\circ}\text{C}}$ iguais a 174–402 h.

Comparando-se os dados de D e z obtidos neste trabalho com os da literatura, observa-se que, apesar de se tratar de produtos diferentes, os valores estão na mesma faixa, ou seja a degradação da vitamina C tem um comportamento semelhante em função da temperatura e da umidade.

Com a equação de Bigelow (eq. 4) e as equações que relacionam D_T com a umidade X (eqs. 5 a 9) e “ z ” com X (eq. 10), pode-se prever qual será a concentração de vitamina C ao longo de qualquer processo de secagem de ameixa, desde que se conheça a sua cinética, ou seja, como a umidade varia em função do tempo $X(t)$, sendo que esta cinética

dependente do tipo de secador, velocidade e temperatura do ar de secagem, etc. Através dessas modelagens pode-se dimensionar um sistema onde a qualidade do produto em termos de preservação de vitamina C seja maximizada.

4 – CONCLUSÕES

- A equação de Bigelow pode ser aplicada para prever a degradação de vitamina C em ameixas liofilizadas e submetidas a diferentes condições de temperatura e umidade relativa.
- O parâmetro D_T apresentou uma dependência quadrática com o conteúdo de umidade das ameixas, enquanto que o valor “z” variou linearmente com o aumento desse teor de umidade.
- A partir da modelagem realizada com a equação de Bigelow, e conhecendo-se a cinética de secagem da ameixa, pode-se dimensionar um sistema onde a preservação de vitamina C deste produto seja a mais alta possível.

5 – AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (processo nº 98/12283-5) e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (processo nº 300873/92-1) pelo apoio financeiro, e ao professor Dr. Fábio Yamashita do Departamento de Tecnologia de Alimentos e Medicamentos da Universidade Estadual de Londrina (UEL) pelas discussões e sugestões fornecidas durante a realização deste trabalho.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALVARADO, J.D.; VITERI, N.P. Efecto de la temperatura sobre la degradacion aeróbica de vitamina C em jugos de frutas cítricas. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, 39(4), 601-612, 1989.
- [2] AOAC **Official methods of analysis**. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., p. 844-845, 1984.
- [3] AOAC **Official methods of analysis**. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., 1990.
- [4] BANGA, J.R.; SINGH, R.P. Optimization of air drying of foods. **Journal of Food Engineering**, 23, 189-221, 1994.
- [5] BENASSI, M.T.; ANTUNES, A.J. A comparison of meta-phosphoric and oxalic acids as extractant solutions for the determination of vitamin C in selected vegetables. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, 31: 507-513, 1988.
- [6] BRASIL. Portaria SVS/MS nº 33, de 13 de janeiro de 1998. **Tabelas de Ingestão Diária Recomendada (IDR)**. Diário Oficial da União de 16 de janeiro de 1998.
- [7] CUNHA, L.M.; OLIVEIRA, F.A.R.; BRANDÃO, T.R.S.; OLIVEIRA, J.C. Optimal experimental design for estimating the kinetic parameters of the Bigelow model. **Journal of Food Engineering**, 33, 111-128, 1997.
- [8] FRANZEN, K.; SINGH, R.K.; OKOS, M.R. Kinetics of nonenzymatic browning in dried skim milk. **Journal of Food Engineering**, v.11, p. 445-465, 1990.
- [9] FRÍAS, J.M.; OLIVEIRA, J.C. Kinetic models of ascorbic acid thermal degradation during hot air drying of maltodextrin solutions. **Journal of Food Engineering**, 47, 255-262, 2001.
- [10] FRÍAS, J.M.; OLIVEIRA, J.C.; CUNHA, L.M.; OLIVEIRA, F.A. Application of D-optimal design for determination of the influence of water content on the thermal degradation kinetics of ascorbic acid at low water contents. **Journal of Food Engineering**, 38, 69-85, 1998.

- [11] GREGORY III, J.F. Vitamins. In: Food Chemistry. Edited by Owen R. Fennema, 3rd ed., chapter 8, 531-616, 1996.
- [12] HENDRICKX, M.; SARAIVA, J.; LYSSENS, J.; OLIVEIRA, J.; TOBBACK, P. The influence of water activity on thermal stability of horseradish peroxidase. **International Journal of Food Science and Technology**, 27, 33-40, 1992.
- [13] JAYARAMAN, K.S.; DAS GUPTA, D.K. Dehydration of fruits and vegetables – recent developments in principles and techniques. **Drying Technology**, 10, 1-50, 1992.
- [14] KAJIYAMA, T. Simulação, avaliação e otimização energética e de qualidade do produto em secadores de leito deslizante. **Tese de Doutorado**, FEA, UNICAMP, 179 Pág., 1998.
- [15] LEE, S.H.; LABUZA, T.P. Destruction of ascorbic acid as a function of water activity. **Journal of Food Science**, 40, 370-373, 1975.
- [16] LEE, S.H.; PYUN, Y.R. Optimization of operating conditions in tunnel drying of food. **Drying Technology**, v.11, n.5, 1025-1052, 1993.
- [17] MISHKIN, M.; SAGUY, I.; KAREL, M. A dynamic test for kinetic models of chemical changes during processing: ascorbic acid degradation in dehydration of potatoes. **Journal of Food Science**, 49: 1267-1274, 1984.
- [18] PRADO, M.E.T.; CHANDRA, P.K.; BICALHO, U.O. Desenvolvimento de um modelo matemático para estimar a degradação de vitamina C durante o armazenamento de alimentos de umidade intermediária. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 15(2): 138-143, 1995.
- [19] SEDAS, V.T.P.; KUBIAK, K.N.W.; ALVARADO, M.A.G. Ascorbic acid loss and sensory changes in intermediate moisture pineapple during storage at 30-40°C. **International Journal of Food Science and Technology**, 29, 551-557, 1994.
- [20] SINGH, R.K.; LUND, D.B. Kinetics of ascorbic acid degradation in stored intermediate moisture apples. In: MAGNER, M.L.; JELEN, P. **Food Engineering and Process Applications**. New York, Elsevier Applied Science Publishers, v.2, 313-321, 1986.

- [21] YAMASHITA, F.; BENASSI, M.T.; KIECKBUSCH, T.G. Effect of modified atmosphere packaging on kinetics of vitamin C degradation in mangos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.2, 127-130, 1999.
- [22] ZANONI, B., PERI, C., NANI, R. & LAVELLI, V. Oxidative heat damage of tomato halves as affected by drying. **Food Research International**, 31(5), 395-401, 1999.

CAPÍTULO 6

DEGRADACIÓN TÉRMICA DE ÁCIDO ASCÓRBICO DURANTE EL SECADO DE CIRUELAS

Artigo enviado ao Brazilian Journal of Food Technology.

DEGRADACIÓN TÉRMICA DE ÁCIDO ASCÓRBICO

DURANTE EL SECADO DE CIRUELAS

Ana Lúcia GABAS¹, Javier TELIS-ROMERO², Vânia Regina Nicoletti TELIS²,
Florença Cecilia MENEGALLI¹

¹Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Caixa Postal 6121 CEP 13083-970 Campinas SP Brasil

²Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos - Universidade Estadual Paulista
(UNESP) CEP 15054-000 São José do Rio Preto SP Brasil

RESUMEN

En este trabajo se estudió la degradación de vitamina C en el proceso de secado de ciruelas en función de la temperatura del aire y de la humedad de las muestras. Un modelo cinético de degradación de este nutriente fué desarrollado, partiendo del conocimiento previo del orden de reacción con esta fruta. El efecto de la temperatura del aire de secado (50 a 80°C) en la pérdida de vitamina C fué determinado a través de la ecuación de Arrhenius, y de acuerdo con lo esperado, la degradación aumentó con el aumento de la temperatura del aire, en el mismo contenido de humedad. La influencia de la temperatura fué mas acentuada cuando la ciruela se encontraba en humedad intermediaria (1.2 a 3.2 kg/kg base seca). Para valores arriba de 3.2 kg/kg (b.s.) y abajo de 1.2 kg/kg (b.s.) la degradación de vitamina C presentó una mayor dependencia con el contenido de humedad de las muestras. El modelo cinético encontrado fué satisfactorio para predecir la pérdida de vitamina C durante el proceso de secado de este producto.

Palavras-chave: Deshidratación, Frutas, Modelamiento cinético, Vitamina C.

THERMAL DEGRADATION OF ASCORBIC ACID DURING DRYING OF PLUMS

ABSTRACT

The degradation of vitamin C in the drying process of plums was studied as a function of temperature and moisture content of the samples. A kinetic model of degradation was developed by a previous knowledge of the order of this reaction, in a previous paper with this fruit. The effect of drying air temperature (50 to 80°C) in the ascorbic acid degradation was determined by using Arrhenius equation, and as expected, at the same water content, the degradation increased with increasing drying air temperature. For plums at intermediate moisture content (1.2 – 3.2 kg/kg dry basis), the influence of temperature was more pronounced. The ascorbic acid degradation presented a dependency of moisture content for samples with water content below 1.2 kg/kg (dry basis) and above 3.2 kg/kg (dry basis). Satisfactory kinetic model was found to predict the loss of vitamin C during drying process of this product.

Keywords: Dehydration, Fruits, kinetic model, Vitamin C.

1. INTRODUCCIÓN

La degradación de nutrientes durante el secado de alimentos es función de varios parámetros, tales como tiempo, temperatura, contenido de humedad, tipo de secador, velocidad del aire de secado, entre otros. Estos parámetros pueden ser manipulados y/o controlados durante el procesamiento, con la finalidad de obtener la máxima retención del nutriente en el alimento. En los últimos años, debido a la creciente preocupación por parte de los consumidores sobre la calidad y valor nutritivo de los productos alimenticios, varios

estudios han sido desarrollados sobre la degradación de color y la retención de nutrientes durante el almacenamiento y el procesamiento térmico de alimentos (SAGUY et al., 1978; SAGUY y KAREL, 1980; VILOTA y KAREL, 1980; MISHKIN et al., 1983; SEDAS et al., 1994; YAH et al., 1998; YAMASHITA et al., 1999; VIEIRA et al., 2000; FRÍAS y OLIVEIRA, 2001).

El modelamiento matemático del proceso de degradación es de grande valor para el desenvolvimiento y la optimización de la calidad del producto. Con el desenvolvimiento de modelos cinéticos, los cuales representan lo que acontece con un producto alimenticio en un proceso de secado en un grande intervalo de temperatura y humedad, la idea de predecir la retención de nutrientes durante la deshidratación se vuelve real. De manera general, se considera la cinética de degradación de nutrientes como función de la humedad y de la temperatura (MISHKIN, 1984).

La vitamina C es un importante nutriente presente en algunas frutas y hortalizas en natura y su retención es analizada cuando las mismas son sometidas a algún tipo de procesamiento, ya que es muy sensible a la variación de temperatura y contenido de humedad, pudiendo ser considerada un parámetro de calidad para la obtención del producto final (CUNHA et al., 1997; FRÍAS et al., 1998; UDDIN et al., 2000).

Generalmente se utilizan experiencias estáticas y dinámicas para determinarse los modelos cinéticos de degradación de vitamina C. Una vez comprobada el orden de la reacción de degradación de esta vitamina variando, por ejemplo, apenas un parámetro de secado (experiencia estática), la aplicación de experiencias dinámicas con mas de una variable en el transcurso del secado es útil en el modelamiento cinético de este nutriente (MISHKIN, 1983; UDDIN et al., 2000).

Modelamiento Cinético de Degradación

Se sabe que la pérdida de ácido ascórbico en muchos sistemas alimenticios fué observada como siendo una reacción de primer orden, donde la velocidad de reacción (dC/dt) es directamente proporcional a la concentración (C) de vitamina presente en el material (LEE y PYUN, 1993; BANGA y SINGH, 1994; PRADO et al., 1995). La ecuación posee la siguiente forma:

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C \quad (1)$$

En el capítulo anterior para ciruelas liofilizadas, confirmo-se que en una determinada temperatura y contenido de humedad, la degradación de vitamina C puede ser representada por una reacción de primer orden, pudiendo ser analizada utilizándose la ecuación de Bigelow. Integrándose la ecuación (1) tenemos:

$$\log\left(\frac{C_0}{C}\right) = \frac{k}{2.303} \cdot t = \frac{t}{D_T} \quad (2)$$

donde C_0 es la concentración inicial de vitamina C, C es la concentración de vitamina C después de un tiempo t , k es la constante de velocidad de la reacción de primer orden, D_T es el tiempo de reducción decimal, o sea, el tiempo necesario para reducir la concentración de vitamina C a un décimo del valor inicial, en una determinada temperatura T .

Siendo así, la determinación de la constante de velocidad de reacción de primer orden (k), de acuerdo con la ecuación (1) puede ser representada por:

$$k = \frac{2.303}{D_T} \quad (3)$$

El objetivo de este trabajo fué determinar la pérdida de vitamina C en función del contenido de humedad y de la variación de la temperatura en el transcurso del secado y desenvolver un modelo cinético de degradación. La validez del modelo para predecir la

degradación de este nutriente fué comprobada con experimentos realizados en el intervalo de temperatura del aire de secado entre 50 e 80°C.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Material

Ciruelas de la variedad Angeleno en estado de maduración completa, diámetro equivalente medio ($\bar{\phi} = 3.95 \pm 0.5 \text{ cm}$) y pulpa firme fueron adquiridas en el mercado local (São José do Rio Preto – SP) para la realización de los experimentos. Frutos fuera del padrón de maduración, bien como las que presentaban manchas, daños mecánicos y enfermedades fueron descartados.

2.2 Métodos

2.2.1 Análisis Cuantitativas

El contenido de humedad final de las muestras fué determinado en estufa con vacío en la temperatura de 60°C por 48 horas (AOAC, 1990). La determinación de vitamina C fué realizada utilizando el método ya descrito en el capítulo anterior, aplicandose la titulación con solución padronizada de 2,6-diclorofenolindofenol 0.01%. Las análisis fueron realizadas en duplicado, en muestras retiradas del secador en el decorrer de los experimentos de secado.

2.2.2 Equipamiento

El secador utilizado para conducir los experimentos es automatizado y consiste de tres partes básicas – un sistema de control de aire, una sección de calentamiento del aire y una cámara de secado, equipada con un sistema de control basado en tecnología Fieldbus

fornecido por la SMAR Industria de Equipamientos Ltda. En la Figura 1 se presentan los diversos componentes del sistema, un ventilador centrífugo (1), fué utilizado para forzar el aire a través de la cámara de secado, accionado por un motor eléctrico, donde el caudal fue controlado por un modulador de frecuencia (2) (modelo MMV, Siemens). Una placa de orificio (3) conectada a un transmisor de presión (SMAR, modelo LD302) (4) fué instalada después del ventilador para medir el caudal de aire durante el proceso. La temperatura de bulbo seco (5) y bulbo húmedo (6) del aire fueron medidas on-line usando transmisores de temperatura (SMAR, modelo TT302). El aire de secado fué calentado pasándolo a través de un conjunto de resistencias eléctricas (7) controladas por un convertidor de frecuencia (8) (Therma, modelo TH 6021A/80). Antes de la cámara de secado fué instalada una colmena (9) para mejorar la distribución del aire en el producto. El compartimiento de secado (10) consiste de dos bandejas cuadradas de metal, colocadas perpendicularmente al flujo de aire. Termopares fueron conectados a transmisores de temperatura (SMAR, modelo TT302) y instalados antes y después de las bandejas (11,15). Termopares adicionales (12, 13, 14) fueron inseridos en el centro (pared carozo-pulpa) de tres ciruelas con la finalidad de determinar la evolución de las temperaturas en el transcurso de los experimentos de secado. Un convertidor de corriente (16) de 4 a 20 mA (SMAR, modelo IF302) fue utilizado con el objetivo de integrar los instrumentos al sistema. El funcionamiento del equipamiento fué operado y controlado por medio de un computador (17) utilizando el software AIMAX®-WIN.

Los experimentos de secado fueron realizados en las temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C, con velocidad del aire de 1.0 ± 0.07 m/s.

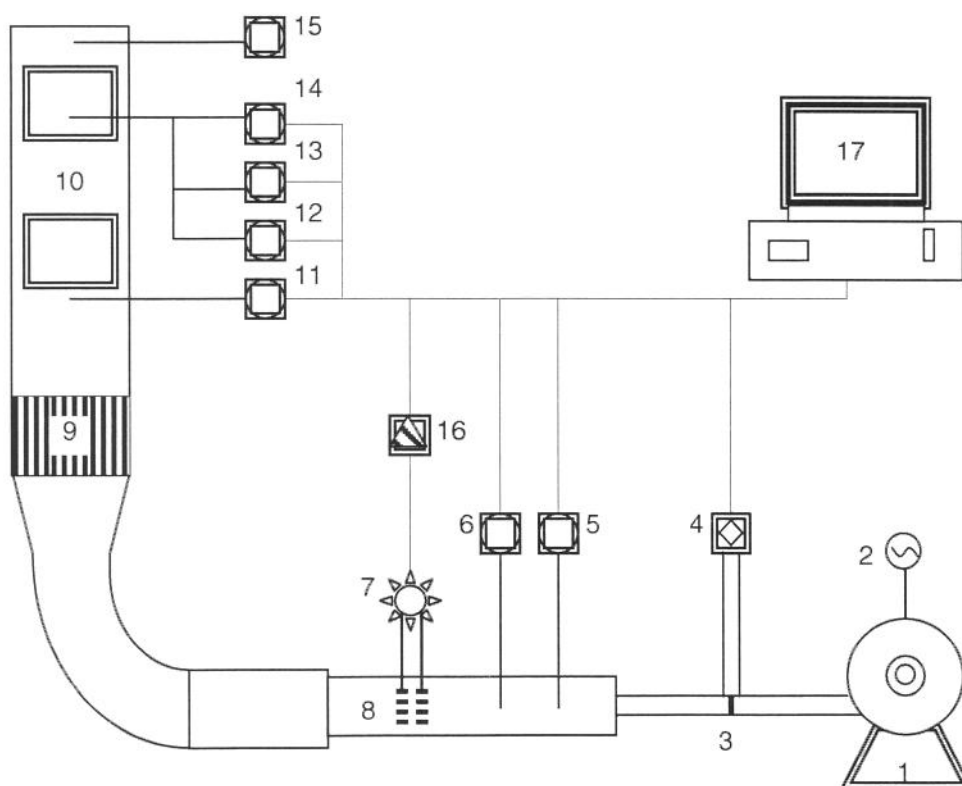


Figura1. Secador automatizado para el estudio de la degradación de vitamina C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La constante de reacción, k , siendo función de la temperatura y humedad del producto, cambia continuamente durante el secado y sus valores pueden ser determinados a partir de la ecuación (1) calculando la derivada de la concentración, punto a punto a partir de la Figura (2) para cada una de las condiciones de procesamiento. Las Figuras 2 y 3 muestran los resultados obtenidos para un experimento dinámico de degradación de vitamina C.

De acuerdo con la Figura 2, fué seleccionado un valor de humedad X_t correspondiente al tiempo t . Para este tiempo se determinó la constante de reacción a partir de la ecuación (1). En los mismos tiempos fueron obtenidas las temperaturas de la muestra (T_t) a partir de la Figura 3.

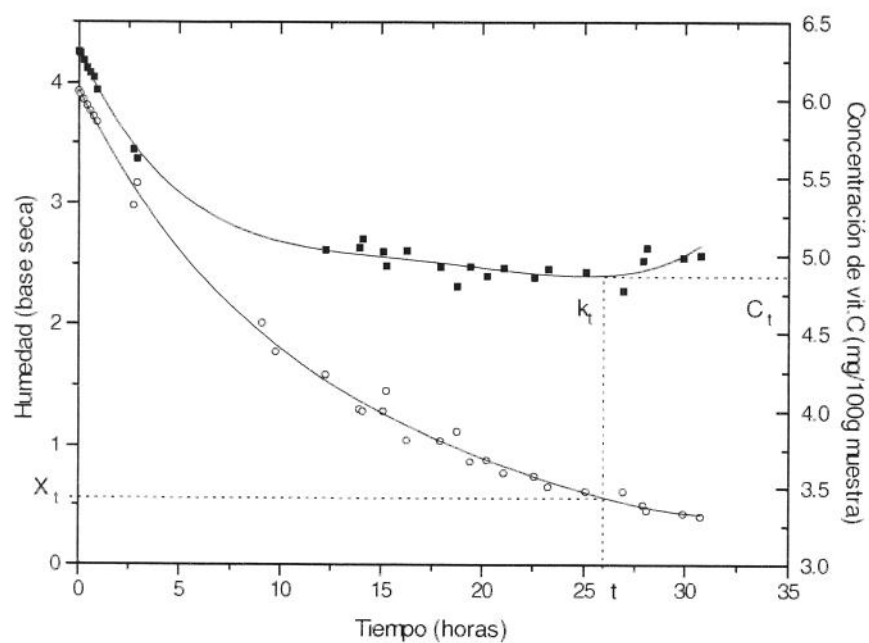


Figura 2. Variación de vitamina C (■) y contenido de humedad (o) con el tiempo en una experiencia dinámica de secado en la temperatura de 50°C.

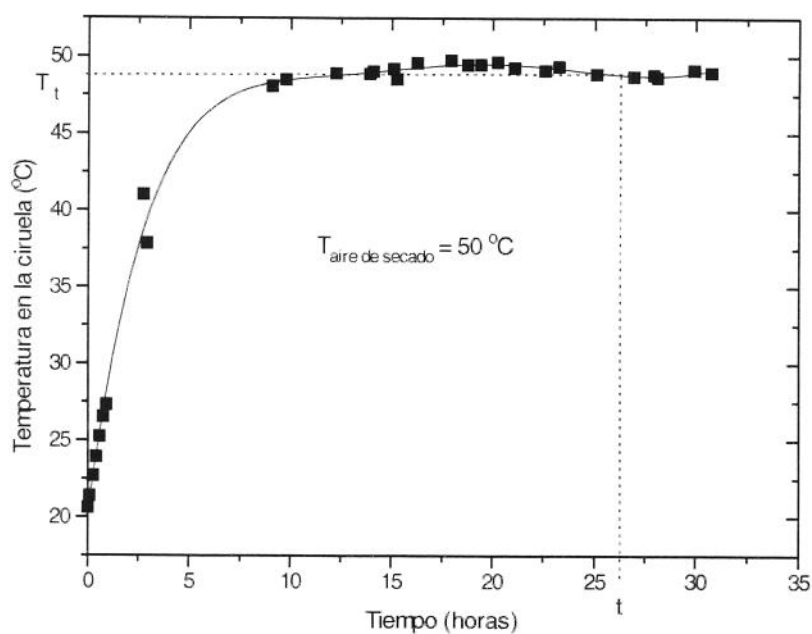


Figura 3. Variación de la temperatura de la ciruela con el tiempo para la experiencia dinámica de secado (correspondiente a la Figura 2).

Este procedimiento fué repetido para diversos valores de X_t , distribuidos en un grande intervalo de humedad. Las relaciones entre la constante k_t y los valores correspondientes (X_t , T_t) pueden ser obtenidas a partir de estos cálculos. Los resultados de degradación de vitamina C en las diferentes temperaturas de secado son mostrados en la Tabla (1).

A partir de los datos calculados de la Tabla (1), fueron ajustadas las temperaturas internas de las ciruelas y las constantes de reacción de primer orden (k) en función de la humedad, con el auxilio de polinomios de 4^a orden. Las ecuaciones polinomiales fueron utilizadas con la finalidad de obtenerse un mejor ajuste de los datos experimentales, bien como determinar la energía de activación en función de la humedad, ya que es extremadamente difícil determinar las temperaturas y constantes de reacción puntuales, cuando se utilizan diferentes condiciones de secado. Las ecuaciones polinomiales son:

$$T_{50} = 320.9 + 2.92X - 2.07X^2 + 0.72X^3 - 0.21X^4 \quad r^2 = 0.99 \quad (4)$$

$$T_{60} = 331.1 - 1.22X - 0.79X^2 + 1.55X^3 - 0.51X^4 \quad r^2 = 0.99 \quad (5)$$

$$T_{70} = 341.5 - 1.34X - 1.01X^2 + 2.38X^3 - 0.77X^4 \quad r^2 = 0.98 \quad (6)$$

$$T_{80} = 352.9 - 4.34X + 3.50X^2 + 0.33X^3 - 0.56X^4 \quad r^2 = 0.99 \quad (7)$$

$$k_{50} = 0.0011 + 0.0231X - 0.0186X^2 + 0.0092X^3 - 0.0014X^4 \quad r^2 = 0.97 \quad (8)$$

$$k_{60} = 0.0132 - 0.0249X + 0.0375X^2 - 0.0050X^3 - 0.0008X^4 \quad r^2 = 0.99 \quad (9)$$

$$k_{70} = 0.0406 - 0.2450X + 0.4243X^2 - 0.1610X^3 + 0.0173X^4 \quad r^2 = 0.96 \quad (10)$$

$$k_{80} = 0.0800 - 0.4866X + 0.9435X^2 - 0.3967X^3 + 0.0476X^4 \quad r^2 = 0.98 \quad (11)$$

donde T es la temperatura absoluta del aire de secado (K), k es la constante de reacción (hora)⁻¹ y X es la humedad en base seca (kg_a/kg_{ss})

Tabla 1. Valores de k en diferentes temperaturas de secado.

T = 50°C			T = 60°C			T = 70°C			T = 80°C		
X (b.s.)	T _{ciruela} (K)	k (h) ⁻¹	X (b.s.)	T _{ciruela} (K)	k (h) ⁻¹	X (b.s.)	T _{ciruela} (K)	k (h) ⁻¹	X (b.s.)	T _{ciruela} (K)	K (h) ⁻¹
3.93	293.6	0.0334	3.88	289.5	0.0226	3.84	287.9	0.0184	3.79	3.93	293.6
3.90	294.4	0.0341	3.85	291.2	0.0245	3.81	289.8	0.0204	3.73	3.90	294.4
3.86	295.7	0.0348	3.78	294.7	0.0284	3.70	298.3	0.0326	3.60	3.86	295.7
3.81	296.9	0.0353	3.71	297.9	0.0325	3.58	305.5	0.0482	3.47	3.81	296.9
3.76	298.3	0.0363	3.65	300.8	0.0368	3.52	309.4	0.0599	3.36	3.76	298.3
3.72	299.5	0.0372	3.59	303.5	0.0414	3.45	312.9	0.0732	3.25	3.72	299.5
3.67	300.3	0.0367	3.51	305.8	0.0445	3.28	320.0	0.1069	3.14	3.67	300.3
2.98	314.0	0.0412	2.91	323.3	0.0915	2.60	338.2	0.2677	2.14	2.98	314.0
3.17	310.9	0.0405	2.85	323.5	0.0873	2.49	338.8	0.2515	2.07	3.17	310.9
2.01	321.1	0.0246	1.47	330.3	0.0318	0.98	340.7	0.0278	0.57	2.01	321.1
1.77	321.5	0.0207	1.37	330.0	0.0277	0.88	340.5	0.0237	0.50	1.77	321.5
1.59	321.9	0.0186	1.05	330.0	0.0198	0.61	340.7	0.0172	0.30	1.59	321.9
1.30	321.9	0.0156	0.88	329.6	0.0164	0.46	340.5	0.0153	0.21	1.30	321.9
1.29	322.0	0.0156	0.87	329.8	0.0164	0.47	340.8	0.0155	0.20	1.29	322.0
1.29	322.2	0.0158	0.78	330.1	0.0152	0.41	341.0	0.0152	0.16	1.29	322.2
1.45	321.5	0.0165	0.76	329.0	0.0145	0.39	340.1	0.0147	0.16	1.45	321.5
1.05	322.6	0.0142	0.69	330.9	0.0142	0.34	341.7	0.0154	0.13	1.05	322.6
1.04	322.8	0.0143	0.58	331.2	0.0129	0.26	342.0	0.0157	0.09	1.04	322.8
1.12	322.5	0.0147	0.53	330.7	0.0120	0.23	341.6	0.0156	0.08	1.12	322.5
0.87	322.5	0.0127	0.49	331.0	0.0117	0.21	341.8	0.0160	0.07	0.87	322.5
0.88	322.7	0.0129	0.45	331.3	0.0113	0.18	342.0	0.0165	0.06	0.88	322.7
0.77	322.3	0.0118	0.41	330.8	0.0107	0.16	341.6	0.0163	0.05	0.77	322.3
0.74	322.1	0.0115	0.35	330.6	0.0099	0.13	341.4	0.0166	-	-	-
0.65	322.4	0.0108	0.32	331.2	0.0099	0.12	341.8	0.0173	-	-	-
0.61	321.9	0.0102	0.27	330.4	0.0090	0.09	341.1	0.0170	-	-	-
0.61	321.7	0.0101	0.22	330.2	0.0083	0.07	340.9	0.0171	-	-	-
0.50	321.8	0.0088	0.20	330.5	0.0083	0.06	341.1	0.0176	-	-	-
0.46	321.7	0.0083	0.19	330.3	0.0081	0.06	340.9	0.0173	-	-	-
0.43	322.1	0.0081	0.16	331.2	0.0082	0.04	341.6	0.0187	-	-	-
0.40	322.0	0.0077	0.15	330.9	0.0079	0.04	341.4	0.0185	-	-	-

La Figura 4 muestra la influencia de la variación de la temperatura del aire de secado en la constante de reacción de degradación de vitamina C. Se observa que en el intervalo de

alta y baja humedad las pérdidas de vitamina C son menores. En la región de alta humedad la variación de temperatura no posee influencia en la degradación del nutriente, ya que la temperatura interna del sólido no varía apreciablemente en ese intervalo. De esta manera, se pueden aplicar temperaturas elevadas para disminuir el tiempo de secado en el inicio del proceso, sin la preocupación de que las mismas puedan acentuar la degradación de vitamina C. Por otro lado, en contenidos de humedad entre 3.2 e 1.2 kg/kg (base seca), se observa de forma nítida que el aumento de la temperatura de secado aumenta el valor de la constante de reacción y acelera las pérdidas de ácido ascórbico.

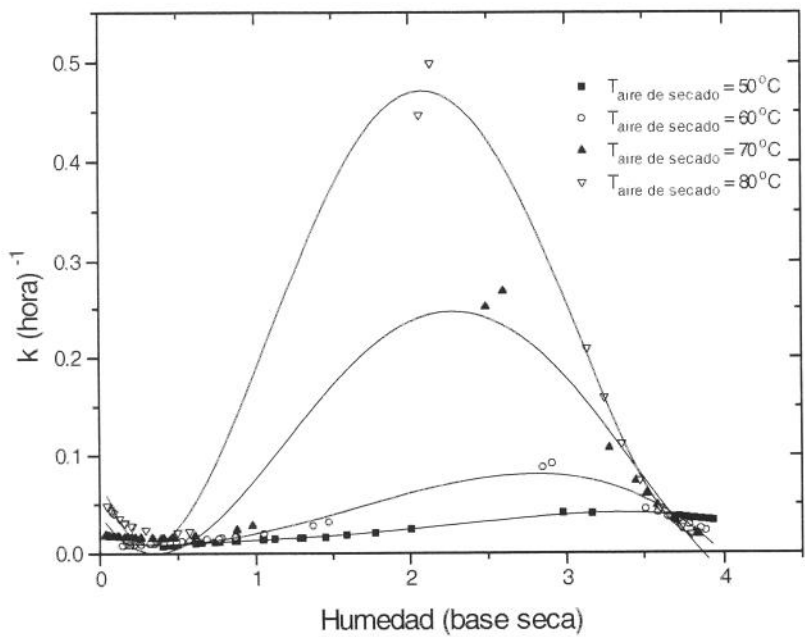


Figura 4. Influencia de la temperatura del aire de secado en la constante de reacción de degradación de vitamina C.

Determino-se la dependencia de la degradación de vitamina C de ciruelas liofilizadas en función de la temperatura utilizando el parámetro “z” (intervalo de temperatura en grados Celsius, que ocasiona una variación de 10 veces en el valor del tiempo de reducción

decimal, D_T , en función del contenido de humedad del producto) en el Capítulo anterior. Mismo así, se sabe que $z \propto 1/E_a$ (QUAST et al., 1972). Por lo tanto, la dependencia de la constante de reacción (k) en función de la temperatura, puede ser representada por la ecuación de Arrhenius, de la siguiente manera:

$$k = k_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

donde T es la temperatura absoluta (K), E_a es la energía de activación (cal/gmol) y R es la constante de los gases (1,987 cal/K.gmol).

Variando las condiciones de secado, diferentes temperaturas (T_u) y constantes de reacción (k_{tu}), fueron obtenidas para el mismo valor de X_t (Figura 5). A partir de las ecuaciones (4) a (12) se determinó la energía de activación en contenidos de humedad específicos. Los resultados son demostrados en la Figura 6, donde se observa un máximo en la energía de activación en el intervalo de humedad entre 1.2 y 3.2 $\text{kg}_{\text{sólido}}/\text{kg}_{\text{sólido seco}}$. Considerandose que mayores energías de activación indican una mayor influencia de la temperatura sobre el proceso, este resultado lleva a la conclusión de que, con relación a vitamina C, se debe tener mas cuidado con la aplicación de temperaturas elevadas en el intervalo de humedad intermediaria, pudiendo utilizarse temperaturas mayores en el inicio y en el final del secado.

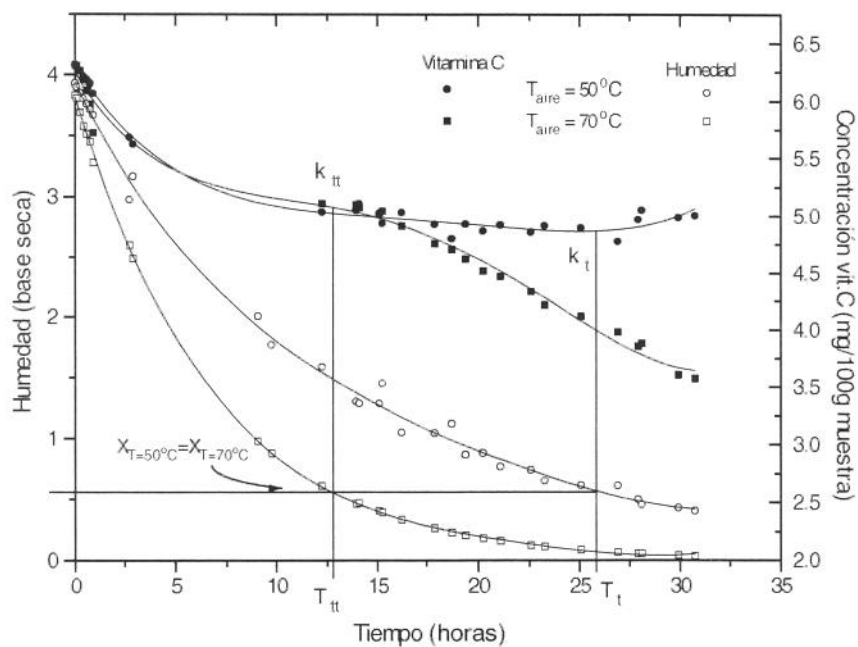


Figura 5. Variación de la temperatura del aire con el tiempo para diferentes temperaturas.

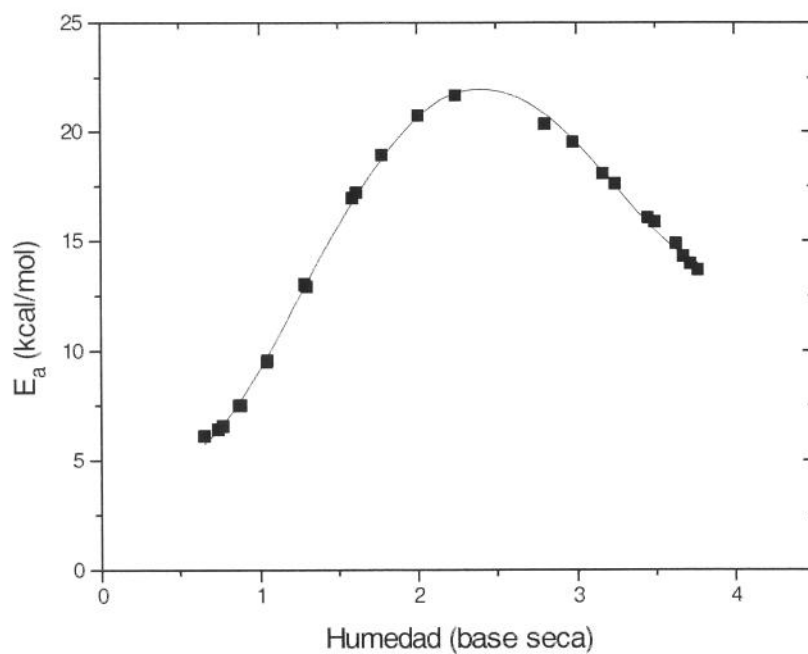


Figura 6. Energía de activación en función de la humedad de las muestras.

Las ecuaciones empíricas que relacionan humedad con energía de activación y con la constante de la ecuación de Arrhenius son dadas por:

$$E_a = 9.67 - 22.90X + 33.29X^2 - 12.28X^3 + 1.36X^4 \quad (13)$$

$$k_0 = \exp(6.99 - 37.24X + 53.34X^2 - 19.51X^3 + 2.16X^4) \quad (14)$$

donde E_a es la energía de activación (kcal/gmol), k_0 es la constante de reacción de degradación de vitamina C (hora)⁻¹ y X es la humedad en base seca (kg_a/kg_{ss}).

Combinando las ecuaciones (1), (12), (13) y (14), y conociéndose la variación de humedad y temperatura interna de la ciruela en determinado instante, la concentración de vitamina C puede ser dada por la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{C}{C_0} = \int_0^t k_0(X) \exp\left(\frac{-E_a(X)}{RT}\right) dt \quad (15)$$

La figura 7 muestra la variación del contenido de humedad y de la temperatura de la muestra con el tiempo en el proceso de secado de ciruela a 60°C. La velocidad de degradación de vitamina C para esta condición de secado puede entonces ser determinada a partir del perfil de temperatura y de humedad a través de las ecuaciones (12), (13) y (14).

La Figura 8 presenta los resultados experimentales comparados con los valores determinados por esas ecuaciones. Observase que en temperaturas elevadas (70 y 80°C) ocurre mayor degradación de vitamina C, donde se lleva a concluir que la temperatura de 60°C es la temperatura límite para que no ocurra perda deste nutriente.

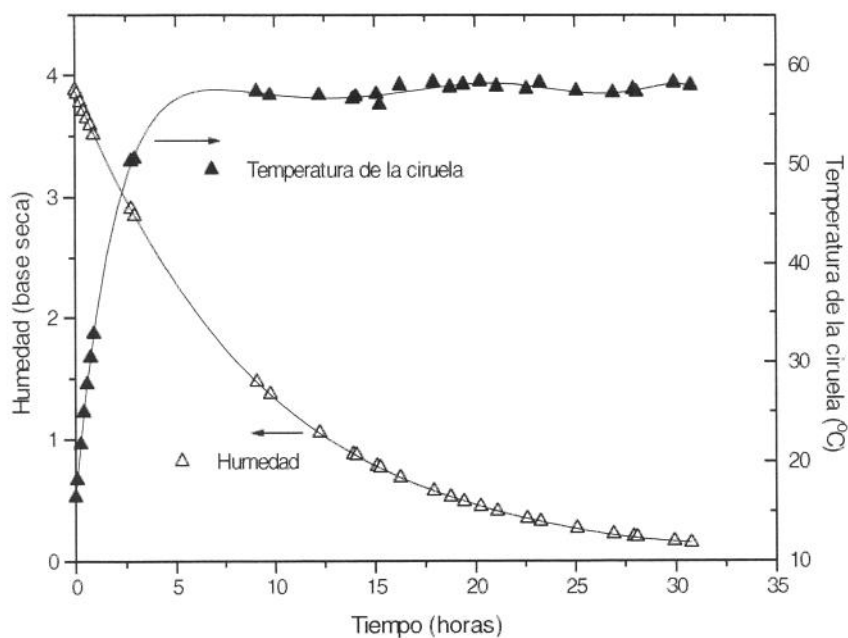


Figura 7. Histórico de temperatura y humedad durante el proceso de secado de ciruelas en la temperatura de 60°C.

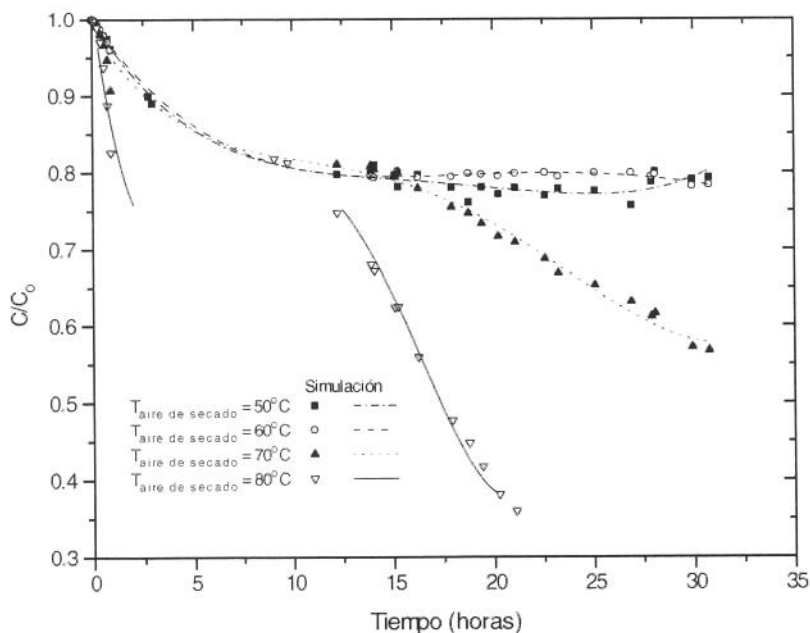


Figura 8. Simulación de la degradación de vitamina C durante el proceso de secado de la ciruela.

4. CONCLUSIONES

El contenido de humedad y la temperatura del aire tuvieron gran influencia en la degradación de vitamina C durante el secado. El efecto de la temperatura en la constante de reacción, k , puede ser representado por una ecuación del tipo Arrhenius, donde en un determinado contenido de humedad la degradación de vitamina C aumentó con el aumento de la temperatura. En humedades de ciruela entre 1.2 kga/kgss y 3.2 kga/kgss, la influencia de la temperatura debe ser llevada en cuenta. Por otro lado, con valores arriba de 3.2 y abajo de 1.2 lo que más influenció la degradación de vitamina C fue el contenido de humedad. El modelo cinético utilizado mostró ser satisfactorio para el estudio de la degradación de la vitamina C durante el proceso de secado de ciruelas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), proceso nº 98/12283-5 y al CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), proceso nº 300873/92-1, por el apoyo financiero.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC **Official methods of analysis**. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., 1990.

BANGA, J.R.; SINGH, R.P. Optimization of air drying of foods. **Journal of Food Engineering**, 23, 189-221, 1994.

CUNHA, L.M.; OLIVEIRA, F.A.R.; BRANDÃO, T.R.S.; OLIVEIRA, J.C. Optimal experimental design for estimating the kinetic parameters of the Bigelow model. **Journal of Food Engineering**, 33, 111-128, 1997.

- FRÍAS, J.M.; OLIVEIRA, J.C. Kinetic models of ascorbic acid thermal degradation during hot air drying of maltodextrin solutions. **Journal of Food Engineering**, 47, 255-262, 2001.
- FRÍAS, J.M.; OLIVEIRA, J.C.; CUNHA, L.M.; OLIVEIRA, F.A. Application of D-optimal design for determination of the influence of water content on the thermal degradation kinetics of ascorbic acid at low water contents. **Journal of Food Engineering**, 38, 69-85, 1998.
- LEE, S.H.; PYUN, Y.R. Optimization of operating conditions in tunnel drying of food. **Drying Technology**, v.11, n.5, 1025-1052, 1993.
- MISHKIN, M.; SAGUY, I.; KAREL, M. A dynamic test for kinetic models of chemical changes during processing: ascorbic acid degradation in dehydration of potatoes. **Journal of Food Science**, 49: 1267-1274, 1984.
- MISHKIN, M.; SAGUY, I.; KAREL, M. Minimizing ascorbic acid loss during air drying with a constraint on enzyme inactivation for a hypothetical foodstuff. **Journal of Food Processing and Preservation**, 7, 193-210, 1983.
- PRADO, M.E.T.; CHANDRA, P.K.; BICALHO, U.O. Desenvolvimento de um modelo matemático para estimar a degradação de vitamina C durante o armazenamento de alimentos de umidade intermediária. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 15(2): 138-143, 1995.
- QUAST, D.G.; KAREL, M.; RAND, W.M. Development of a mathematical model for oxidation of potato chips as a function of oxygen pressure, extent of oxidation and equilibrium relative humidity. **Journal of Food Science**, 37, 5, 673-678, 1972.
- SAGUY, I.; KAREL, M. Modeling of quality deterioration during food processing and storage. **Food Technology**, February, 78-85, 1980.
- SAGUY, I.; KOPELMAN, I.J.; MIZRAHI, S. Extent of nonenzymatic browning in grapefruit juice during thermal and concentration processes: kinetics and prediction. **Journal of Food Processing and Preservation**, 2, 175-184, 1978.
- SEDAS, V.T.P.; KUBIAK, K.N.W.; ALVARADO, M.A.G. Ascorbic acid loss and sensory changes in intermediate moisture pineapple during storage at 30-40°C. **International Journal of Food Science and Technology**, 29, 551-557, 1994.

UDDIN, M.S.; HAWLADER, M.N.A.; ZHOU, L.W. An accelerated test model for ascorbic acid degradation in kiwifruits during drying. In: International Drying Symposium, IDS, Holanda, 2000.

VIEIRA, M.C.; TEIXEIRA, A.A.; SILVA, C.L.M. Mathematical modeling of the thermal degradation kinetics of vitamin C in cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) nectar. **Journal of Food Engineering**, 43, 1-7, 2000.

VILLOTA, R.; KAREL, M. Prediction of ascorbic acid retention during drying II. Simulation of retention in a model system. **Journal of Food Processing and Preservation**, 4, 141-159, 1980.

YAH, A.R.C.; NOVELO, S.A.G.; CORTÉS, J.A.T., ARGUMEDO, J.J.; DUCH, E.S. The effect of Ethephon on the colour, composition and quality of mango (*Mangifera indica*, cv Kent). **Food Science and Technology International**, 4, 199-205, 1998.

YAMASHITA, F.; BENASSI M.T.; KIECKBUSCH, T.G. Effect of modified atmosphere packaging on kinetics of vitamin C degradation in mangos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.2, 127-130, 1999.

CONCLUSÕES

1. Comprovou-se que houve diferença entre as propriedades termodinâmicas da casca e polpa da ameixa, porém, os parâmetros da polpa foram semelhantes aos do binômio casca/polpa, mas não iguais.
2. De acordo com o estudo da cinética de secagem, observaram-se diferenças entre a determinação do coeficiente de difusão utilizando a clássica solução da Lei de Fick e a obtida numericamente considerando o encolhimento e a dependência do coeficiente com a umidade, principalmente no final da secagem, com temperaturas próximas à dos processos comerciais de secagem (50 e 60°C).
3. A determinação dos parâmetros reológicos da ameixa desidratada comprovou que as medidas experimentais deste tipo de produto são muito heterogêneas, levando à necessidade da realização de medidas reológicas no mínimo em triplicatas. Testaram-se três modelos reológicos e o que melhor se ajustou foi o modelo de Maxwell generalizado modificado, neste caso de dois elementos (três molas e dois amortecedores).
4. Os resultados da reologia mostraram que a umidade das amostras teve uma grande influência sobre os parâmetros viscoelásticos das ameixas passas. Em baixos valores de atividade de água, as amostras apresentaram um comportamento mais elástico e conseqüentemente mais rígido quando comparado às amostras de alto conteúdo de água, onde a ameixa apresentou maior viscosidade e menor rigidez.
5. A influência da temperatura de secagem nas medidas reológicas não foi negligenciada, já que forneceu parâmetros viscoelásticos diferentes mesmo em conteúdos iguais de umidade. Por outro lado, na análise sensorial realizada para o produto, não foi detectada

diferença significativa nos testes com as ameixas desidratadas utilizando as condições extremas de secagem ($T = 40$ e 70°C).

6. O aumento da temperatura de secagem provocou um decréscimo dos tempos de relaxação da ameixa desidratada, indicando um comportamento mais viscoso e menos rígido das passas. Por outro lado, baixas temperaturas ocasionaram elevados tempos de relaxação tornando o produto com carácter mais elástico, e com maior rigidez.
7. No estudo estático de degradação de vitamina C comprovou-se que a cinética pode ser representada por uma reação de primeira ordem. O aumento da temperatura ocasionou uma perda mais acentuada nesta vitamina. Entretanto, pode se dizer que a utilização de temperaturas mais elevadas no início do processo de secagem, onde a umidade é alta, poderá provocar pouca influência na degradação de vitamina C.
8. A degradação de vitamina C ao longo da secagem da ameixa, foi mais acentuada quando se aplicaram temperaturas elevadas durante o processamento (70 e 80°C). Porém, no início e no final da secagem dessas frutas, a perda de vitamina C não foi influenciada pelas diferentes temperaturas aplicadas neste processo.
9. Em relação à qualidade da ameixa desidratada, este estudo levou à consideração de que a temperatura de secagem de 60°C é a mais adequada para se obter ameixa seca de boa qualidade, uma vez que, apesar de não ter sido detectado sensorialmente, temperaturas menores levaram à obtenção de um produto com carácter mais rígido, favorecendo a perda de vitamina C. Por outro lado, o processo de secagem com temperatura elevada, ocasionou uma degradação mais acentuada de vitamina C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIATION OF VITAMIN CHEMISTS L – Ascorbic acid (Vitamin C). In: **Methods of vitamin assay**. 3rd Ed. Interscience Publishers, 287-334, 1966.
- BALA, B.K. Shrinkage of malt bed during drying. **Int. Agrophysics**, (6), pp 115-117, 1992.
- BARBANTI, D.; MASTROCOLA, D.; SEVERINE, C. Air drying of plums. A comparison among twelve cultivars. **Sciences des Aliments**, 14, 61-73, 1994.
- BELL, R.P. Relations between the energy and entropy of solution and their significance. **Trans. Faraday Soc.** 33: 496-501, 1937.
- BENASSI, M.T. **Análise dos efeitos de diferentes parâmetros na estabilidade de vitamina C em vegetais processados**. Campinas, 1990. 159p. Tese de Mestrado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- BENASSI, M.T.; ANTUNES, A.J. A comparison of meta-phosphoric and oxalic acids as extractant solutions for the determination of vitamin C in selected vegetables. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, 31: 507-513, 1988.
- CÓRDOVA-QUIROZ, A.V.; RUIZ-CABRERA, M.A.; GARCÍA-ALVARADO, M.A. Analytical solution of mass transfer equation with interfacial resistance in food drying. **Drying Technology**, 14(7&8), 1815-1826, 1996.
- CRANK, J., **The mathematics of diffusion**, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- DĂSCĂLESCU, A. **Le sechage et ses Applications Industrielles**, Traduit par A. PANAITESCO, DUNOD, Paris, France, 1969.
- DAUDIN, J.D. Calcul des cinétiques de séchage par l'air chaud des produits biologiques solides. **Sciences des Aliments**. 3(1): p.1-36, 1983.
- FERRO-FONTAN, C.; CHIRIFE, J.; SANCHÓ, E.; IGLESIAS, H.A. Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. **Journal of Food Science**, 47: 1590-1594, 1982.
- FOHR, J.P. & ARNAUD, G. Grape drying: from sample behaviour to the drier project. **Drying Technology**, 10(2): 445-465, 1992.
- FRÍAS, J.M.; OLIVEIRA, J.C. Kinetic models of ascorbic acid thermal degradation during hot air drying of maltodextrin solutions. **Journal of Food Engineering**, 47, 255-262, 2001.
- GABAS, A.L. **Secagem de uva Itália em leito fixo**. Campinas, 1998. 137p. Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

- GABAS, A.L.; MENEGALLI, F.C. & TELIS-ROMERO, J. – Effect of Chemical Pretreatment on the Physical Properties of Dehydrated Grapes. **Drying Technology**, 17(6), 1999.
- GUSTAFSON, R.J. & HALL, G.E. Density and Porosity changes of shelled corn during drying. **Transactions of the ASAE**, 15(3): 523-525, 1972.
- HERNÁNDEZ, J.A.; PAVÓN, G.; GARCÍA, M.A. Analytical solution of mass transfer equation considering shrinkage for modeling food-drying kinetics. **Journal of Food Engineering**, 45, 1-10, 2000.
- KAJIYAMA, T. **Simulação, avaliação e otimização energética e de qualidade do produto em secadores de leito deslizante**. Campinas, 1998. 179p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- KARATHANOS, V.T. Determination of water content of dried fruits by drying kinetics. **Journal of Food Engineering**, 39, 337-344, 1999.
- KARATHANOS, V.T.; KOSTAROPOULOS, A.E.; SARAVACOS, G.D. Viscoelastic properties of raisins. **Journal of Food Engineering** 23, 481-490, 1994.
- KATZ, E.E.; LABUZA, T.P. Effect of water activity on the sensory crispness and mechanical deformation of snack food products. **Journal of Food Science**, 46:403-409, 1981.
- KEEY, R.B. **Drying: Principles and Practice**, First Edition Reprinted, Pergamon Press, GB, 1975.
- KIRANOUDIS, C.T.; TSAMI, E.; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D. Drying kinetics of some fruits. **Drying Technology**, 15(5): 1399-1418, 1997.
- KOHAYAKAWA, M.N.; YAMASHITA, F.; TELIS-ROMERO, J.; GABAS, A.L. Thermodynamic Properties Applied to the Sorption Isotherms of Kiwifruit. In: **Second Interamerican Drying Conference**, Boca Del Rio, Veracruz, México, 2001.
- KROKIDA, M.K.; KIRANOUDIS, C.T.; MAROULIS, Z.B. Viscoelastic behavior of dehydrated products during rehydration. **Journal of Food Engineering**, 40, 269-277, 1999.
- KROKIDA, M.K.; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D. Viscoelastic behavior of dehydrated carrot and potato. **Drying Technology**, 16(3-5), 687-703, 1998.
- LEE, S.H.; LABUZA, T.P. Destruction of ascorbic acid as a function of water activity. **Journal of Food Science**, 40, 370-373, 1975.
- LEWICKI, P.P.; SPIESS, W.E.L. Reological properties of raisins: Part I. Compression test. **Journal of Food Engineering** 24: 321-338, 1995.

LEWICKI, P.P.; WOLF, W. Rheological properties of raisins: Part II. Effect of water activity. **Journal of Food Engineering**, 26: 29-43, 1995.

LOZANO, J.E.; ROTSTEIN, E.; URBICAIN, M.J. Shrinkage, porosity and bulk density of foodstuffs at changing moisture contents. **Journal of Food Science**, 48: 1497-1502, 1983.

MADAMBA, P.S.; DRISCOLL, R.H.; BUCKLE, K.A. Shrinkage, density and porosity of garlic during drying. **Journal of Food Engineering**, 23: 309-319, 1994.

MISHKIN, M.; SAGUY, I.; KAREL, M. A dynamic test for kinetic models of chemical changes during processing: ascorbic acid degradation in dehydration of potatoes. **Journal of Food Science**, 49: 1267-1274, 1984.

MOHSENIN, N. **Physical Properties of Plant and Animal Materials**, 2th edition Gordon and Breach, London, 1986.

MOSER, U.; BENDICH, A. **Vitamin C. Handbook of Vitamins**, Second Edition, Edited by Lawrence J. Machlin, Marcel Dekker Inc. New York and Basel, 1991.

NEWMAN, G.M.; PRICE, W.E.; WOOLF, L.A. Factors influencing the drying of prunes 1. Effects of temperature upon the kinetics of moisture loss during drying. **Food Chemistry**, 57(2), 241-244, 1996.

PELEG, M. Application of nonlinear phenomenological rheological models to solid food materials. **Journal of Texture Studies**, 15: 1-22, 1984.

PELEG, M.; NORMAND, M.D. Comparison of two methods for stress relaxation data presentation of solid foods. **Rheological Acta**, 22, 108-113, 1983.

PRADO, M.E.T.; CHANDRA, P.K.; BICALHO, U.O. Desenvolvimento de um modelo matemático para estimar a degradação de vitamina C durante o armazenamento de alimentos de umidade intermediária. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 15(2): 138-143, 1995.

RAGHAVAN, G.S.V.; TULASIDAS, T.N.; SABLANI, S.S.; RAMASWAMY, H.S. A method of determination of concentration dependent effective moisture diffusivity. **Drying Technology**, 13(5-7), 1477-1488, 1995.

RAY, B.J.; CLAYTON, J.T. Drying effects on the porous structure and mechanical properties of rice flour extrudates. In **Engineering and Food**, Vol. 3. Advanced Processes, eds. W.E.L. Spiess & H. Schubert. Elsevier Applied Science, London, pp. 405-414, 1990.

ROY, I.; PELEG, M. An empirical model for the force-deformation relationships of cylindrical food specimens in quasi-static radial loading. **Journal of Texture Studies**, 19, 453-463, 1989.

SABAREZ, H.T.; PRICE, W.E.; BACK, P.J.; WOOLF, L.A. Modelling the kinetics of drying of d'Agén plums (*Prunus domestica*). **Food Chemistry**, 60(3), 371-382, 1997.

SANJUÁN, N.; BERMEJO, M.V.; VIVANCO, D.; CAÑELLAS, J.; MULET, A. Drying kinetics of Moscatel cultivar grapes. **Drying '96 – Proceedings of the 10th International Drying Symposium**, 30 July - 2 August, v.B:1069-1076, 1996.

SARAVACOS, G.D.; RAOUZEOS, G.S. Diffusivity of moisture in air drying of raisins. In: **Drying 86**, ed. Arum S. Mujumdar, Hemisphere Publishing Corporation, v.2: 486-491, 1986.

SHOEMAKER, C.F.; FIGONI, P.I. Time dependent rheological behavior of foods. **Food Technology**, 38(3): 110, 1984.

SIMAL, S.; MULET, A.; CATALÁ, P.J.; CAÑELLAS, J.; ROSSELÓ, C. Moving boundary model for simulating moisture movement in grapes. **Journal of Food Science**, 61(1), 157-160, 1996.

STEFFE, J.F. Viscoelasticity, pp. 294-348, in **Rheological Methods in Food Process Engineering**, Freeman Press, USA, 1996.

SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P.A.; CHIRIFE, J. Diffusional analysis of air drying of grain sorghum. **Journal of Food Technology**, 15: 523-531, 1980.

SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P.A. Shrinkage on drying behavior of potato slabs. **Journal of Food Engineering**, 13: 103-104, 1991.

TELIS, V.R.N.; GABAS, A.L.; MENEGALLI, F.C.; TELIS-ROMERO, J. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. **Thermochimica Acta** 343 (1-2), pp. 49-56, 2000.

TSAMI, E.; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G.D. Heat of sorption of water in dried fruits. **International Journal of Food Science and Technology**, 25: 350-359, 1990.

TUOHY, J.J. Physical properties of textured whey protein. II. Bulk density, water binding capacity and protein solubility. **Journal of Food Science Technology**, 4(2): 111-123, 1980.

VAGENAS, G.K.; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G.D. An analysis of mass transfer in air-drying of foods. **Drying Technology**, v.8, n.2, 323-342, 1990.

VAN ARSDEL, W.B.; COPLEY, M.J.; MORGAN, A.I. **Food Dehydration, Second Edition**, v.2, The AVI Publishing Company, Inc., Westport, USA, 1973.

VILLOTA, R.; KAREL, M. Prediction of ascorbic acid retention during drying II. Simulation of retention in a model system. **Journal of Food Processing and Preservation**, 4, 141-159, 1980.

WANG, N.; BRENNAN, J.G. Changes in structure, density and porosity of potato during dehydration. **Journal of Food Engineering**, v. 24: 61-76, 1995.

ZANONI, B.; PERI, C.; NANI, R.; LAVELLI, V. Oxidative heat damage of tomato halves as affected by drying. **Food Research International**, 31(5), 395-401, 1999.

ZHANG, X.; LIU, X.; GU, D.; ZHOU, W.; WANG, R.; LIU, P. Desorption isotherms of some vegetables. **Journal of the Science and Food Agriculture**, 70: 303-306, 1996.

ZOGZAS, N.P.; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D. Densities, shrinkage and porosity of some vegetables during air drying. **Drying Technology**, 12(7): 1653-1666, 1994.

ANEXOS

1. Isotermas de Sorção

A ameixa foi submetida ao pré-tratamento químico descrito no item 2.2, e em seguida a casca foi retirada cuidadosamente da ameixa, a polpa foi cortada em fatias de espessura uniforme e a semente descartada, determinando-se assim, as isotermas da casca e da polpa da ameixa, separadamente.

Nove soluções salinas saturadas foram preparadas, correspondendo à faixa de atividade de água de 0,02 a 0,89. As soluções foram distribuídas em potes individuais de 200ml, com capacidade para apenas uma amostra, havendo dois potes para cada unidade relativa (amostras em duplicata). Cada pote possuía internamente um tripé construído em acrílico, que serviu de suporte para os recipientes de plástico onde foram colocadas as amostras. Primeiramente, os potes e os recipientes de plástico foram limpos com algodão embebido em formol comercial a 40%, a fim de evitar ou mesmo retardar possíveis contaminações da amostra. Cada um destes potes recebeu cerca de 40 ml de solução salina saturada com 3 gotas de formol e em seu interior foi colocado o tripé devidamente limpo, para sustentar as amostras. Após serem hermeticamente fechados, foram deixados em estufa com circulação de ar e temperatura controlada.

O tempo necessário para o equilíbrio foi de 4 a 5 semanas, com base em uma variação de peso das amostras inferior a 0,1% (0,001g/g sólido). O conteúdo de umidade de equilíbrio foi determinado em estufa a vácuo (60°C/48 horas). Os dados das isotermas de dessorção da ameixa foram ajustados na equação de GAB (Guggenheim-Anderson-deBoer), que é um modelo de três parâmetros com significado físico, e tem sido sugerido como o modelo matemático mais versátil para representar a sorção de alimentos.

2. Cinética de Secagem

2.1 Equipamento

O equipamento utilizado na secagem é mostrado na Figura 2.1. Os experimentos de secagem foram utilizando temperatura constante durante todo o processo.

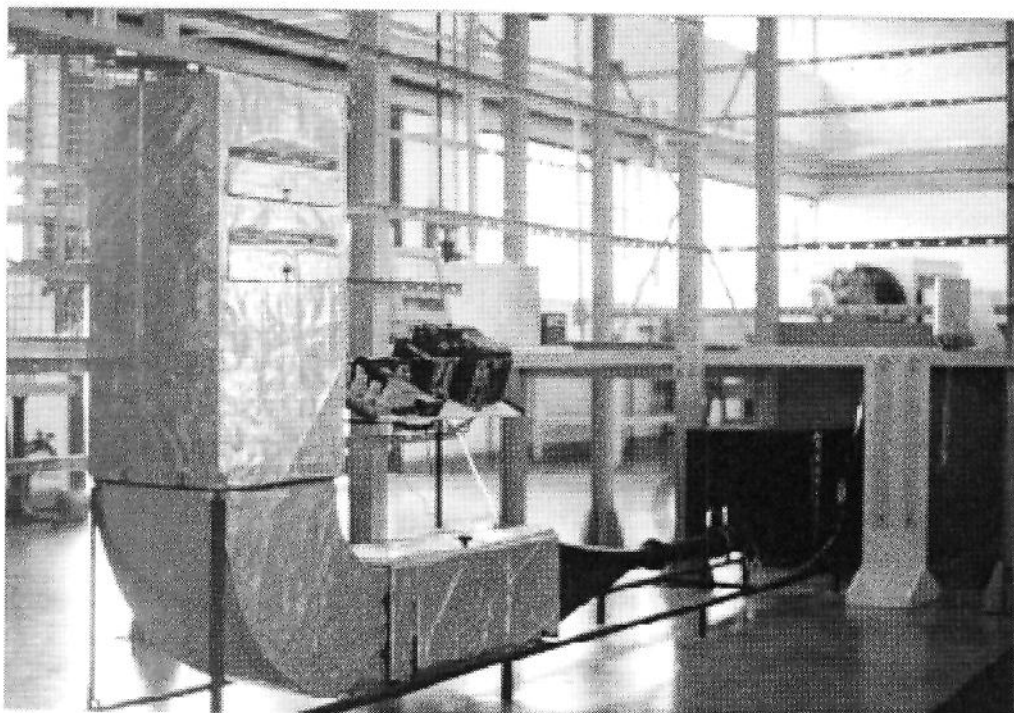


Figura 2.1 Secador convectivo

Este secador é do tipo bandejas e consiste de três seções básicas: seção de controle da velocidade do ar, seção de aquecimento e controle da temperatura do ar e compartimento de secagem. Além disso, é equipado com um sistema de controle e aquisição de dados que faz o monitoramento de todas as variáveis de processo, como vazão, temperatura e umidade relativa do ar de secagem, temperatura do produto e perda de carga no leito de secagem. Esse equipamento emprega tecnologia Fieldbus, que é um sistema de comunicação digital bidirecional para interligar equipamentos “inteligentes” de campo com o sistema de

controle. O software de operação, supervisão e gerenciamento do processo é o AIMAX®-WIN.

O ar é forçado através do secador por meio de um ventilador centrífugo e o controle da vazão é feito por um conversor de frequência que controla a rotação do ventilador. Um conjunto de resistências elétricas é utilizado para o aquecimento do ar de secagem e são controladas por um variador de tensão que permite um ajuste fino da temperatura. O compartimento de secagem consiste de uma bandeja, subdividida em quatro seções paralelas, com fundo de tela metálica, disposta perpendicularmente à seção de escoamento do ar. Uma placa de orifício é empregada nas medidas de vazão do ar e, antes do compartimento de secagem foi instalada uma “colméia” para melhor distribuição do ar através da bandeja. As medidas de temperatura são feitas por meio de termopares instalados ao longo do secador. Temperaturas de bulbo seco e bulbo úmido são tomadas após a seção de aquecimento e após o compartimento de secagem. Além disso, temperaturas de bulbo seco são determinadas no centro da bandeja de secagem, no interior do sólido a ser seco e no ar ambiente.

2.2 Pré-Tratamento Químico

As frutas devem sofrer um pré-tratamento químico antes de serem submetidas ao processo de secagem, a fim de reduzir a barreira ao transporte de água. Assim, baseando-se em estudos realizados por Gabas (1998) um pré-tratamento químico fixo em torno de 2% de oleato de etila ($C_{20}H_{38}O_2$) e aproximadamente 0,5% de hidróxido de sódio (NaOH) foi utilizado para a secagem das ameixas. Dissolveu-se a quantidade pré-determinada de oleato de etila em 0,5% da solução alcalina, adicionando lentamente o óleo sob agitação mecânica.

O pré-tratamento das ameixas consistiu na imersão durante 30 segundos na emulsão correspondente, mantida a 50°C, sendo em seguida lavadas em água corrente.

3. Propriedades Reológicas

Após o processo de secagem convectiva na faixa de temperatura entre 40° a 70°C, as amostras atingiram uma umidade aproximada de 16% (base úmida), à qual foi medida a partir de amostras aleatórias e utilizando-se vácuo à aproximadamente 60°C por 48 horas. Em seguida, as amostras foram submetidas ao processo de reidratação com o auxílio de soluções salinas saturadas à temperatura ambiente (Tabela 3.1). Dessecadores de vidro foram utilizados para armazenar cada uma dessas soluções de atividade de água conhecida, nas quais as frutas desidratadas foram colocadas para o processo de reidratação, até atingirem um peso constante (aproximadamente 5 semanas).

As ameixas reidratadas nas atividades de água entre 0,625 e 0,755 foram primeiramente lavadas com solução aquosa de sorbato de potássio antes de serem estocadas, a fim de prevenir o crescimento de microrganismos.

Tabela 3.1 Atividade de água de diferentes soluções salinas à 25°C.

Sais	Atividade de Água
K ₂ CO ₃	0,432
Mg(NO ₃) ₂	0,516
NaNO ₂	0,625
NaCl	0,755

Após o processo de reidratação, as ameixas foram submetidas à retirada do caroço com o auxílio de uma pinça pontiaguda. Esta pinça, confeccionada especialmente no laboratório para este fim, foi cuidadosamente introduzida nas amostras a partir de um pequeno corte (feito no lado da ligação entre a fruta e o galho) e o caroço, que foi retirado sempre por essa mesma parte da ameixa. A partir daí, as amostras estavam prontas para a determinação dos parâmetros reológicos.

As propriedades reológicas dos frutos secos e reidratados nas diferentes atividades de água foram analisadas através de testes de compressão-relaxação realizados com o texturômetro TAXT2i da Stable Micro Systems (adquirido com recursos da Fapesp / Processo nº 99/07852-3). Os experimentos foram realizados nos frutos colocados individualmente neste equipamento, em triplicatas devido à heterogeneidade das amostras. Nos experimentos de compressão, com o auxílio de um probe cilíndrico acrílico de 45 mm de diâmetro, utilizaram-se taxas de deformação constantes de 5 mm/min.

A deformação verdadeira conhecida como deformação de Hencky (ϵ_H) é definida pela equação (2.16). As curvas de compressão foram obtidas, plotando-se a tensão versus a deformação de Hencky (ϵ_H). O cálculo da tensão foi realizado considerando que a ameixa (sem caroço) adota na deformação, a forma indicada na Figura III.1 (forma de hambúrguer).

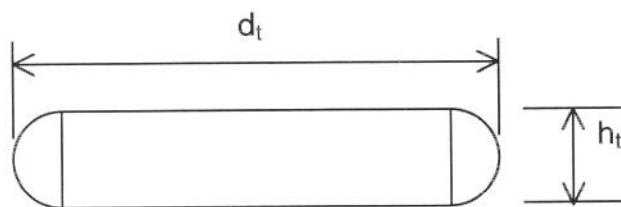


Figura 3.1 Esquema da forma de hambúrguer da ameixa para o cálculo da área de compressão.

De acordo com o método aplicado por Lewicki e Spiess (1995), a tensão foi determinada em função da área máxima transversal do produto. Portanto, para o cálculo da área em questão, considerou-se que o volume da ameixa é constante e não muda durante os testes de compressão. Supomos que o volume de uma ameixa é a soma do volume de um cilindro e o volume da metade de um corpo toroidal ao redor do cilindro.

O diâmetro final (d_f) das ameixas após os experimentos de compressão foi determinado com o auxílio de um paquímetro digital. Dessa forma, a área do corte transversal das passas em função do tempo pôde ser calculada a partir da equação (III.10).

O comportamento viscoelástico das ameixas foi estudado utilizando-se uma deformação constante de 40%, com a força residual sendo continuamente medida em função do tempo durante 10 minutos. Curvas de relaxação (tensão versus tempo) foram obtidas em função da temperatura de secagem e do conteúdo de umidade das amostras.

4. Degradação de Vitamina C

O método utilizado para a degradação de vitamina C das ameixas tanto no método estático quanto ao longo da secagem (dinâmico), foi o padrão da AOAC (1984) modificado por Benassi e Antunes (1990).

O material utilizado incluindo reagentes e equipamentos é descrito a seguir:

Reagentes:

- a) ácido oxálico
- b) bicarbonato de sódio
- c) ácido L(+) ascórbico
- d) 2,6 – diclorofenolindofenol, sal sódico dihidrato

Equipamentos

- a) balança analítica
- b) balança semi-analítica eletrônica
- c) refrigerador
- d) mixer

A preparação das soluções foi realizada como descrito abaixo:

SOLUÇÃO DE DCFI:

- pesou-se em balança analítica 100 mg de DCFI e 210 mg de bicarbonato de sódio
- diluiu-se em 50 ml de água destilada quente o DCFI sendo completado em balão volumétrico de 1 litro, juntamente com o bicarbonato de sódio
- padronizou-se com solução padrão de ácido ascórbico

SOLUÇÃO DE ÁCIDO OXÁLICO 2%:

- pesou-se em balança semi-analítica 20 gramas de ácido oxálico P.A.
- diluiu-se em balão volumétrico de 1 litro

SOLUÇÃO PADRÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO:

- pesou-se exatamente 125 mg de ácido ascórbico P.A. em balança analítica
- diluiu em ácido oxálico e completou-se em balão volumétrico de 50 ml.

A determinação de vitamina C consistiu em homogeneizar uma dada quantidade de amostra com um solvente e filtrá-la tomando uma alíquota onde se realizava a medida da vitamina. A metodologia deste procedimento para as frutas in natura é descrita detalhadamente a seguir:

- pesou-se em balança semi-analítica 50 g de ácido oxálico (2%) num béquer de 250 ml
- pesou-se 25 gramas de amostra neste mesmo béquer

- bateu-se tudo no mixer até homogeneizar (1 a 2 minutos)
- pesou-se 20 gramas do extrato num béquer de 50 ml
- o volume foi completado num balão de 50 ml com ácido oxálico
- filtrou-se
- tomou-se uma alíquota de 10 ml (pipeta volumétrica) e titulou-se com solução de DCFI (duplicata).

No caso das ameixas secas, o procedimento adotado foi o mesmo, porém diferiu somente em relação à quantidade de amostra e do extrato utilizado na determinação da vitamina. Dessa forma, o procedimento é novamente descrito a seguir:

- pesou-se em balança semi-analítica 50 g de ácido oxálico (2%) num béquer de 250 ml
- pesou-se 10 gramas de amostra neste mesmo béquer
- bateu-se no mixer até a homogeneização da solução com a amostra (1 a 2 minutos)
- pesou-se 40 gramas do extrato num béquer de 50 ml
- o volume foi completado num balão de 100 ml com ácido oxálico para em seguida ser filtrado
- uma alíquota de 10 ml (pipeta volumétrica) foi retirada e titulada com solução de DCFI (duplicata)

A padronização da solução 2,6 – diclorofenolindofenol (DCFI) foi realizada de acordo com os itens abaixo:

- retirou-se 1 ml da solução padrão de ácido ascórbico
- completou-se o volume num balão de 25 ml com ácido oxálico (2%)
- retirou-se uma alíquota de 10 ml que em seguida foi titulada com solução de DCFI (duplicata)

Para o cálculo do conteúdo de vitamina C da ameixa ao longo da secagem, levou-se em consideração a perda de umidade da amostra durante este processo, sendo utilizada a equação descrita a seguir:

$$\text{mg/100 g (sól. seco)} = \frac{\text{DCFI amostra (ml)}}{\text{DCFI padrão (ml)}} \times \frac{100 \text{ g}}{\text{m sól.seco da am.(g)}} \times \frac{\text{m solvente + m sól.seco am.(g)}}{\text{m alíquota (g)}} \times \frac{\text{V (50 ml)}}{\text{V alíquota (ml)}}$$

Esta equação fornece o conteúdo de vitamina C da amostra, com o resultado expresso em mg/100 g de sólido seco.

5. Avaliação Sensorial

5.1 Teste Triangular

Devido à sua grande aplicação é um dos testes mais utilizados para medir as características sensoriais de pequenas diferenças entre duas amostras. Consiste em apresentar simultaneamente duas amostras e o provador deve detectar a amostra diferente num conjunto de três amostras servidas ao mesmo tempo. Previamente deve ser instruído aos provadores de que duas amostras são iguais e uma é diferente.

Este teste foi aplicado nas ameixas secas em duas temperaturas de secagem extremas, 40 e 70°C. A ficha de instrução apresentada aos provadores pode ser vista na Figura 5.1.

Um grupo de 20 provadores não treinados constituído de professores, funcionários e estudantes do departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de São José do Rio Preto – SP foi utilizado para a realização deste teste no laboratório de análise sensorial. As amostras foram divididas como

mostrado a seguir:

- ♦ Amostra A (T = 40°C): 817; 425; 183
- ♦ Amostra B (T = 70°C): 326; 752; 674

TESTE TRIANGULAR

Nome: _____ Data: _____

Duas amostras são iguais e uma é diferente. Coloque um círculo ao redor da amostra diferente em relação à textura para cada um dos grupos.

<u>Grupo</u>	<u>Número de Amostras</u>		
1	_____	_____	_____
2	_____	_____	_____

Comentários: _____

Figura 5.1 Ficha de avaliação sensorial para o teste triangular

As combinações das amostras A e B formaram seis grupamentos representados por: AAB; ABA; BAA; ABB; BAB; BBA. Cada provador testou dois destes grupos de amostras, cuja probabilidade de acerto é de 1/3.

5.2 Teste de Escala Hedônica

Neste teste o provador expressa o grau de gostar ou desgostar das amostras numa escala que vai de “gostei muitíssimo” a “desgostei muitíssimo” e contém de 1 a 9 pontos

como mostra a Figura 5.2. Os valores foram analisados estatisticamente por análise de variância e teste de médias. Foram utilizados 50 provadores não treinados, do mesmo local do teste anterior, e a eles foram fornecidas 2 amostras de ameixa seca, uma desidratada na temperatura de 40°C e a outra à 70°C. Cada amostra foi apresentada individualmente ao provador, com a sua respectiva ficha de resposta, de forma que o mesmo pudesse experimentar e fornecer o resultado em relação à aparência, sabor e textura, sem que este afetasse o resultado da amostra posterior.

ESCALA HEDÔNICA

Nome: _____Data: _____

Avalie a amostra usando a escala abaixo para descrever o quanto você gostou ou desgostou.

1. Desgostei MUITÍSSIMO

2. Desgostei Muito

3. Desgostei Regularmente

4. Desgostei Ligeiramente

5. Indiferente

6. Gostei Ligeiramente

7. Gostei Regularmente

8. Gostei Muito

9. Gostei MUITÍSSIMO

Número da Amostra

Valor

Comentários: _____

Figura 5.2 Ficha de avaliação sensorial para o teste de escala hedônica.