



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



Sandra Mourão Monnerat

Engenheira Química

Mestre em Engenharia de Alimentos

**Desidratação Osmótica e Secagem
Convectiva de Maçã:
Transferência de Massa e Alterações de
Estrutura Celular**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de
Alimentos da Universidade Estadual de
Campinas para a obtenção do título de doutor em
Engenharia de Alimentos

Orientadora: Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli

Co-Orientadora: Profa. Dra. Maria Aparecida Mauro

Campinas
2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

M753d Monnerat, Sandra Mourão
Desidratação osmótica e secagem convectiva de maçã: transferência de massa e alterações de estrutura molecular / Sandra Mourão
Monnerat -- Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Florência Cecília Menegalli
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Desidratação osmótica. 2. Secagem convectiva. 3. Coeficiente de difusão. 4. Transferência de massa. I. Menegalli, Florência Cecília. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(cars/fea)

Título em inglês: Osmotic dehydration and convective drying apple: mass transfer and cellular structure changes

Palavras-chave em inglês (Keywords): Osmotic dehydration, Convective drying, Diffusion coefficient, Mass transfer

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Florência Cecília Menegali

Vânia Regina Nicoletti Telis

Paulo José do Amaral Sobral

Miriam Dupas Hubinger

Rosiane Lopes Cunha

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli
(Orientadora)

Profa. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis
(Membro)

Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral
(Membro)

Profa. Dra. Miriam Dupas Hubinger
(Membro)

Profa. Dra. Rosiane Lopes Cunha
(Membro)

*Ao meu esposo, Wagner, e ao meu filho, Pedro,
pelo amor do dia a dia, das horas, dos minutos e dos segundos.*

Aos meus pais, Júlio Cezar e Corina (in memoriam), pela vida.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli, pela orientação e apoio durante a realização deste trabalho.

À Profa. Dra.. Maria Aparecida Mauro, pela co-orientação e dedicação na realização deste trabalho.

À Engenheira de Alimentos Thais Regina M. Pizzi, pela colaboração na realização da parte experimental.

À Profa. Dra. Mieko Kimura, ao Prof. Dr. Mauricio Boscolo e aos dirigentes do Centro de Microscopia e Microanálises Prof. Dr. Celso Abbade Mourão, pela concessão de uso dos equipamentos utilizados durante as etapas realizadas no campus da UNESP de São José do Rio Preto - SP.

À banca examinadora, pelas correções e sugestões em um período tão atribulado de conclusão de semestre.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À CPG/FEA, em especial ao Cosme, pela atenção e dedicação.

Às mulheres que colaboraram comigo na realização das tarefas diárias e na conciliação das minhas responsabilidades (Fernandinha, Neide, Katy, Trycia, Luzia, Ana Livia, Marlene, Ana Letícia, Rosa e Eliane). À Dra. Maria Luiza e Dra. Sandra, pelo restabelecimento da saúde.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

No presente trabalho investigou-se a desidratação osmótica de maçãs (variedade *Fuji*), seguida ou não de secagem convectiva com ar quente. Foram determinados perfis de concentração de água e soluto(s) em amostras de maçãs cortadas ao meio e desidratadas osmoticamente em soluções aquosas binárias (30% e 50% de sacarose, p/p) e solução ternária (50% de sacarose e 10% de cloreto de sódio, m/m), sob agitação vigorosa e temperatura constante (27°C). As amostras imersas na solução osmótica durante 2, 4 e 8 h foram fatiadas a partir da superfície plana exposta. A densidade e os teores de água, açúcares totais e redutores e cloreto de sódio foram determinados em cada fatia. O modelo matemático que descreve o transporte de cada espécie estudada (água, sacarose e cloreto de sódio) se baseia na equação de continuidade e na Lei de Fick e considera o encolhimento do tecido. O modelo foi ajustado aos dados experimentais, através do método implícito de diferenças finitas de Crank-Nicolson para determinar os coeficientes efetivos de difusão como uma função da concentração, utilizando coordenadas materiais e integrando simultaneamente as equações diferenciais de cada componente (água e sacarose ou água, sacarose e cloreto de sódio). Imagens de microscopia ótica de tecidos tratados osmoticamente, previamente pigmentados com o corante vital vermelho neutro, foram obtidas variando-se a concentração das soluções e o tempo de exposição. Os registros fotográficos retratam alterações da estrutura celular, que variam de acordo com a intensidade do processo de desidratação.

A secagem convectiva com ar quente foi realizada em amostras de maçãs cortadas ao meio, frescas e previamente tratadas em solução aquosa de sacarose a 50% p/p durante 4 horas (27°C). Os perfis de umidade foram determinados a partir da superfície, após a exposição da face plana das metades das maçãs ao fluxo de ar quente (60°C) durante 3, 6, 10 e 24 horas de secagem. O modelo matemático que descreve o transporte da água se baseia nas equações de continuidade e na Lei de Fick e considera o encolhimento do tecido e a

concentração inicial não homogênea para o tecido previamente tratado. De maneira similar à desidratação osmótica, a difusividade de água na secagem também foi determinada em função da concentração, utilizando-se o método implícito de diferenças finitas de Crank-Nicolson e coordenadas materiais. Obteve-se um bom ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais de desidratação osmótica e de secagem. A ordem de magnitude dos coeficientes obtidos para a desidratação osmótica foi uma ou duas vezes menor que de coeficientes de difusão binários de soluções puras de sacarose e de cloreto de sódio. No caso da secagem, o comportamento da difusividade mostrou dependência significativa com a concentração de água. O tecido fresco apresentou coeficientes superiores aos do tecido pré-tratado osmoticamente além de funcionalidades distintas para diferentes tempos de secagem (inferior e superior a 6 horas). O tecido tratado apresentou um comportamento mais estável da difusividade da água no material e foi descrito por uma única função. Este fato está relacionado com as mudanças estruturais ocorridas durante a secagem, mais severas para o tecido fresco em relação ao tecido tratado.

ABSTRACT

In this study it was investigated the osmotic dehydration of apples (Fuji variety) followed or not by convective drying with hot air. Concentration profiles were determined for water and solute(s) in samples of apples cut in half and osmotically dehydrated in binary aqueous solutions (30% and 50% sucrose, w/w) and ternary solution (50% sucrose and 10% sodium chloride, w/w) under vigorous stirring and constant temperature (27°C). The samples immersed in the osmotic solution for 2, 4 and 8 h were sliced from the exposed flat surface. The density and water, total and reducing sugars and sodium chloride contents were determined in each slice. The mathematical model that describes the transport of each species studied (water, sucrose and sodium chloride) is based on the continuity equation and on the of Fick's diffusion law and considers the tissue shrinkage. The model was fitted to experimental data through the finite difference implicit method of Crank-Nicolson, to determine the effective diffusion coefficients as a function of concentration, using material coordinates and integrating simultaneously the differential equations of each component (water and sucrose or water, sucrose and sodium chloride). Light microscopy images of osmotically processed tissues previously pigmented with the vital dye neutral red, were obtained, varying the concentration of solutions and time of exposure. The photographic records show changes in cellular structure, which vary with the intensity of the dehydration process. The convective air drying was carried out on samples of apples cut in half, fresh and treated in aqueous solution of sucrose to 50% w/w for 4 hours (27°C). The moisture profiles were determined from the surface, after exposure of the flat face of half of the apples to the flow of hot air (60 ° C) during 3, 6, 10 and 24 hours of drying. The mathematical model that describes the water transport is based on the continuity equation, the Fick's diffusion law, the tissue shrinkage and the non-homogeneous initial concentration of the previously treated tissue. Similarly to the osmotic dehydration, the water diffusivity in drying was also determined in terms of concentration, using the finite difference implicit method of Crank-Nicolson and

coordinated materials. It was possible to obtain a good fit of mathematical models to experimental data of osmotic dehydration and drying. The order of magnitude of the coefficients obtained for the osmotic dehydration was one or two times lower than diffusion coefficients of pure binary solutions of sucrose and sodium chloride. For drying, the behavior of diffusivity showed significant dependence with the concentration of water. The fresh tissue showed coefficients greater than the osmotically pre-treated tissue than it needs distinct functions for different times of drying (and less than 6 hours). The treated tissue showed a more stable behavior of the water diffusivity in the material and was described by a single function. This fact is related to the structural changes during drying, more severe for the fresh tissue than for the treated tissue.

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução Geral e Objetivos	14
1.1 Introdução	15
1.2 Objetivos	17
1.2.1 Objetivo Geral	17
1.2.2 Objetivos Específicos	17
 Capítulo 2: Revisão Bibliográfica Geral	 18
2.1 Desidratação de Alimentos	19
2.2 Desidratação Osmótica	21
2.3 Secagem Convectiva Após Desidratação Osmótica	23
2.4 Modelagem Matemática	24
2.5 Estrutura Celular	25
 Capítulo 3: Concentration Profiles and Diffusion Coefficients of Sucrose And Water in Osmo-dehydrated Apples	 28
3.1 Abstract	29
3.2 Introduction	29
3.3 Material and methods	31
3.3.1 Osmotic process	31
3.3.2 Analytical methods	31
3.3.3 Microscopic analysis	32
3.4 Mathematical model	32
3.5 Experimental results and discussion	37
3.6 Conclusions	48
3.7 Acknowledgements	48
3.8 Notations	48

Capítulo 4: Osmotic Dehydration of Apples in Sugar/Salt Solutions: concentration profiles and effective diffusion coefficients	50
4.1 Abstract	51
4.2 Introduction	51
4.3 Material and methods	54
4.3.1 Osmotic process	54
4.3.2 Analytical methods	54
4.3.3 Microscopic analysis	55
4.4 Mathematical model	55
4.5 Results and discussion	61
4.6 Conclusions	73
4.7 Acknowledgements	74
4.8 Notations	74
Capítulo 5: Determinação da Difusividade de Água, em Função do Encolhimento e da Concentração, para Maças Frescas e Pré-Tratadas Osmoticamente, Submetidas à Secagem Convectiva	76
5.1 Resumo	77
5.2 Abstract	78
5.3 Introdução	78
5.4 Materiais e métodos	81
5.4.1 Desidratação osmótica	81
5.4.2 Secagem	81
5.4.3 Determinação de densidade	82
5.4.4 Determinação de sólidos totais	82
5.5 Modelagem matemática	82
5.6 Resultados e discussão	88
5.7 Conclusão	96
5.8 Nomenclatura	97

Capítulo 6: Conclusões Gerais e Sugestões para Trabalhos Futuros	99
6.1 Conclusões Gerais	100
6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	102

Referências bibliográficas	103
-----------------------------------	------------

Apêndices

Apêndice 1: Desidratação Osmótica - Dados Experimentais	112
--	------------

Dados de perfis de concentração de maçãs tratadas osmoticamente com soluções de sacarose e com soluções de sacarose e sal.

Apêndice 2: Secagem - Dados Experimentais	122
--	------------

Dados de perfis de umidade após secagem convectiva de maçãs frescas e pré-tratadas em solução osmótica com 50% de sacarose.

Apêndice 3: Procedimentos Experimentais	127
--	------------

Procedimento de corte de amostras da meia-maçã	128
--	-----

Preparo de amostras para análise de açúcares e sal	129
--	-----

Metodologia para microscopia ótica de tecido de maçã	130
--	-----

Preparo da meia maçã fresca ou tratada para ser submetida à secagem	131
---	-----

Anexos

Anexo 1: Métodos experimentais	132
---------------------------------------	------------

Determinação de açúcares redutores e totais (método Lane-Eynon)	133
---	-----

Determinação de açúcares redutores (método de Somogyi-Nelson)	137
---	-----

Determinação de sódio por fotometria de emissão de chama	139
--	-----

Anexo 2: Modelos Matemáticos	140
-------------------------------------	------------

Modelo matemático para determinação de coeficientes de difusão em função da concentração e considerando o encolhimento do tecido: desidratação osmótica com soluções binárias (água e sacarose) 141

Modelo matemático para determinação de coeficientes de difusão em função da concentração e considerando o encolhimento do tecido: desidratação osmótica com soluções ternárias (água, sacarose e cloreto de sódio) 147

Modelo matemático para determinação de coeficientes de difusão em função da concentração e do encolhimento para secagem de vegetais 155

Capítulo 1

Introdução Geral e Objetivos

1.1 Introdução

A água é um dos principais componentes dos alimentos frescos e apresenta influência direta sobre a qualidade e durabilidade dos produtos alimentícios, por participar de muitos processos físico-químicos e biológicos.

Os processos de remoção de água através da secagem ou desidratação têm sido utilizados pelo homem desde épocas remotas, com a finalidade de conservar os alimentos, permitindo o armazenamento sem alteração significativa da qualidade dos mesmos.

A desidratação osmótica de alimentos vem sendo estudada principalmente como uma etapa preliminar de processamento, por ser capaz de promover a remoção parcial de água, completada por processos complementares subsequentes, como a secagem convectiva com ar quente.

Estas duas técnicas, desidratação osmótica e secagem convectiva com ar quente, têm sido aplicadas a várias frutas e hortaliças: abacaxi, mamão, banana, maçã, tomate, figo, abóbora, batata, couve-flor, dentre outras.

A maçã foi escolhida como objeto do estudo proposto por ser uma fruta bastante consumida inclusive na forma desidratada e que oferece condições de manuseio adequadas ao corte de finas fatias para determinação dos dados experimentais de perfis de concentração devido à desidratação osmótica e à secagem convectiva.

Os resultados obtidos contribuem para o estabelecimento de condições de processamento deste fruto assim como para a compreensão dos fundamentos do processo de desidratação osmótica como pré-tratamento à secagem com ar quente. A desidratação osmótica de alimentos é um processo bastante complexo e ela pode ser útil no desenvolvimento de novos produtos, não só pela redução do conteúdo de água, mas também pela possibilidade de incorporação de vitaminas, nutrientes ou outros princípios ativos ao alimento.

Este trabalho foi estruturado em seis capítulos: este capítulo inicial, que apresenta a introdução e objetivos (capítulo 1), revisão bibliográfica (capítulo 2), três capítulos de resultados no formato de artigos científicos (capítulos 3, 4 e 5) e

um capítulo final (capítulo 6) com as conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros.

O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica atualizada, diretamente ligada ao tema central do estudo. Nele são apresentados conceitos básicos sobre a estrutura da célula vegetal e seu comportamento frente aos processos tecnológicos propostos.

O terceiro capítulo apresenta os resultados da determinação de dados experimentais e coeficientes de difusão relativos à desidratação osmótica de maçãs em soluções de sacarose a 30 e 50% p/p (artigo científico publicado pela revista *Food Research International* v.39, p.739-748, 2006).

O quarto capítulo analisa os dados experimentais relativos à desidratação osmótica de maçã em soluções aquosas com 50% de sacarose e com 50% de sacarose e 10% de sal (p/p). Os coeficientes de difusão são determinados em função do encolhimento e da concentração das espécies estudadas. Os efeitos do tratamento osmótico sobre o tecido vegetal, submetido a diferentes combinações destes solutos e tempos de exposição, são analisados através de imagens de microscopia ótica (artigo científico a ser submetido a publicação).

O quinto capítulo contém dados experimentais de secagem convectiva de maçãs frescas e pré-tratadas osmoticamente com solução de 50% de sacarose (p/p). A difusividade de água foi determinada em função do encolhimento e da concentração. Os dados de desidratação osmótica utilizados neste artigo foram publicados na revista *Drying Technology*, v. 23, p.1-11, 2005 e esta nova versão contendo o estudo de secagem será submetida a publicação.

O sexto capítulo apresenta as conclusões gerais do trabalho e descreve as sugestões para trabalhos futuros.

Os apêndices 1, 2 e 3 contém os dados experimentais em forma de tabelas e os procedimentos experimentais específicos para a determinação dos perfis de concentração do tecido de maçã osmoticamente tratado e para realização das observações utilizando microscópio ótico.

O anexo 1 contém as metodologias de análises detalhadas.

O anexo 2 contém os modelos matemáticos utilizados para a determinação

dos coeficientes de difusão para a desidratação osmótica com soluções binárias (água e sacarose), para soluções ternárias (água, sacarose e cloreto de sódio) e para a secagem.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi o estudo da transferência de massa em um tecido vegetal (maçã - variedade *Fuji*) no processo de desidratação osmótica e na secagem convectiva de tecido pré-tratado osmoticamente ou não.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Determinar dados experimentais de perfis de concentração de solutos e de umidade, em amostras de maçã tratadas osmoticamente com soluções aquosas binárias de sacarose e ternárias de sacarose e cloreto de sódio;
- Determinar e avaliar os coeficientes efetivos binários de difusão em função da concentração (de sacarose ou de água) e do encolhimento do tecido;
- Registrar através de microscopia ótica as alterações estruturais do tecido osmoticamente tratado em diferentes soluções e tempos de exposição;
- Avaliar as imagens obtidas e verificar a intensidade das alterações estruturais do tecido vegetal e possíveis interferências nos mecanismos de transferência de massa e nos valores de coeficientes de difusão das espécies estudadas.
- Determinar dados experimentais de perfis de concentração de umidade, em amostras de maçãs tratadas osmoticamente com soluções aquosas binárias de sacarose e de maçãs frescas submetidas à secagem convectiva com ar quente;
- Determinar e avaliar a difusividade da água em função da concentração e do encolhimento do tecido.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica Geral

2.1 Desidratação de Alimentos

A remoção de água ou desidratação foi uma das primeiras técnicas adotadas pelo homem com o objetivo de aumentar a estabilidade de alimentos. Entretanto, este elemento é o mais importante constituinte de todas as formas de vida, normalmente presente em quantidades que representam de 60% a 95% da massa total de matéria. A tecnologia de secagem ou desidratação de produtos alimentícios deve reduzir o conteúdo de umidade a ponto de minimizar ou impossibilitar a reprodução e a sobrevivência de microorganismos, já que o crescimento microbiano é a mais severa limitação na manutenção da qualidade dos mesmos. Consequentemente estes processos são complexos e de certa forma agressivos, resultando em alterações significativas nas características químicas, físicas e estruturais dos produtos (BARBOSA-CÁNOVAS; VEGA-MERCADO, 1996).

O transporte de água durante a desidratação de produtos vegetais ocorre em um meio altamente heterogêneo. A umidade precisa migrar através da complexa estrutura do tecido e seus constituintes. Grandes porções dos vegetais, como é o caso da maçã, são constituídas por células de parênquima, tecidos pouco especializados, que podem se relacionar com várias funções fisiológicas da planta (NOBEL, 1991). Estas células apresentam forma poliédrica e subdivisões segundo a figura 1:

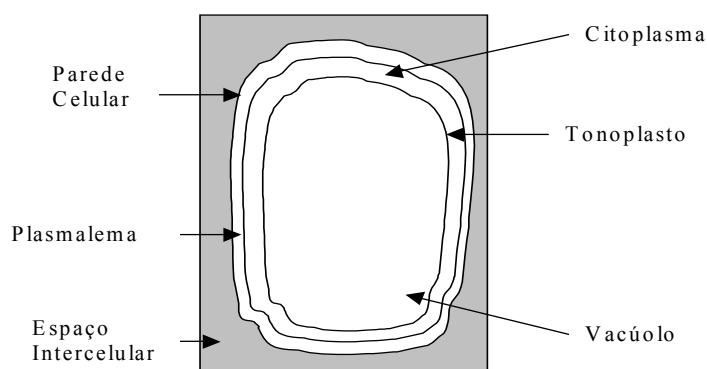


Fig. 1 – Representação esquemática de uma célula vegetal parenquimática encontrada em maçãs.

O plasmalema é a membrana que envolve todo o protoplasto, ou seja, todo o conteúdo da célula, excetuando-se a parede celular. Esta membrana regula a entrada e a saída de substâncias da célula vegetal. A parede celular contém numerosos interstícios e não oferece barreira nem à água, nem a pequenos solutos. O vacúolo, delimitado pela membrana denominada tonoplasto, normalmente ocupa mais que 90% do volume total da célula e contém uma solução aquosa diluída. No caso da maçã, os principais solutos são a glicose e a frutose, mas outros açúcares, minerais, ácidos orgânicos e vitaminas também estão presentes em menores quantidades. O citoplasma é a região compreendida entre o plasmalema e o tonoplasto. É constituído por uma solução (citossol), e contém organelas como cloroplastos, mitocôndrias, peroxissomos, numerosos ribossomos, proteínas e outras macromoléculas e estruturas que influenciam as propriedades termodinâmicas da água. O espaço fora da parede celular, localizado entre duas células adjacentes é denominado espaço intercelular (BIDWELL, 1979).

Durante os processos de remoção de água, os vegetais apresentam alterações da estrutura celular e o material apresenta perfis de concentração que dependem do tempo e da distância da superfície da amostra. Para a desidratação osmótica, mesmo em tempos de processamento relativamente curtos, as células próximas à superfície da amostra apresentam alterações significativas, enquanto que as do interior podem permanecer praticamente intactas por longo tempo (ALBORS et al., 1998; SALVATORI et al., 1999a). Já durante a secagem, a taxa de remoção de água e a característica do tecido influenciam a extensão da deformação gerada. A superfície do material tende a secar mais rapidamente que seu interior, provocando, caso a velocidade de secagem seja muito rápida, ruptura das estruturas internas, empenamentos ou até mesmo a formação de espaços vazios, como é o caso de alimentos ricos em amido como a batata. Em outros casos, a secagem da superfície pode causar a formação de uma camada relativamente impermeável, dificultando a secagem interna do material, sendo que a umidade residual pode comprometer a qualidade do produto final. Para evitar transformações tão severas nas propriedades dos alimentos, técnicas como a secagem com pulso de alta temperatura, têm sido exploradas como alternativa à secagem convencional com fluxo de ar quente. Hofsetz et al. (2007) empregaram

a técnica de secagem com pulso de alta temperatura (HTST – *high temperature short time*) para processamento de fatias de bananas, resultando em produto final com menor encolhimento em relação às amostras secas através de secagem convectiva convencional.

2.2 Desidratação Osmótica

A desidratação osmótica de alimentos, originalmente proposta por Ponting (1973), é uma técnica que consiste na imersão destes produtos em soluções hipertônicas de um ou mais solutos, por um determinado período de tempo e temperatura. Quando aplicada a produtos hortifrutigranjeiros, permite a redução do conteúdo de água para até 50-60% (em base úmida). Estes alimentos desidratados osmoticamente normalmente devem ser submetidos a processamentos subseqüentes complementares, como secagem ou congelamento, para garantir a sua conservação. Neste caso denomina-se secagem de alimentos através de métodos combinados (tratamento osmótico seguido de secagem convectiva) e que resultam em produtos com qualidades sensoriais (aroma, cor e textura) superiores aos obtidos através de tratamentos simples (KROKIDA; MAROULIS; MARINOS-KOURIS, 1998). Outras vantagens adicionais dos produtos finais obtidos através da secagem precedida de desidratação osmótica são a sua estabilidade à temperatura ambiente e a possibilidade de serem consumidos com ou sem reidratação (DEL VALLE; CUADROS; AGUILERA, 1998).

O aumento de consumo de produtos com pedaços de frutas e vegetais tem resultado em uma maior demanda de produtos desidratados para aplicações industriais e representa uma oportunidade para desenvolvimento de novos produtos, mercados e tecnologias (KOWALSKA; LENART, 2001).

Entretanto, apesar dos numerosos estudos desenvolvidos neste campo, ainda é difícil o estabelecimento dos mecanismos que governam os processos. A variação das condições operacionais nas duas etapas de processos combinados, como no caso de desidratação osmótica seguida de secagem convectiva, resulta em comportamentos diversos dos tecidos vegetais e, portanto, permite a obtenção de produtos finais também bastante diferenciados. Vários trabalhos recentes que

tratam vegetais com mistura de solutos se baseiam em práticas tecnológicas e têm um enfoque mais empírico, portanto não abordam as questões de mecanismos de transporte ou mesmo a determinação de coeficientes de difusão (SACCHETTI; GIANOTTI; ROSA, 2001; SERENO; MOREIRA; MARTINEZ, 2001).

Durante a desidratação osmótica (DO), o produto entra em contato com uma solução concentrada de soluto e dois fluxos principais de transferência de massa estabelecem-se: (1) água é transferida do produto para a solução, geralmente acompanhada por substâncias naturais (açúcares, vitaminas, pigmentos); e (2) soluto é transferido da solução para o vegetal ou fruto (RAOULT-WACK et al., 1991). As principais variáveis do processo de DO são: (1) concentração de soluto; (2) massa molar do soluto; (3) temperatura e (4) tempo de contato. Duas resistências atuam durante a transferência de massa, uma interna e outra externa. A fluido-dinâmica da interface sólido-fluido governa a resistência externa enquanto que a interna, muito mais complexa, é influenciada pela estrutura do tecido celular, pela permeabilidade das membranas celulares, pela deformação dos pedaços de vegetais e/ou frutas e pela interação entre os diferentes fluxos mássicos internos (MAURO; TAVARES; MENEGALLI, 2003; LE MAGUER; SHI; FERNANDES, 2003; SALVATORI et al., 1999b; SPIAZZI; MASCHERONI, 1997). As modificações da estrutura do tecido afetam não apenas a cinética de DO, mas também as características sensoriais e físicas do produto final (BARAT; FITO; CHIRALT, 2001; MAYOR; CUNHA; SERENO, 2007).

As discrepâncias entre os resultados obtidos para os vários produtos, tratados com soluções binárias diversas (água + soluto), normalmente são atribuídas às suas diferenças específicas em âmbito celular (MARCOTTE; LE MAGUER, 1992; SEGUI et al., 2006; SPIAZZI; MASCHERONI, 1997). Portanto, o conhecimento dos mecanismos de transferência de massa considerando a estrutura biológica celular é um dos fatores limitantes do avanço desta área de aplicação (LE MAGUER, 1997; SPIESS; BEHSNILIAN, 1998). A utilização de mistura de solutos foi explorada pelos autores Medina-Vivanco, Sobral e Hubinger (2002) e Telis, Murari e Yamashita (2004), que aplicaram soluções ternárias na desidratação osmótica de filés de tilápias e de tomates, respectivamente. Este é um tema ainda pouco explorado e que pode resultar em comportamentos que contribuam para a elucidação dos mecanismos de interesse.

2.3 Secagem Convectiva Após Desidratação Osmótica

Estudos comparativos de secagem de frutos frescos e pré-tratados osmoticamente têm sido alvo de vários grupos de pesquisa, com o objetivo de determinar as vantagens do pré-tratamento (KARATHANOS; KOSTAROPOULOS; SARAVACOS, 1995; LEWICKI; LUKASZUK, 2000; NICOLETI; TELIS-ROMERO, TELIS, 2001; SIMAL et al., 1997). Por outro lado, os alimentos previamente desidratados osmoticamente apresentam alterações nas suas características estruturais (volume, dimensões, viscosidade, densidade, porosidade, entre outras) que afetam as propriedades de transporte e o fluxo de massa em operações de secagem subseqüentes (LENART; CERKOWNIAK, 1996).

O soluto impregnado durante o processo de DO e presente em maior concentração na região próxima à superfície, pode facilitar a formação de uma crosta endurecida, que oferecerá resistência à secagem e dificultará o deslocamento do vapor de água dentro do sólido. Este aspecto pode ser compensado pela menor quantidade de água a ser removida durante a secagem, devido à redução inicial obtida pelo tratamento osmótico prévio. Entretanto, o processamento combinado normalmente estará baseado na qualidade superior atribuída aos aspectos sensoriais e físicos do produto final (DUMOULIN; BIMBENET, 1998).

A modelagem da secagem de frutos frescos é bastante influenciada pelo encolhimento do material (SIMAL et al., 1998), mas a redução da umidade inicial obtida pelo pré-tratamento não modifica este comportamento.

A temperatura de secagem é uma condição essencial para manutenção das propriedades dos frutos pré-tratados ou frescos. Nicoletti et al. (2007) estudaram a secagem convectiva de caquis inteiros, aplicando duas técnicas de controle de temperatura, a convencional, de valor constante do ar de secagem e a alternativa, de temperatura interna do fruto constante. Esses autores constataram que as altas temperaturas do ar, necessárias para manter constante a temperatura interna do fruto, foram responsáveis pela maior taxa de degradação do conteúdo de ácido

ascórbico das amostras, independentemente do tempo de processamento para alcançar a umidade final desejada.

2.4 Modelagem Matemática

Os modelos matemáticos utilizados para a determinação de coeficientes de transferência de massa em processamento de alimentos freqüentemente estão baseados na Lei de Fick e em dados experimentais, incluindo as características físicas ou geométricas, na tentativa de descrever mais completamente os processos de desidratação (BOUDHRIOUA; BONAZZI; DAUDIN, 2003).

Vários trabalhos da literatura apresentam estudos de desidratação de alimentos utilizando amostras com geometria conhecida, como cubos, cilindros ou fatias. Nestes casos, simplificações e soluções analíticas da Lei de Fick podem ser empregadas para determinação de coeficientes efetivos de difusão, facilitando a consideração do encolhimento na modelagem matemática, que normalmente não pode ser negligenciado (MAYOR; SERENO, 2004). Ramallo, Schvezov e Mascheroni (2004) estudaram os efeitos da desidratação osmótica em fatias de abacaxi e também encontraram o melhor ajuste para o modelo matemático utilizado para determinação de coeficientes quando consideraram o encolhimento. Este fator também foi considerado por Mayor, Cunha e Sereno (2007) na modelagem matemática da desidratação osmótica para determinação de coeficientes de difusão de sal e água em cilindros de abóbora. Nieto et al. (1998) utilizaram placas de maçã para estudar a influência do branqueamento e/ou do pré-tratamento osmótico e do encolhimento na difusividade de água durante a secagem com ar quente.

No caso de desidratação de amostras com formato irregular e geometria variável, as soluções analíticas da Lei de Fick não se aplicam e são necessários métodos numéricos avançados como ferramenta para a resolução de problemas. Mauro e Menegalli (2003) determinaram os perfis de concentração resultantes de tratamento osmótico de batatas com solução aquosa de sacarose para avaliar, através de cálculo numérico, os coeficientes efetivos de difusão em função do encolhimento e da concentração. Rodrigues e Mauro (2008) determinaram os coeficientes efetivos à partir da desidratação de fatias de maçã com soluções

aquosas de sacarose, considerando as variações em função do encolhimento e da concentração. Alternativamente, Roca et al. (2008) propuseram quatro modelos matemáticos para determinação de coeficientes de difusão efetivos de quatro grupos de alimentos distintos, considerando a estrutura e o comportamento de sorção de água. Estes autores traçaram um paralelo entre a metodologia proposta e os modelos convencionais baseados em dados experimentais e soluções da Lei de Fick com respectivas hipóteses de simplificação.

Entretanto, um conhecimento mais amplo das propriedades estruturais dos alimentos associadas às técnicas de desidratação é essencial para melhorar o desempenho dos modelos existentes e assim, obter uma descrição mais apurada do processo real (YAO; LE MAGUER, 1997a; YAO; LE MAGUER, 1997b).

2.5 Estrutura Celular

As alterações da estrutura celular de alimentos têm sido estudadas com o objetivo de otimizar os resultados obtidos por todos os tipos de processos de desidratação (AGUILERA; CHIRALT; FITO, 2003).

Nesse sentido, as técnicas de microscopia são poderosas ferramentas para a visualização das estruturas celulares e, portanto, podem ser utilizadas para a interpretação da evolução do fenômeno de DO e da secagem convectiva (AGUILERA; STANLEY, 1999). Gejl-Hansen e Flink (1976) descreveram as principais características de alimentos desidratados utilizando diferentes técnicas de microscopia. A microscopia ótica é uma técnica simples, mas bastante útil para confirmar a ausência de danos ao tecido e a integridade da parede e membrana celular. Por outro lado, a microscopia eletrônica de varredura permite a visualização da superfície e formato externo das células, além de dobras, deformações e corpos agregados tipicamente encontrados nas imagens obtidas (BONTOVICS; SEBOK, 1999).

A análise microscópica da estrutura do tecido em estudo contribui para a avaliação da extensão da alteração celular devido ao processamento (BILBAO et al., 2000; PRINZIVALLI et al., 2004). Lapsley, Escher e Hoehn (1992) conseguiram detectar alterações na região de contato entre as células de maçã, devido às alterações estruturais e de textura apresentadas por diferentes

variedades. Os autores compararam as várias técnicas disponíveis, ressaltando entre elas a microscopia eletrônica de varredura convencional. Entretanto, a etapa de preparação é de fundamental importância para não agregar modificações significativas no tecido a ser observado (HADDAD, 1998). Fito et al. (2001) empregaram a técnica de criomicroscopia eletrônica para avaliar tecidos vegetais tratados por impregnação de solutos à vácuo. Devido à grande quantidade de soluto incorporada, a ocupação dos espaços intercelulares próximos à superfície é detectada com nitidez nas fotografias obtidas.

Toupin, Marcotte e Le Maguer (1989) afirmam que a deformação de uma célula vegetal durante o processo de desidratação osmótica pode ser descrita de acordo com três etapas diferentes. Inicialmente, a célula encontra-se em condição de turgor total, apresentando o máximo volume que a mesma pode atingir, estado alcançado quando a célula entra em equilíbrio com a água pura. Neste estado o protoplasto exerce pressão sobre a parede celular, que por sua vez oferece resistência ao mesmo. Conseqüentemente o plasmalema encontra-se firmemente colado à parede. Na primeira etapa de DO, a célula passa do turgor total à plasmólise incipiente. Ocorre fluxo de água apenas de dentro para fora e devido à redução do volume celular, o protoplasto deixa de exercer pressão sobre a parede. A célula já não apresenta pressão interna, mas o plasmalema ainda permanece próximo à parede celular. Na segunda etapa, a célula vai da plasmólise incipiente até o volume crítico, ponto onde a estrutura celular começa a entrar em colapso. Neste estágio permanece o fluxo de água de dentro para fora da célula e inicia um fluxo de soluto no sentido contrário, que, dependendo do seu peso molecular, não atravessa o plasmalema. O volume da célula não sofre variação, mas o protoplasto se reduz devido à perda de água. Portanto o plasmalema começa a se distanciar da parede celular, gerando um espaço livre a ser preenchido pelo soluto. Na terceira etapa, a célula vai do volume crítico ao volume de equilíbrio. O volume celular sofre significativa diminuição, causando o colapso de toda a estrutura. A célula continua perdendo água e ganhando soluto, até entrar em equilíbrio com a solução osmótica. Mauro, Tavares e Menegalli (2003) demonstraram que a utilização de microscopia ótica com corantes vitais permite a visualização parcial destas etapas, pois causa o mínimo de impacto nas células constituintes do tecido vegetal.

O estudo das características estruturais e do comportamento do tecido associado a dados experimentais de transferência de massa e respectivos coeficientes efetivos podem facilitar a elucidação dos mecanismos envolvidos e contribuir para avaliação da viabilidade técnica dos processos de desidratação de alimentos (AGUILERA; STANLEY, 1999).

Capítulo 3

Concentration profiles and effective diffusion coefficients of sucrose and water in osmo-dehydrated apples.

(Food Research International, 39, p.739-748, 2006).

Concentration profiles and effective diffusion coefficients of sucrose and water in osmo-dehydrated apples

Sandra M. Monnerat^a, Thaís R. M. Pizzi^b, Maria A. Mauro^{c*}, Florencia C. Menegalli^d.

^{a,d} UNICAMP - State University of Campinas, Faculty of Food Engineering (FEA), Department of Food Engineering (DEA), Caixa Postal 6121, CEP 13081-970, Campinas, Brazil.

^{b,c*} UNESP - São Paulo State University, Institute of Biosciences, Language, and Physical Sciences (IBILCE), Department of Food Engineering and Technology, CEP 15054-000, São José do Rio Preto, Brazil.

3.1 Abstract

The spatial distribution of water and sugars in half-fresh apples dehydrated in sucrose solutions (30% and 50% w/w, 27°C) for 2, 4 and 8 h, was determined. Each half was sliced as from the exposed surface. The density, water and sugar contents were determined for each piece. A mathematical model was fitted to the experimental data of the water and sucrose contents considering the overall flux and tissue shrinkage. A numerical method of finite differences permitted the calculation of the effective diffusion coefficients as a function of concentration, using material coordinates and integrating the two differential equations (for water and sucrose) simultaneously. The coefficients obtained were one or even two orders of magnitude lower than those for pure solutions and presented unusual concentration dependence. The behaviour of the apple tissue was also studied using light microscopy techniques to obtain images of the osmotically treated pieces (20, 30 and 50%w/w sucrose solutions for 2, 4 and 8 h).

Keywords: Osmotic dehydration, Apple, Sucrose, Concentration profile, Diffusion coefficient.

3.2 Introduction

Osmotic Dehydration (OD) has been widely proposed as a pre-treatment to improve the quality of conventional dried food products (KROKIDA; MAROULIS; MARINOS-KOURIS, 1998). With the correct choice of process variables (such as type of solute, soaking time, concentration, temperature), it is possible to soften textures and enhance the natural flavour and colour retention of the final products and design food ingredients for particular uses. In spite of the relatively simple equipment needed and low manufacturing costs, the development and optimisation of industrial applications on a large scale demands a controlled process (SPIESS; BEHSNILIAN, 1998).

From the unit operational point of view, an OD treatment is a typical solid-liquid contact procedure. However the detailed study of this process for vegetable and fruit products involves unusual features such as the heterogeneous composition of the material, the significant tissue shrinkage and the fragile semi-permeable behaviour of the cell membranes (MAURO; TAVARES; MENEGALLI, 2003). Recent studies have been carried out in an attempt to understand the transport mechanisms through the complex plant tissue. Le Maguer, Shi and Fernandez (2003) developed a method for biomaterial classification that describes the behaviour of various plant tissues during osmotic dehydration. Seguí et al. (2004) studied the *trans*-membrane mass transfer in isolated apple protoplasts. The structure of persimmon fruit was analysed by Prinzivalli et al. (2004) during osmotic dehydration at the microscopic level, for both CO₂-treated and untreated fruits. These and other mass transfer studies using the vegetable tissue microstructure approach have been slowly providing the information necessary to develop robust models, aimed at scaling-up for the industrial application of the osmotic process (LE MAGUER, 1997).

Most of the models for osmotic dehydration assume that the convective term in the transport equations is zero and that the diffusion coefficients and the density in the system remain constant throughout the time and the distance. In addition, these models neglect the concentration profiles and consequently, the concentration coefficient functionality is not detected (MAURO; MENEGALLI, 2003).

This work proposed to study effective diffusion coefficients as a function of concentration and carry out a microscopic analysis of treated apples, aimed at contributing to the elucidation of the mass transfer phenomena occurring during the osmotic dehydration of vegetables and their mechanisms.

3.3 Material and methods

3.3.1 Osmotic process

Apples (*Fuji Variety*) produced in the south of Brazil were purchased on the local market and kept refrigerated until use.

The fruits were cut into halves at the largest diameter, perpendicular to the direction of the main axis, without removing the skin, so that only one surface was available for mass transport. One half was used to analyse the apple under fresh conditions and the other immersed in a sucrose solution (30% and 50% w/w – commercial sugar and distilled water). A stainless steel vessel with an external circulation of thermostatically controlled water at 27°C was used. A central propeller vigorously agitated the 10 kg solution (negligible liquid phase mass transfer resistance) and wide-mesh plastic baskets were used to keep and protect the samples. At the end of the selected treatment times (2, 4 or 8 h), samples were removed from the solution and their surfaces gently dried with blotting paper. Using an electrical slicer, each apple half was sliced from the exposed surface (thickness around 1.5mm). Discs of known diameter were cut from each slice with a cork borer and immediately weighed for the moisture determination. The remainder of each slice was then used to determine the density. The sugar content was determined in the dried discs after the moisture determination.

3.3.2 Analytical methods

The total solids were determined gravimetrically by drying the samples to constant weight at 60°C in a vacuum oven. The density was determined by the technique of volume displacement using a pycnometer, with toluene as the solvent.

The thickness of each slice was calculated using the mass of the slice and the value obtained for density. The reducing and total sugar contents of the slices were determined by the colorimetric method of Somogyi-Nelson (NELSON, 1944; SOMOGYI, 1945) and oxy-reduction titration (WILLIAM, 1970) used to determine the initial sugar contents of the fresh samples.

3.3.3 Microscopic analysis

A 0.05% w/v solution of the dye neutral red was prepared in fresh apple juice, obtained by blending the apple pulp in a centrifuge followed by thermal inactivation to avoid enzymatic browning and filtering. Thin cuts of apple tissue (manually cut using a stainless steel blade) were immersed in this solution for 10 min. The coloured pieces were washed in pure inactivated juice and then immersed in different sucrose solutions (20, 30 and 50%w/w). Neutral red can penetrate the vacuoles of plant cells. The low pH inside this organelle modifies the dye to its ionic state, which, unlike the neutral form, is not permeable, and it is thus retained inside the vacuoles. The osmotically treated pieces (2, 4 and 8 h) were observed under light photomicroscopy (Olympus BX60 connected to the image analysis system: Image Pro-Plus Media Cybernetics). Coloured pieces immersed in the inactivated juice were used as the control.

3.4 Mathematical model

The mathematical model developed by Mauro e Menegalli (2003) considers a ternary system of species k (A, B and C). The species A and B constitute a solution (water and solute) and can move in and out of the system. Species C represents the solids that are permanently in the system, forming a fixed matrix that delimits the boundaries of the system.

The model is based on the continuity equations for each species that can be expressed as:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \vec{v}_k) = 0 \quad k = A, B, C \quad (1)$$

where ρ_k represents the volumetric concentrations of species A, B and C, and $\vec{v}_k$ the velocities of the respective species in a fixed co-ordinate system.

If the reference velocity is changed to velocity $\vec{v}_C$ (which represents the average velocity of the shrinking system), a new co-ordinate system (material co-ordinate) can be used to follow the movement of the insoluble material, that constitutes the solid matrix. The mass fluxes relative to velocity $\vec{v}_C$ are:

$$\vec{j}_k^C = \rho_k (\vec{v}_k - \vec{v}_C) \quad k = A, B \quad (2)$$

where $\vec{j}_k^C$ represents the diffusive flux of the species k (A, B) for $\vec{v}_C$.

Substituting Eq. (2) in (1), the following is obtained:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \vec{v}_C) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_k^C \quad k = A, B \quad (3)$$

At this point, an appropriate constitutive equation must be introduced to represent the diffusive fluxes. Since the effects of temperature, gravitational field and pressure are all neglected, only ordinary diffusion need be considered. In addition, if the contributions of all substances present in the multi-component system were considered, the resultant equation would be quite complex. Nevertheless, in concentrated solutions, the fluxes and concentration profiles only deviate from binary expectations in exceptional cases (CUSSLER, 1984). Based on this assumption, the diffusion of each solute can be treated as the binary form of Fick's law (Eq. 4), where D_{km} is the effective diffusion coefficient of species k diffusing through the tissue medium, ρ represents the density of the tissue medium and ω is the mass fraction of species k :

$$\vec{j}_k = -\rho D_{km} \vec{\nabla} \omega_k \quad k = A, B \quad (4)$$

This form of Fick's law is valid for a mass average reference velocity frame. The diffusive fluxes can be correlated, considering the two reference velocities, by using Eqs. (2) and (4):

$$\vec{j}_A^C = -\rho D_{Am} \vec{\nabla} \omega_A - \frac{\omega_A \rho D_{Am} \vec{\nabla} \omega_A}{\omega_C} - \frac{\omega_A \rho D_{Bm} \vec{\nabla} \omega_B}{\omega_C} \quad (5)$$

$$\vec{j}_B^C = -\rho D_{Bm} \vec{\nabla} \omega_B - \frac{\omega_B \rho D_{Bm} \vec{\nabla} \omega_B}{\omega_C} - \frac{\omega_B \rho D_{Am} \vec{\nabla} \omega_A}{\omega_C} \quad (6)$$

In order to express these fluxes in terms of the volumetric concentration, ρ_k , it was assumed that the process was isothermal and isobaric, and thus:

$$\vec{\nabla} \rho_k = \left(\frac{\partial \rho_k}{\partial \omega_k} \right)_{T,P} \vec{\nabla} \omega_k \quad k = A, B \quad (7)$$

The material co-ordinate is defined as a dimensionless co-ordinate following the shrinkage of the solid matrix that makes the shrinking velocity become null, i.e., $\vec{v}_C = 0$. For the one-dimensional case, the generalised transformation from ordinary, spatial (ζ) to material co-ordinates (z , dimensionless) (BILLOVITS; DURNING, 1989) can be expressed as:

$$dz = \frac{d\zeta}{s^* L_o} \quad (8)$$

where L_o represents the initial dimensions of the material and s^* is the local shrinking coefficient. This coefficient expresses the material deformation in terms of concentration dependence:

$$s^* = \frac{\rho_C^o}{\rho_C} \quad (9)$$

where ρ_C is the volumetric concentration of the permanent solids in the system and ρ_C^o the volumetric concentration of these same solids under the initial conditions.

By substituting Eqs. (5), (7), (8) and (9) into Eq. (3) for species A, with $v_{C_z} = 0$, the following equation is obtained:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{1}{L_o s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{-D_{Am} \left(\rho + \frac{\rho_A}{\omega_C} \right)}{L_o s^* \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial \omega_A} \right)} \frac{\partial U}{\partial z} + \frac{-D_{Bm} \left(\frac{\rho_A}{\omega_C} \right)}{L_o s^* \left(\frac{\partial \rho_B}{\partial \omega_B} \right)} \left(\frac{\rho_B^o - \rho_B^{eq}}{\rho_A^o - \rho_A^{eq}} \right) \frac{\partial G}{\partial z} \right] = 0 \quad (10)$$

Using a similar procedure for species B, we have:

$$\frac{\partial G}{\partial t} + \frac{1}{L_o s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{-D_{Bm} \left(\rho + \frac{\rho_B}{\omega_C} \right)}{L_o s^* \left(\frac{\partial \rho_B}{\partial \omega_B} \right)} \frac{\partial G}{\partial z} + \frac{-D_{Am} \left(\frac{\rho_B}{\omega_C} \right)}{L_o s^* \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial \omega_A} \right)} \left(\frac{\rho_A^o - \rho_A^{eq}}{\rho_B^o - \rho_B^{eq}} \right) \frac{\partial U}{\partial z} \right] = 0 \quad (11)$$

where U and G are dimensionless volumetric concentrations defined according to:

$$U = \frac{\rho_A - \rho_A^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}} \quad (12)$$

and

$$G = \frac{\rho_B - \rho_B^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}} \quad (13)$$

with ρ_A^{eq} and ρ_B^{eq} equal to the water and sucrose equilibrium concentrations at the solid surface; ρ_A^0 and ρ_B^0 representing the volumetric concentrations of the water and sucrose under the initial conditions.

Rodrigues (2003) experimentally determined the equilibrium data by immersing apple slices (2 mm thick) in 30 and 50% w/w sucrose solution at 27°C for 48 h. Discrepancies between the densities in the equilibrium state and in the non-equilibrium state were observed mainly with the 30% treatment, where the volumetric concentration of the water at equilibrium was higher than for several concentration values obtained in the profiles. This has been associated with air retention in the apple tissue, which generally decreases after a certain contact time with the osmotic solution. Nevertheless, when the equilibrium data determined in the 15%, 30%, 40%, 50% and 60% sucrose solutions were compared, the behaviour showed dependence on the osmotic concentration. The greatest density was found at 30%, whilst the smallest was at 60% (Rodrigues, 2003), which could be related to pore straitening near the surface due to fast shrinkage, imprisoning the air in the tissue. In order to minimize deviations in the calculations of U and G (Eqs. 12 and 13), diffusion was studied considering only the solid and the liquid phases. A similar procedure has already been applied to the osmotic dehydration of plant tissues (HOUGH; CHIRIFE; MARINI, 1993; MAURO; MENEGALLI, 1995). This procedure considers that the water and solutes are transported inside the cells and through the cell walls but not through the space between the cells, which contains a significant amount of air. Hence the water and sucrose volumetric concentrations were calculated on the basis of the volume of the main components of the solid and liquid phases, which are water, sugars, fibres (considered cellulosic materials) and proteins. The specific volume of the system (solid + liquid phase) was estimated considering that the volumes of these components were

additive. In this way, the fibre and protein mass fractions were calculated by difference and a basic apple flesh composition (USDA, 2003) was used to estimate the ratio between the fibre and the protein. In addition, experimental data for the density of cellulose (NARA, 1979), protein (KUNTZ; KAUZMANN, 1974), sucrose, fructose and water (PERRY; CHILTON, 1973) were used.

In order to solve Eqs. (10) and (11) when applied to the system studied, expressions for the shrinking coefficient s^* for apple tissue in terms of volumetric water concentration had to be determined. Rodrigues (2003) presented this kind of data for apple tissue treated with 40, 50 and 60% w/w sucrose solution. Since the resulting curves for all sucrose concentrations are almost coincident, the results at 40% (Eq. (14)) were considered adequate for use in the calculation of the diffusion coefficient at 30% of sucrose concentration. Eq. (15) is the expression for 50% of sucrose concentration.

$$s^*(\rho_A) = 46.012 \times 10^{-2} + 2.429 \times 10^{-3} \exp(5.994\rho_A) \quad (14)$$

$$s^*(\rho_A) = 54.954 \times 10^{-2} + 2.520 \times 10^{-5} \exp(10.935\rho_A) \quad (15)$$

The implicit method of finite differences of Crank-Nicolson (AMES, 1977), appropriate for parabolic equations, was used to determine the D_{Am} and D_{Bm} values from the integration of Eqs. (10) and (11). Firstly, one equation was evaluated to obtain a first approximation at time $n+1$ and then the other equation was evaluated with the values just calculated. This alternating scheme is repeated for each time step. In the integration it was assumed that the coefficients were a function of concentration. An appropriate representation of the coefficients D_{Am} and D_{Bm} was given by the following equation (CRANK, 1975):

$$D_{km}(\rho_k) = D_0(1 + a\rho_k) \quad k = A, B \quad (16)$$

where D_0 and a are constants.

The values for D_0 and a , for the water and sucrose effective diffusion coefficients, were determined from the experimental concentration data by minimizing the squares of the deviations between the predicted and observed values. To find the best fit, a sequence of increments was applied to each of the parameters D_0 or a in Eq. (16), for the sucrose and water equations. While one

parameter was varied, the other three were kept constant. After finding a solution, the next parameter was chosen. This process continued until the solution to minimize the squares of the residuals was obtained. For solution optimisation, the initial increments of the values were decreased until they reached at least 0.5% of the corresponding parameter value found. The scheme presented stability, since the decreasing time step did not significantly change the solution.

3.5 Experimental results and discussion

Figs. 1 and 2 show, respectively, the water and sucrose profiles in the treated apple halves, composed of the experimental data for 2, 4 and 8 h of treatment and the fitted curves obtained from the numerical solution to Eqs. (10) and (11). The constants D_0 and a , for both components, under each experimental condition (Eq. (16)) are presented in Table 1.

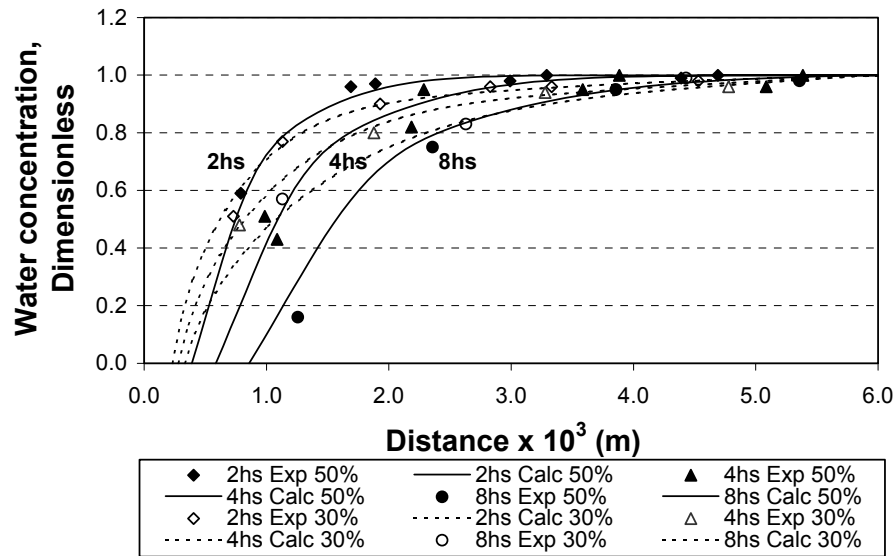


Fig. 1. Comparison between the concentration-distance experimental data and fitted concentration-distance curves calculated according to the proposed model, for linear diffusion coefficients of water, for apple immersed in sucrose solutions (30 and 50%, w/w) at 27°C, after 2, 4 and 8 h of treatment (At 30%: $\rho_A^{eq} = 828.8 \text{ kg/m}^3$; at 50%: $\rho_A^{eq} = 667.7 \text{ kg/m}^3$ and $\rho_A^0 = 904.1 \text{ kg/m}^3$).

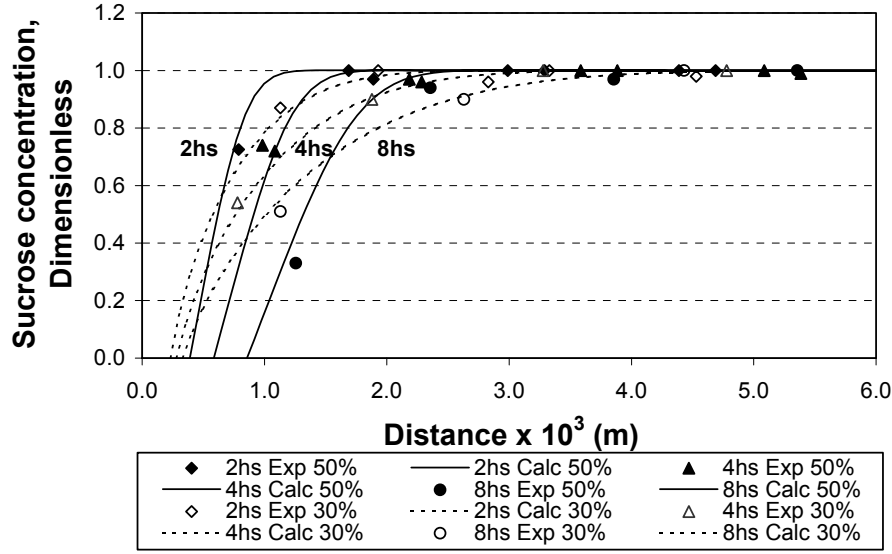


Fig. 2. Comparison between the concentration-distance experimental data and the fitted concentration-distance curves calculated according to the proposed model, for linear diffusion coefficients of sucrose, for apple immersed in sucrose solutions (30 and 50%, w/w) at 27°C, after 2, 4 and 8 h of treatment (At 30%: $\rho_B^{eq} = 106.3 \text{ kg/m}^3$, at 50%: $\rho_B^{eq} = 361.2 \text{ g/m}^3$ and $\rho_B^0 = 26.3 \text{ kg/m}^3$).

Comparing the concentration profiles for each component, it is evident that the water profiles evolved much more than the sucrose profiles, reaching deeper layers of the apple tissue. This is a result of the preferential movement of water from the fruit to the solution rather than the influx of solute from the solution to the fruit.

Table 1 Constants for D_{Am} and D_{Bm} coefficients determined according to Eqs. (10), (11) and (16)

Osmotic Solution	Coefficients	Constants	
		$D_o \times 10^{11} \text{ (m}^2\text{/s)}$	$a \times 10^3 \text{ (m}^3\text{/kg)}$
30% w/w	$D_{Am}^* (\rho_A)$	-57.330	-1.227
	$D_{Bm}^* (\rho_B)$	5.393	-6.965
50% w/w	$D_{Am}^* (\rho_A)$	3.710	-0.908
	$D_{Bm}^* (\rho_B)$	0.702	0.956

Salvatori et al. (1999) presented experimental results of solute and water contents in apple slices 20 and 30mm thick at 20, 30, 40 and 50°C after different times of exposure (up to 34 h) to a 65% w/w sucrose solution. The data analysis showed a quickly equilibrated layer close to the surface and the constantly advancing rate of a disturbance front, defined by the authors as an imaginary plane located between the more external zone affected by the mass transfer and the other (internal) zone without concentration changes. The results, determined by these authors, for slices 30mm thick, treated in 65% w/w sucrose solutions at 30°C for up to 12 h, can be compared to the present results for apple halves treated in 50% sucrose solutions at 27°C. Although the apple halves had only one surface available for mass transfer (semi-infinite medium) and the slices presented both sides for water and sucrose transfer, these differences should not significantly affect the diffusion coefficients, since a fully developed concentration profile was obtained only after 34h of exposure (slices of 20mm in a 65% w/w solution at 20°C). The dimensionless numbers, representing the driving force for diffusion, were defined in the same way in both studies (here represented by Eqs. (12) and (13)). Therefore, the profiles for the water and solute dimensionless numbers could be compared at the corresponding distances from the surface (in mm). Despite the differences in sucrose solution concentration and temperature in each experiment, the water content profiles were very similar in the two studies. However, the depths of penetration of the solutes were slightly different, probably because for the slices, the authors measured the total sugar content, whereas in the present case, the reducing and total sugar contents were determined.

The variety of apple studied (*Fuji* variety) initially contains significant amount of reducing sugars and a low sucrose content. Hence, the difference between the total sugar and the original reducing sugar contents basically represents the sucrose incorporated from the solution into the tissue. However, variations also occur from one slice to another in the original reducing sugar contents due to shrinkage of the tissue, partly from elimination of the air present in the intercellular spaces (about 20-25% of the total volume) and partly due to the osmotic process itself (AGUILERA; STANLEY, 1999). Figs. 3 and 4 show the reducing sugar contents for apples treated at 30 and 50% of sucrose solution, respectively. The

curve at 30% presents only small variations in the initial reducing sugar content. The curve at 50% shows a concentration of the original reducing sugar content in the first layers, due to shrinkage of the tissue. In both Figs. 3 and 4, the curves for 8 h of treatment present a small decline in the first slice of the apple, which can be associated with the loss of reducing sugars to the sucrose solution.

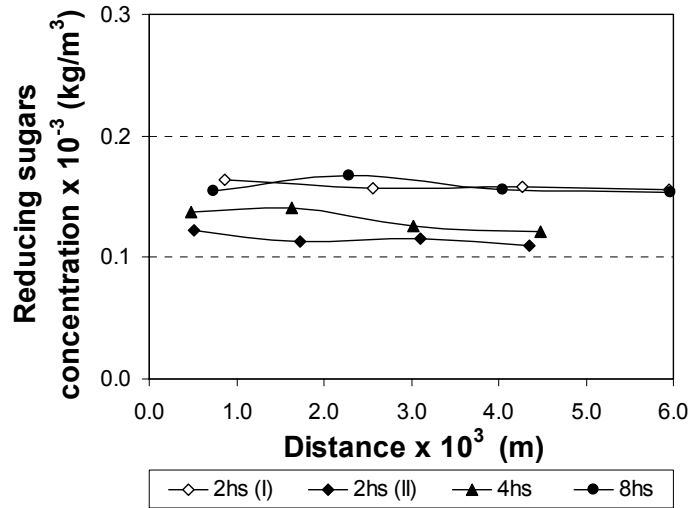


Fig. 3. Reducing sugar concentrations as a function of the axial apple length. Apple immersed in sucrose solution (30%, w/w) at 27°C, after 2, 4 and 8 h of treatment (experiments I and II).

Fig. 5 (log) shows the effective diffusion coefficients of water and sucrose (Eq. (16)) determined for OD at 30% and 50% of sucrose as a function of the volumetric sucrose concentration (ρ_B). The diffusion coefficients determined in each experiment corresponded to different levels of sucrose concentration in the tissue. The surface concentration (or equilibrium concentration) of the apple tissue in the osmotic solution at 30% was 106.3 kg/m³ while at 50% it was 361.2 kg/m³. As can be verified, the response of these coefficients to concentration is diverse. The coefficients at 30% presented greater variation within the concentration range studied when compared to those at 50% of sucrose. In addition, the curves obtained for the values at 30% show the same behaviour as the sucrose-water binary coefficients found in the literature (HENRION, 1964), *i.e.*, higher diffusion coefficients corresponded to lower sucrose concentrations or deeper layers, further from the apple-solution interface. Moreover, the results for both the water and sucrose coefficients were very close. On the other hand, the curves obtained for

the values at 50% show an unusual behavior when compared with the curve for the binary coefficients of pure sucrose solutions.

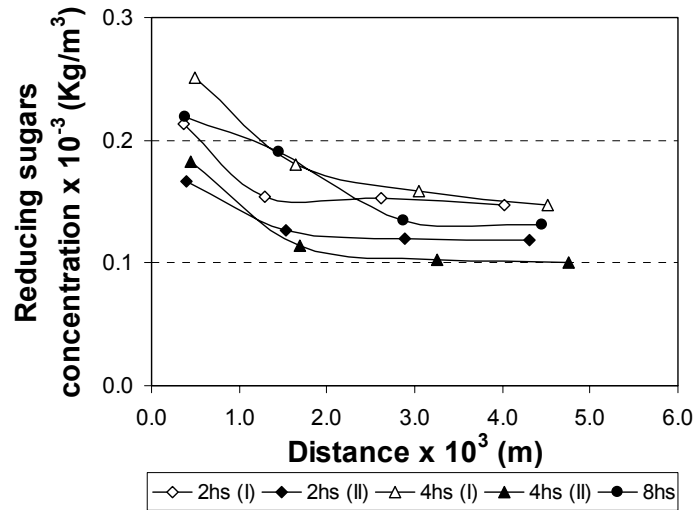


Fig. 4. Reducing sugar concentrations as a function of the axial apple length. Apple immersed in sucrose solution (50%, w/w) at 27°C, after 2, 4 and 8 h of treatment (experiments I and II).

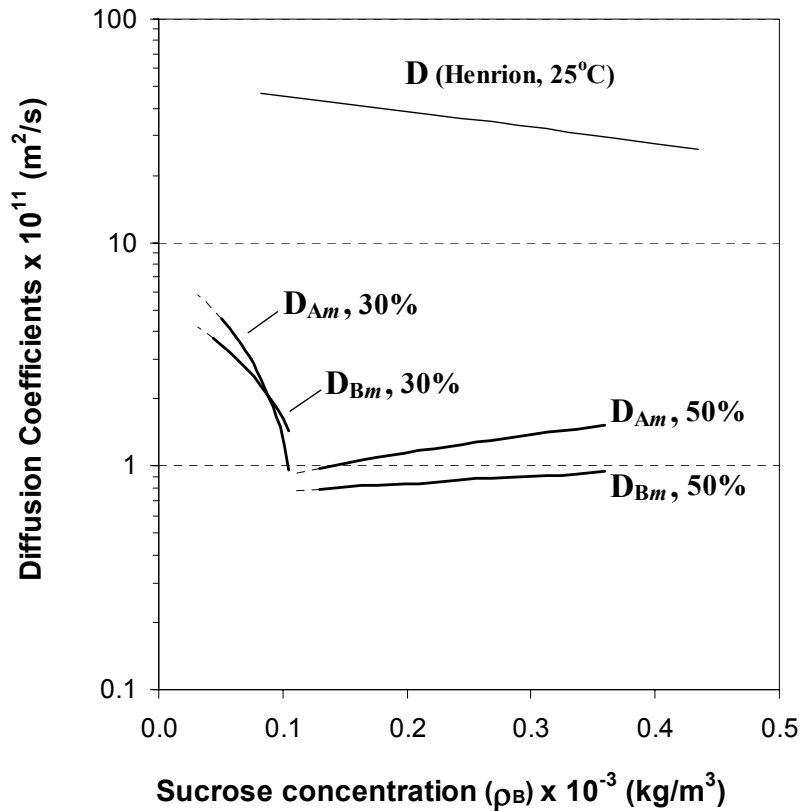


Fig. 5. Effective diffusion coefficients for water and sucrose as a function of the sucrose concentration (osmotic solution at 30 and 50%, w/w; 27°C). Binary diffusion coefficients at 25°C determined by Henrion (1964) for pure solutions as a function of sucrose concentration.

Fig. 6 (log) shows the effective diffusion coefficients for water and sucrose plotted as a function of the tissue position, for 2, 4 and 8 h of OD, with 30 and 50% solution concentrations. For OD at 30%, both coefficients increased significantly from the surface to the inside of the material, this behaviour being more accentuated with water. An inverse, but much smoother behaviour is observed for OD at 50%, since both the effective coefficients decreased from the surface to the inside of the material and again this variation was more accentuated for water. Higher values for the effective water diffusion coefficients in the first layers for OD at 50% can explain in part, the more accentuated reducing sugar profiles presented in Fig. 4.

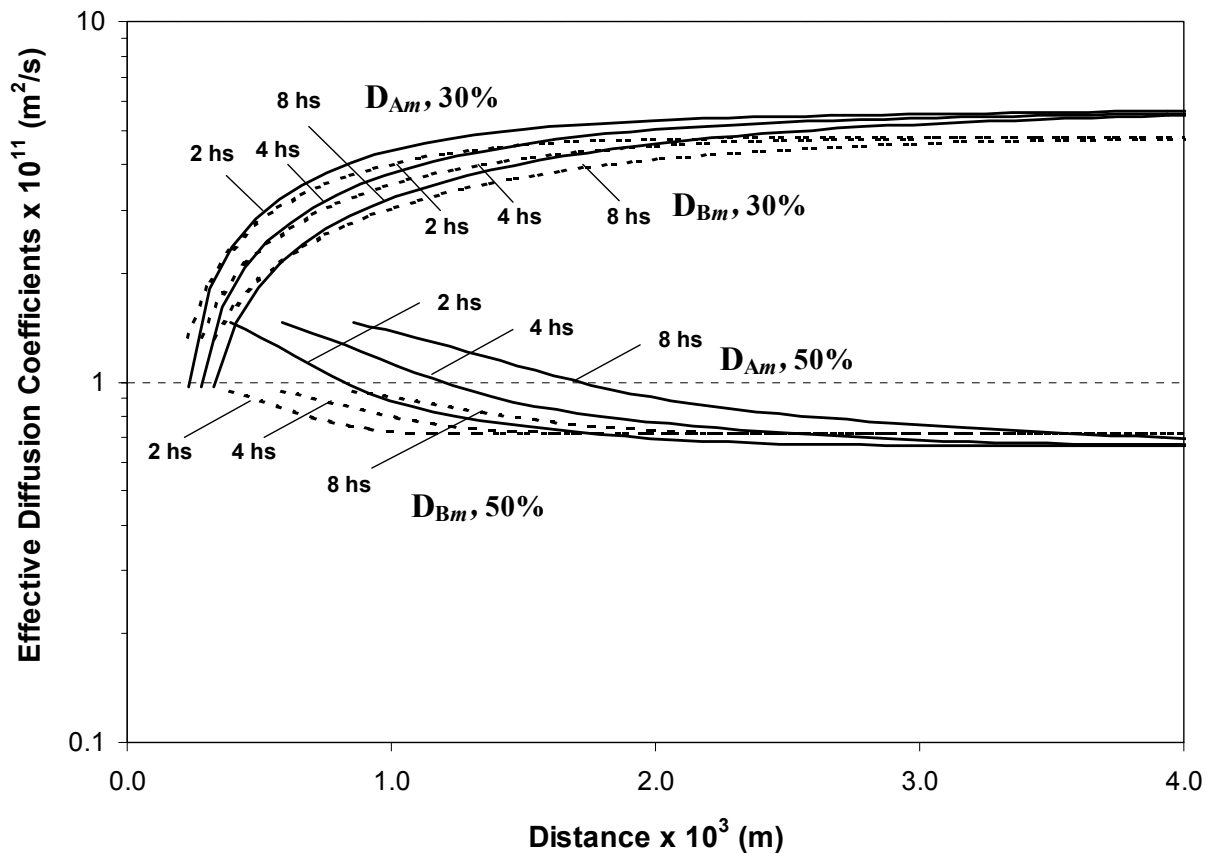


Fig. 6. Effective diffusion coefficients for water and sucrose as a function of the axial apple length. Apple immersed in sucrose solutions (30 and 50%, w/w) at 27°C, for 2, 4 and 8 h of treatment.

The behaviour of the diffusivity coefficients as a function of concentration can be discussed considering the cellular structure of the tissue. A typical apple plant cell consists of the cell wall and the cell contents, i.e., cytoplasm and vacuole.

The cell content, as a whole, is known as the protoplast. The cell wall provides rigidity for the individual cells and for the whole tissue, but it does not serve as the main permeability barrier for water or small solutes. The main barrier, a cell membrane known as the plasmalemma, is found inside the cell wall and surrounds the cytoplasm and all the other cell contents. The cytosol, the solution that constitutes the cytoplasm, contains the various cell organelles and macromolecules such as proteins. In mature cells of higher plants the vacuole occupies a large volume of the cell, surrounded by a membrane, the tonoplast. It contains an aqueous solution of inorganic ions or organic acids and can present large quantities of sugars and amino acids in certain species (NOBEL, 1991).

The dye, neutral red, stains the vacuoles and can impregnate other structural elements of the cytosol, helping to define the limits of the protoplasts. It has been used to enhance visibility of the plasmolysis of plant cells (CARPITA et al., 1979), this being the separation of the plasmalemma from the cell wall and the consequent formation of a space filled with plasmolysing solution, between the wall and the protoplast.

Figs. 7-9 show the more representative images of the light microscopic observations of apple tissue in sucrose solutions at 20, 30 and 50% w/w after 2, 4 and 8h of exposure. Fig. 10 shows the tissue in the fresh condition (control).

The stain impregnated the vacuoles but did not enhance the visibility of the protoplasts as a whole, probably because apple cells present poor cytosol contents in comparison with the vacuole content. Plasmolysis can be detected by retraction of the vacuoles, as shown on the slides prepared with 30 and 50% sucrose solutions (Figs. 7b, 8a and b, 9a and b). Since the vacuoles are not connected to the cell wall, the tonoplast shrinks into nearly a circular shape. On the other hand, protoplasts of adjacent cells are often connected by channels that contain membrane structures that pass through pores in the cell wall, known as plasmodesmata (NOBEL, 1991). Hence, on plasmolysis, the plasmalemma shrinks to an irregular shape due to these connection points, but this was not detected in the micrographs.

Tissue exposed to a 20% sucrose solution did not show translucent spaces (Fig. 7a). Since plasmolysis was visible in the slide with a 30% sucrose solution

(Fig. 7b), but not in slides made with 20% sucrose solutions, it was possible to conclude that incipient plasmolysis of apple tissue occurred in sucrose solution concentrations between 20 and 30% w/w.

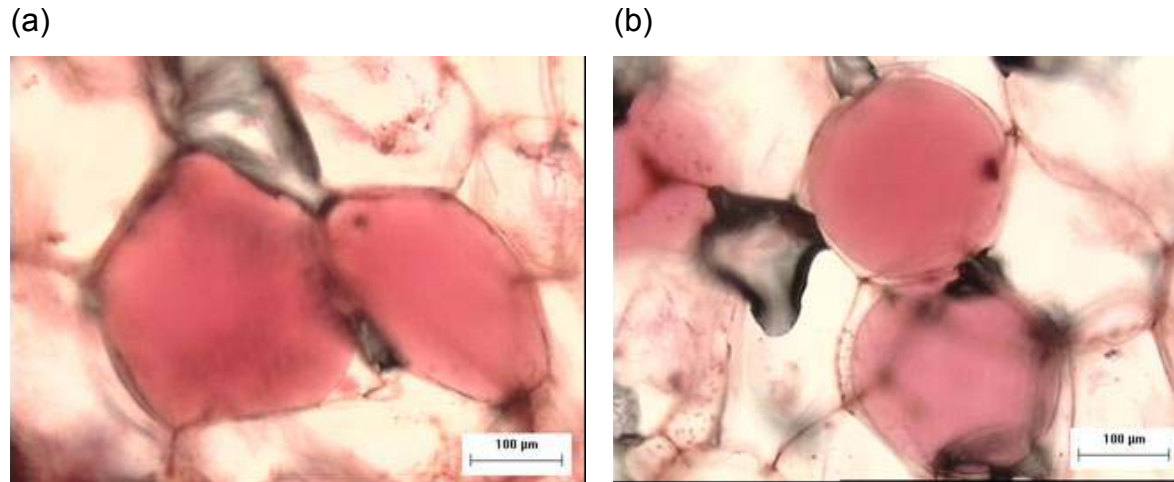


Fig. 7. Slides of apple tissue stained with neutral-red prior to immersion and then immersed in osmotic sucrose solution for 2 h: (a) cells immersed in 20% w/w sucrose solution with no plasmolysis present; (b) plasmolysed cells in 30% w/w sucrose solution.

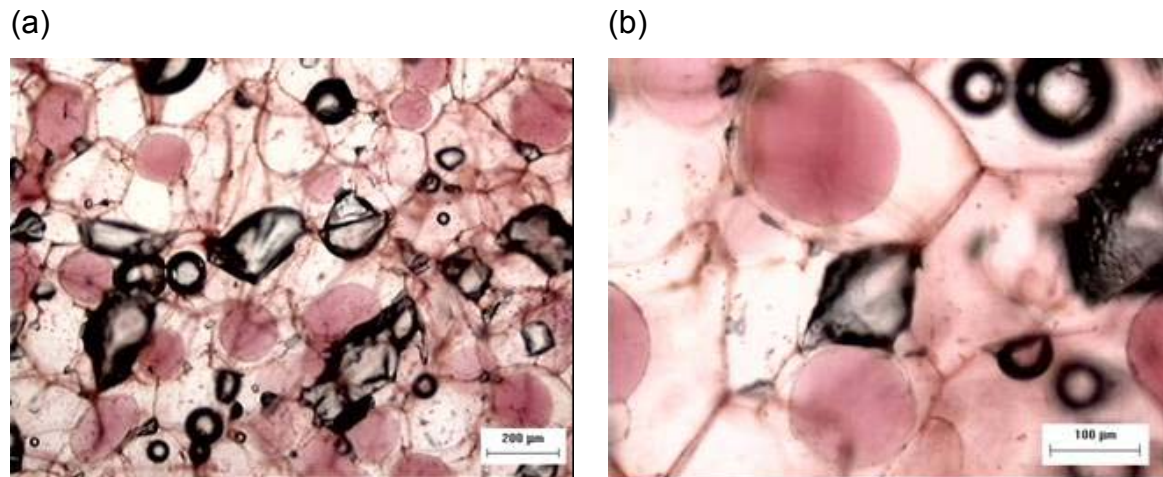
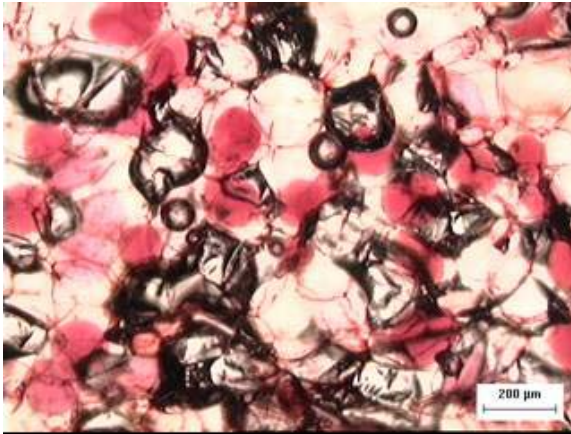


Fig. 8. Light microscopy images of apple tissue stained with neutral-red prior to immersion and then immersed in 50% w/w sucrose solution for 2 h: (a) various plasmolysed cells present; (b) selected cells.

(a)



(b)



Fig. 9. Light microscopy images of apple tissue stained with neutral-red prior to immersion and then immersed in 50% w/w sucrose solution for 8 h: (a) various plasmolysed cells present; (b) selected cells.

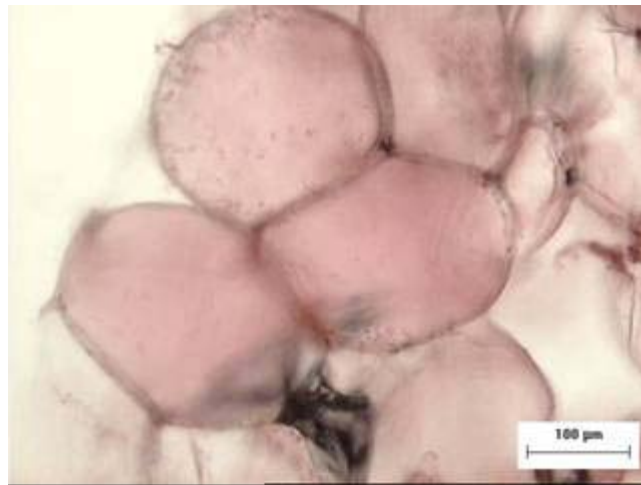


Fig. 10. Light microscopy images of apple tissue stained with neutral-red prior to immersion and then immersed in apple juice (control sample).

Diffusion in different positions of the apple halves will be affected by a conjunction of dynamic factors related to the condition of the tissue and of the liquid medium concentrations.

For OD in 30% sucrose solutions (w/w), the concentration gradients, even at the surface, were not very significant. Therefore plasmolysis was moderate and the diffusion spaces were very close to the original ones. In this case the conjunction of these factors led to lower effective diffusion coefficients in the surface region and

higher coefficients in the inner region, such as the behaviour of the diffusion coefficients for pure sucrose-water solutions (HENRION, 1964).

For OD in 50% sucrose solutions (w/w), the surface region of the tissue was exposed to higher concentration gradients and hence fast mass transfer occurred in the nearby medium. The original volumes of the plasmolysed or damaged protoplasts generated by the osmotic process were reduced in terms of the total volume of the cell (Figs. 8a and b, 9a and b). Therefore the sucrose molecules encountered an increased area free for them to circulate or move on. The inner region of the apple halves was exposed to lower concentration gradients, and the presence of intact protoplasts and virtual absence of shrinkage retained the original packing structure of the cellular tissue and the reduced space available for sucrose diffusion, such as in the 30% treatment. However, with respect to Fig. 2, it is clear that in a 50% solution, the sucrose does not reach the deeper tissue layers by diffusion as it does in apple treated with a 30% solution. Yao and Le Maguer (1996, 1997a, 1997b) observed the sucrose front moving as a sharp concentration ridge in osmotically dehydrated potato tissue. In the present work, this front seems to be more defined in profiles determined in the 50% than in the 30% osmotic solution (Fig. 2). It is possible that the higher concentration caused additional structural changes due to the shrinking tissue. The conjunction of these factors leads to higher effective diffusion coefficients in the surface region and lower coefficients in the inner region, an inverse behaviour when compared to that occurring in the diffusivity in pure sucrose-water solutions (HENRION, 1964).

It is important to note that the model does not account for the presence of turgor pressure in the original tissue, but this may be significant when the cells are still turgid. Since plant cells at full turgor have internal pressures in excess of the atmospheric pressure, this affects the chemical water potential within the cell as well as providing a mechanism that may help move water to the surface (LE MAGUER, 1997), thus contributing to water diffusion in addition to providing a driving force due to concentration gradients. If the pressure potential were included in the model, this would result in smaller coefficient values calculated in the inner areas of the fruit.

Besides the different behaviour of the effective diffusion coefficients in apple tissue exposed to 30 and 50% osmotic solutions, both presented reduced values when compared to the binary ones. These low values show the influence of the resistance to diffusion due to the structure of the vegetable tissue, which affects the rate of mass transfer (LE MAGUER; SHI; FERNÁNDEZ, 2003). The same behaviour was observed in the osmotic dehydration of potato halves (*Bintje* cultivar) treated with aqueous 50% w/w sucrose solutions at 27°C (MAURO; MENEGALLI, 2003). In the case of potatoes, although the concentration dependence of the sucrose coefficient showed a typical tendency, where the diffusion coefficients decreased as the sucrose concentration increased, very low values were found near the interface. These low values were not observed at the surface of the apple slices exposed to 50% sucrose solutions, even though the values for the effective diffusion coefficients determined throughout the potato tissue were, in general, significantly higher than in apples. Slow rates of dehydration were observed in apple tissue (LE MAGUER; SHI; FERNÁNDEZ, 2003), which may be associated with the high porosity of this kind of tissue, estimated at 20-25% of the total volume of the apples (AGUILERA; STANLEY, 1999).

In the present work, the air was neglected in the volumetric concentration calculation but not in the distance co-ordinate of the diffusion pathway. Consequently, the diffusion pathway corresponds to a straight line through the tissue. However, the air in the tissue creates some tortuosity that, if computed, would lead to higher diffusion coefficients. In interfacial regions, the air leaves the tissue and facilitates mass transfer. This phenomenon is more accentuated in tissues with a greater quantity of air, which is the case of apples as compared to potatoes.

The significantly higher effective diffusion coefficients found in potato when compared to apple tissue may also be associated with the chemical potential of the water in each fresh tissue, lower in apple due to its greater content of soluble solids. For sucrose solutions at 50%w/w, plasmolysis in potato cells will be more severe since the sucrose concentration (w/w) that causes incipient plasmolysis in this tissue is around 10% (MAURO; MENEGALLI, 2003), whereas in apple tissue it

is between 20 and 30%. Consequently sucrose transport is easier in potatoes (*Bintje* cultivar) than in apples (*Fuji* cultivar).

3.6 Conclusions

The values of the effective diffusion coefficients for sucrose and water in treated apple tissue as a function of concentration are very similar. However, both are one or even two orders of magnitude lower than those for the pure solutions and present unusual concentration dependence. This comparison shows the influence of tissue resistance to diffusion that is reflected in the behaviour of such coefficients. The degree of tissue changes at each stage of the process was registered by microscopic observations.

3.7 Acknowledgements

The authors thank FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) for their financial support (Proc 00/02073-5) and for one studentship (Proc 02/08397-2); the CAPES (Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal para o Ensino Superior) Program for another studentship; and the “Prof. Dr. Celso Abbade Mourão Microscopy and Microanalysis Laboratory” of the Microscopy Centre and the Food Analysis Laboratory at IBILCE - UNESP.

3.8 Notations

a	constant	(m ³ /kg)
D_o	constant	(m ² /s)
U	volumetric concentration of water	(dimensionless)
G	volumetric concentration of sucrose	(dimensionless)
D_{km}	effective diffusion coefficients of species k diffusing through the tissue medium ($k=A,B$)	(m ² /s)
$\vec{j}_k$	mass flux of species k relative to the mass average velocity $\vec{v}$	(kg/m ² s)
$\vec{j}_k^C$	mass flux of species k relative to the reference velocity of solutes C , ($k=A,B$)	(kg/m ² s)

L_0	initial length of the material	(m)
P	pressure	(kg/ms ²)
s^*	local shrinking coefficient	(dimensionless)
T	temperature	(K)
t	time	(s)
$\vec{v}$	mass average velocity	(m/s)
$\vec{v}_k$	velocity of species k ($k=A, B$ and C)	(m/s)
z	material co-ordinate (Lagrangian)	(dimensionless)

Greek letters

ρ	volumetric concentration of tissue medium	(kg/m ³)
ρ_k	volumetric concentration of species k ($k=A, B, C$)	(kg/m ³)
ω_k	mass fraction of species k ($k=A, B, C$)	(dimensionless)
ζ	spatial co-ordinate (Eulerian)	(m)

Subscripts and Superscripts

A	water
B	sucrose
C	insoluble solids and soluble solids not capable of leaving the system
k	species A, B and C
o	initial time
eq	equilibrium

Capítulo 4

Osmotic Dehydration of Apples in Sugar/Salt Solutions: Concentration Profiles and Effective Diffusion Coefficients.

(a ser enviado para publicação em revista internacional).

Osmotic Dehydration of Apples in Sugar/Salt Solutions: Concentration Profiles and Effective Diffusion Coefficients.

Sandra M. Monnerat^a, Thais R. M. Pizzi^b, Maria A. Mauro^{c*}, Florencia C. Menegalli^d.

^{a,d} State University of Campinas (UNICAMP), School of Food Engineering (FEA), Department of Food Engineering (DEA), Caixa Postal 6121, CEP 13081-970, Campinas, Brazil.

^{b,c*} São Paulo State University (UNESP), Institute of Biosciences, Language, and Physical Sciences (IBILCE), Department of Food Engineering and Technology, CEP 15054-000, São José do Rio Preto, Brazil.

4.1 Abstract

Apples (*Fuji* variety) were treated in sucrose (50%w/w) and salt (NaCl, 10%w/w) aqueous solutions during 2, 4 e 8 hours (27°C). Concentration profiles were determined as a function of the distance, considering the diffusion unidirectional and normal to the exposed face of the immersed fruit. The density, water, sugar and salt contents were determined for each piece. A mathematical model was fitted to the experimental data of the water, sucrose and salt contents. A numerical method of finite differences allowed the calculation of the effective diffusion coefficients as a function of concentration, using material coordinates to consider the tissue shrinkage. The coefficients were obtained integrating the three differential equations (for water, sucrose and salt) simultaneously. The behavior of the apple tissue was also studied using light microscopy techniques to obtain images of the osmotically treated pieces.

Keywords: Osmotic Dehydration, Diffusion Coefficients, Microscopy, Apple Cell.

4.2 Introduction

Osmotic dehydration (OD) initially proposed by Ponting (1973) has been studied in last decades, especially as a pre-treatment of foods to be subjected to air drying, freezing, lyophilizing and other processes, in order to guarantee and

improve some characteristics of the final product (NICOLETI; TELIS-ROMERO; TELIS, 2001).

The two types of solutes most usually used in food osmotic treatments are sugars (especially for fruits) and salts (for vegetables, fish, meat and cheese), in particular sucrose and sodium chloride. Mixtures of solutes were also used, which advantages had been described by many authors (MEDINA-VIVANCO; SOBRAL; HUBINGER, 2002; TONON; BARONI; HUBINGER, 2007). Sacchetti, Gianotti and Rosa (2001) studied the effect of sodium chloride in sucrose solutions on the mass transfer in the osmotic dehydration of apples. Salt content increased water loss but showed a negative effect with sucrose concentration. While the salt gain was negatively affected by the increase of the sucrose concentration, the soluble solids uptake showed to increase together with the sugar content of the solution. This could be explained by the loss of functionality of the cell plasmatic membrane. Over the concentrations of 1% of NaCl and of 54.6% of sucrose, the selectivity of the cellular membrane was reduced, increasing the solute impregnation and reducing the total mass initial rate. Similar behavior was observed by Telis, Murari and Yamashita (2004) for tomatoes osmotically dehydrated in NaCl and sucrose solutions. For higher sucrose concentrations the solute gain increased, but the salt gain remained approximately constant. The sugar and salt content can be optimized to obtain greater water loss and minor incorporation of solids. Sereno, Moreira e Martinez (2001) found the optimal condition for OD of apples at intermediary concentrations (10% salt and 50% of sugar, w/w) and Qi, Sharma and Le Maguer (1999) optimized the operation conditions of carrots dehydration with a solution containing 44% of sucrose and 7% of sodium chloride (w/w).

Complex mass transfer mechanisms are evolved in OD in ternary solution. Santchurn, Colligan and Trystram (2007) investigated mass transfer in meat immersed in concentrated water-salt-solute solutions. Corn syrup or polyethylene glycol (PEG) of varying molecular mass and molality were used as solutes. They found that water loss increased while salt and PEG gains decreased with increasing molecular mass of PEG in the range of 200–600 Da. In addition, an increasing molality of PEG from 0.6 to 1.6 mol/kg water led to increases in water

loss and PEG gain but a decrease in salt gain. A model to represent the mass transfer of water and solutes was based on the development of a barrier layer of solutes at the periphery of the product but the authors suggested that complementary experiments to determine solute concentration profiles within the product would be useful to better understanding of the mass transfer mechanisms.

Models of mass transfer generally used to study the OD in ternary solution deal with simplified equations that are unable to explain very well the mechanism occurring in the tissues. These models assume that convective term in the transport equation is zero, diffusion coefficient and densities in the system remain constant throughout the time and the distance. In addition these models neglect the concentration profiles and consequently the concentration coefficient functionality is not detected (MAURO; MENEGALLI, 2003).

The plant tissue is constituted by a high complex physical structure that is only a part of the process complexity concerning osmotic dehydration of fruits and vegetables. Besides a transfer process of different components, many other associated factors can have some level of influence over the osmotic dehydration (SARAVACOS; MAROULIS, 2001).

The determination of concentration profiles and diffusion coefficients can contribute to explain the osmotic process and the mass transfer mechanisms including its influence on subsequent processes like convective drying. Salvatori et al. (1999a and 1999b) presented concentration profiles and defined an advancing disturbance front for osmotic dehydrated apples exposed to different sucrose solutions up to 34 hours. Concentration profiles of water and sucrose were previously determined in potato pieces (MAURO; MENEGALLI, 2003) as well as in apples (MONNERAT et al., 2006) treated in different sucrose solutions. Diffusivities as function of concentration and position were evaluated in both cases and correlated with microscopy changes verified at tissues.

This work aimed at studying the effective diffusion coefficient for water, sodium chloride and sucrose as a function of concentration in the OD of apples *Fuji Cultivar*. Diffusion coefficients were calculated from the spatial distribution of

water, salt and sugars in the cellular tissue considering shrinking. The tissue behavior was investigated using light microscopy techniques. The influence of tissue and the interaction of solutes on diffusion coefficients were demonstrated.

4.3 Material and methods

4.3.1 Osmotic process

Apples (*Fuji Variety*) were cut in halves at the largest diameter, perpendicularly to the main axis direction, without removing the skin, so only one surface was available for the mass transport. One half was used to determine the apple composition in fresh conditions and the other was immersed in the aqueous osmotic solution (50% w/w commercial sugar, or 10% w/w NaCl or 50% commercial sugar and 10% NaCl). A stainless steel vessel with an external circulation of thermostatically controlled water at 27°C was used. A central propeller agitated the 10 kg solution vigorously and wide-mesh plastic baskets were used to keep and protect the samples. At the end of the treatment (2, 4 or 8 hours), samples were removed from the solution and their surfaces were gently dried with blotting paper. Using an electrical slicer, each half-apple was sliced from the exposed surface (thickness around 1.5mm). Discs of known diameter were cut from each slice with a cork borer. They were immediately weighed for moisture determination. The remainder of each slice was then used to analyze the density. Sugar content was determined for the dried discs after moisture determination.

4.3.2 Analytical methods

Total solids were determined gravimetrically by the drying of samples in a vacuum oven at 60°C until a constant weight was obtained. The density was determined by the technique of volume displacement using pycnometers and toluene as solvent. The thickness of each slice was calculated using the mass of the known diameter discs and the measured density values. Reducing and total sugars in the slices were analyzed by the colorimetric method of Somogyi-Nelson

(NELSON, 1944; SOMOGYI, 1945). Oxyreduction titration (AOAC., 1970) was used to analyze initial sugars in the *fresh* sample. The sodium concentration was determined by using a flame photometer (AOAC., 1984).

4.3.3 Microscopy analysis

A 0.05% w/v neutral red colorant solution was prepared using heat inactivated and filtrated fresh apple juice as solvent. Thin cuts of apple tissue were immersed 10 minutes in this solution. The colored pieces were washed in the pure inactivated juice and then immersed in different osmotic solutions. The osmotically treated pieces were observed at a light photomicroscopy (Olympus BX60 connected to an image analysis system Image Pro-Plus Media Cybernetics - Microscopy and Microanalysis Laboratory of the Microscopy Center Prof. Dr. Celso Abbade Mourão at UNESP/IBILCE - São José do Rio Preto - SP - Brazil). Colored pieces immersed in the inactivated juice were the control sample.

4.4 Mathematical model

The mathematical model considers a ternary system of species k (A, B, C and S). The species A, B and C constitute a solution (water, sucrose and sodium chloride) and can get in and out of the system. Species S are the solids that are always in the system like a fixed matrix that delimits the boundaries of this system (MAURO; MENEGALLI, 2003).

The model is based on the continuity equations for each species that can be expressed as:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \vec{v}_k) = 0 \quad k = A, B, C \text{ and } S \quad (1)$$

where ρ_k represents the volumetric concentration of species A, B, C and S and $\vec{v}_k$ the velocities of the respective species referred to a fixed co-ordinate system.

If the reference velocity is changed for the velocity $\vec{v}_S$ (which represents the

medium velocity of the shrinking system), a new co-ordinate system (material co-ordinate) can be used, to follow the movement of insoluble material that constitutes the solid matrix. The mass fluxes relative to velocity $\vec{v}_s$ are:

$$\vec{j}_k^s = \rho_k (\vec{v}_k - \vec{v}_s) \quad k = A, B, C \quad (2)$$

where $\vec{j}_k^s$ represents the diffusive flux of the species k (A, B, C) to $\vec{v}_s$.

Replacing the equation (2) in (1), it is obtained:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \vec{v}_s) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_k^s \quad k = A, B, C \quad (3)$$

At this point, an appropriate constitutive equation has to be introduced to represent the diffusive fluxes. Since effects of temperature, gravitational field and pressure are neglected, only an ordinary diffusion need to be considered. Additionally, if the contribution of all substances present in the multicomponent systems was considered, the resultant equation would be quite complex. Nevertheless, in concentrated solutions, the fluxes and concentration profiles only deviate from binary expectations in exceptional cases (CUSSLER, 1984). Based on that assumption, the diffusion of each solute can be treated as the binary form of Fick's law:

$$\vec{j}_k = -\rho D_{km} \vec{\nabla} \omega_k \quad k = A, B, C \quad (4)$$

where D_{km} is the effective diffusion coefficient of species k diffusing through the tissue medium and ρ represents the density of the tissue medium.

This form of Fick's law is valid for a mass average reference velocity frame. To relate the diffusive fluxes considering the two reference velocities, the equations (2) and (4) can be combined:

$$\vec{j}_A^s = -\rho D_{Am} \vec{\nabla} \omega_A - \frac{\omega_A \rho D_{Am} \vec{\nabla} \omega_A}{\omega_s} - \frac{\omega_A \rho D_{Bm} \vec{\nabla} \omega_B}{\omega_s} - \frac{\omega_A \rho D_{Cm} \vec{\nabla} \omega_C}{\omega_s} \quad (5)$$

$$\vec{J}_B^S = -\rho D_{Bm} \vec{\nabla} \omega_B - \frac{\omega_B \rho D_{Bm} \vec{\nabla} \omega_B}{\omega_S} - \frac{\omega_B \rho D_{Am} \vec{\nabla} \omega_A}{\omega_S} - \frac{\omega_B \rho D_{Cm} \vec{\nabla} \omega_C}{\omega_S} \quad (6)$$

$$\vec{J}_C^S = -\rho D_{Cm} \vec{\nabla} \omega_C - \frac{\omega_C \rho D_{Cm} \vec{\nabla} \omega_C}{\omega_S} - \frac{\omega_C \rho D_{Am} \vec{\nabla} \omega_A}{\omega_S} - \frac{\omega_C \rho D_{Bm} \vec{\nabla} \omega_B}{\omega_S} \quad (7)$$

In order to express these fluxes in terms of the volumetric concentration, ρ_k , it was assumed that the process is isothermal and isobaric, so:

$$\vec{\nabla} \rho_k = \left(\frac{\partial \rho_k}{\partial \omega_k} \right)_{T,P} \vec{\nabla} \omega_k, \quad k = A, B, C \quad (8)$$

Substituting equation (8) to each k species in its correspondent flux equation (5, 6 or 7), the following results are obtained:

$$\vec{J}_A^S = -D_{AA}^* \vec{\nabla} \rho_A - D_{AB}^* \vec{\nabla} \rho_B - D_{AC}^* \vec{\nabla} \rho \quad (9)$$

where D_{AA}^* , D_{AB}^* and D_{AC}^* are given by:

$$D_{AA}^* = D_{Am} \left[\left(\rho + \frac{\rho_A}{\omega_S} \right) \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial \omega_A} \right)^{-1} \right] \quad (10)$$

$$D_{AB}^* = D_{Bm} \left[\frac{\rho_A}{\omega_S} \left(\frac{\partial \rho_B}{\partial \omega_B} \right)^{-1} \right] \quad (11)$$

$$D_{AC}^* = D_{Cm} \left[\frac{\rho_A}{\omega_S} \left(\frac{\partial \rho_C}{\partial \omega_C} \right)^{-1} \right] \quad (12)$$

$$\vec{J}_B^S = -D_{BB}^* \vec{\nabla} \rho_B - D_{BA}^* \vec{\nabla} \rho_A - D_{BC}^* \vec{\nabla} \rho_C \quad (13)$$

where D_{BB}^* , D_{BA}^* and D_{BC}^* are given by:

$$D_{BB}^* = D_{Bm} \left[\left(\rho + \frac{\rho_B}{\omega_S} \right) \left(\frac{\partial \rho_B}{\partial \omega_B} \right)^{-1} \right] \quad (14)$$

$$D_{BA}^* = \mathcal{D}_{Am} \left[\frac{\rho_B}{\omega_S} \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial \omega_A} \right)^{-1} \right] \quad (15)$$

$$D_{BC}^* = \mathcal{D}_{Cm} \left[\frac{\rho_B}{\omega_S} \left(\frac{\partial \rho_C}{\partial \omega_C} \right)^{-1} \right] \quad (16)$$

$$\vec{j}_C^S = -D_{CC}^* \vec{\nabla} \rho_C - D_{CA}^* \vec{\nabla} \rho_A - D_{CB}^* \vec{\nabla} \rho_B \quad (17)$$

where D_{CC}^* , D_{CA}^* and D_{CB}^* are given by:

$$D_{CC}^* = \mathcal{D}_{Cm} \left[\left(\rho + \frac{\rho_C}{\omega_S} \right) \left(\frac{\partial \rho_C}{\partial \omega_C} \right)^{-1} \right] \quad (18)$$

$$D_{CA}^* = \mathcal{D}_{Am} \left[\frac{\rho_C}{\omega_S} \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial \omega_A} \right)^{-1} \right] \quad (19)$$

$$D_{CB}^* = \mathcal{D}_{Bm} \left[\frac{\rho_C}{\omega_S} \left(\frac{\partial \rho_B}{\partial \omega_B} \right)^{-1} \right] \quad (20)$$

Material co-ordinate is defined as a dimensionless co-ordinate following the shrinkage of the solid matrix that turns the shrinking velocity to null, i.e., $\vec{v}_S = 0$. For the one-dimensional case, the generalized transformation from ordinary, spatial (ζ) to material co-ordinates (z , dimensionless) (SOBRAL, ROQUES, 1992) can be expressed as:

$$dz = \frac{d\zeta}{s^* L_0} \quad (21)$$

where L_0 represents the initial dimensions of the material.

The material deformation can be expressed in terms of a local shrinking coefficient s^* dependent on concentration:

$$s^* = \frac{\rho_S^0}{\rho_S} \quad (22)$$

where ρ_s represents the volumetric concentration of permanent solids in the system and ρ_s^0 the volumetric concentration of these same solids at initial conditions. With $v_{s_z} = 0$, the following equations are obtained:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{-D_{AA}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{-D_{AB}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}} \right) \frac{\partial G}{\partial z} + \frac{-D_{AC}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_C^0 - \rho_C^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}} \right) \frac{\partial U}{\partial z} \right] = 0 \quad (23)$$

$$\frac{\partial G}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{-D_{BB}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial G}{\partial z} + \frac{-D_{BA}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}} \right) \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{D_{BC}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_C^0 - \rho_C^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}} \right) \frac{\partial U}{\partial z} \right] = 0 \quad (24)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{-D_{CC}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial U}{\partial z} + \frac{-D_{CA}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}}{\rho_C^0 - \rho_C^{eq}} \right) \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{D_{CB}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}}{\rho_C^0 - \rho_C^{eq}} \right) \frac{\partial G}{\partial z} \right] = 0 \quad (25)$$

where C, G and U are dimensionless volumetric concentrations defined according to:

$$C = \frac{\rho_A - \rho_A^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}} \quad (26)$$

$$G = \frac{\rho_B - \rho_B^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}} \quad (27)$$

$$U = \frac{\rho_C - \rho_C^{eq}}{\rho_C^0 - \rho_C^{eq}} \quad (28)$$

with ρ_A^{eq} , ρ_B^{eq} and ρ_C^{eq} equal to the water, sucrose and salt equilibrium concentrations in the solid surface; ρ_A^0 , ρ_B^0 and ρ_C^0 represent the volumetric concentrations of the water and sucrose at initial conditions.

Rodrigues and Mauro (2008) determined the shrinking coefficient (s^*) in terms of water volumetric concentration for apple tissue immersed in 40, 50 and 60% aqueous sucrose solution (w/w). The resultant curves for all sucrose concentrations are almost coincident. The results for 60% (w/w) aqueous sucrose solution were used to the diffusion coefficient determination for the 50% of sucrose and 10% sodium chloride (w/w) aqueous solution (Eq. 29).

$$s^*(w_A) = 74.136w_A^3 - 155.71w_A^2 + 109.42w_A - 25.063 \quad R^2=0.9973 \quad (29)$$

The thickness of each slice was calculated using the mass of the slice and its measured density. However, discrepancies between densities of samples at the equilibrium state and of samples after short process time were observed in previous works (MONNERAT et al., 2006; RODRIGUES; MAURO, 2008) and were associated with air retention in the apple that decreases after a long contact time with the solution. In order to minimize deviations in the calculation of C , G and U parameters (equations 23, 24 and 25), due to discrepancies observed between densities at equilibrium state and at non-equilibrium state, diffusion was studied considering only the solid and the liquid phase. Similar procedure has been applied for osmotic dehydration of plant tissues (HOUGH; CHIRIFE; MARINI, 1993; MAURO; MENEGALLI, 1995). This procedure considers that water and solutes are supposed to be transported inside cells and through cell walls but not through the space between cells, which contains a significant air quantity. Hence the volumetric concentrations were calculated on the basis of the concentration of the main components of the solid and liquid phase. It was also considered that the volumes of the selected components are additive. In this way, a basic apple composition (USDA, 2003) and experimental data of density for cellulose (NARA, 1979), protein (KUNTZ and KAUZMANN, 1974), sucrose, fructose and water (PERRY; CHILTON, 1973) were used.

The implicit method of finite differences of Crank-Nicolson was applied to determine D_{Am} , D_{Bm} and D_{Cm} values from the integration of Eqs. (23), (24) and (25). The equations were solved using an adaptation of the alternating direction implicit method (AMES, 1977). An appropriate representation of the coefficients D_{Am} , D_{Bm} and D_{Cm} was given by the following equation (CRANK, 1975):

$$D_{km}(\rho_A) = a\rho_A^2 + b\rho_A + c \quad k = A, B, C \quad (30)$$

where D_0 and a are constants.

The values for a , b and c for the water, sucrose and salt effective diffusion coefficients, were determined from the experimental concentration data by

minimizing the squares of the deviations between the predicted and observed values. To find the best fit, a sequence of increments was applied to each of the parameters D_0 or a in Eq. (30), for the sucrose, salt and water equations. While one parameter was varied, the other eight were kept constant. After finding a solution, the next parameter was chosen. This process continued until the solution to minimize the squares of the residuals was obtained. For solution optimisation, the initial increments of the values were decreased until they reached at least 1% of the corresponding parameter value found. The scheme presented stability, since the decreasing time step did not significantly change the solution.

4.5 Results and discussion

The processing time of osmotic dehydration processes is usually lower than the necessary time to reach the complete equilibration of the product with the solution. For this reason, the samples present compositional profiles. The experimental data necessary to calculate the dimensionless volumetric concentrations of water, sucrose and salt defined in Eqs. (26), (27) and (28) respectively are showed in Table 1.

Figures 1, 2 and 3 show, respectively, the water, sucrose and salt profile in the treated apple halves, composed of the experimental data for treatment with 50% sucrose and 10% sodium chloride (w/w, 27°C), for 2, 4 and 8 h and the fitted curves obtained from the numerical solution to Eqs. (23), (24) and (25). Data of samples immersed in 50% sucrose solution were previously determined by the same authors (MONNERAT et al., 2006). The lower concentration point represents the concentration and position of surface during the OD. The higher removal of water in ternary solution if compared with sucrose solution OD, resulted in a higher shrinking of tissue (Figure 1).

Table 1 – Average experimental data of apple: fresh tissue and equilibrium conditions in sucrose (DO 50 %) and sucrose-salt solutions (DO 50/10 %) at 27°C.

Apple tissue characteristics	Fresh	Osmotic equilibrium: 50% Sucrose (27°C)	Osmotic equilibrium: 50% Sucrose + 10% Sodium Chloride (27°C)
Density (g/cm ³)	0.9031 ± 0.0088	1.0461 ± 0.0037	0.9590 ± 0.0258
Moisture (kg/100 kg)	85,62 ± 0,53	56.03 ± 0.86	38.93 ± 0.08
Reduced Sugars (kg/100 kg)	10.75 ± 1,50	6.58 ± 0.35	10.50 ± 0.23
Total Sugars (kg/100 kg)	13.00 ± 1.76	38.49 ± 0.29	47.13 ± 1.15
Sucrose (kg/100 kg)	2.19 ± 1.38	30.31 ± 0.61	34.74 ± 1.24
Sodium Chloride (kg/100 kg)	0	0	7.23 ± 0.07
Calculated Density (g/cm ³)	1.0559	1.1916	1.3116

The process of osmotic dehydration is considered more efficient the higher the ratio of water loss / solute gain. Although the lower intake of salt, showed in Figure 3, the ternary solution resulting from the presence of this component is responsible for a better water content reduction when compared with the results of sucrose solution, without significant sucrose extra gain (Figures 1 and 2).

The advantage of this kind of ternary solution has already been pointed out by Sereno, Moreira and Martinez (2001). These authors used the ratio WL/SG (Water Loss/Solid Gain) to show the results of apple cylinders dehydration in different combined solutions: 30/10, 40/10, 50/10, 20/15, 30/15, 40/15 wt.% of sucrose and sodium chloride, respectively. But if the tissue is highly injured by the presence of some of the components of the solution or any other variable, the overall efficiency of the process will be affected because the transfer mechanism occurs through the cells.

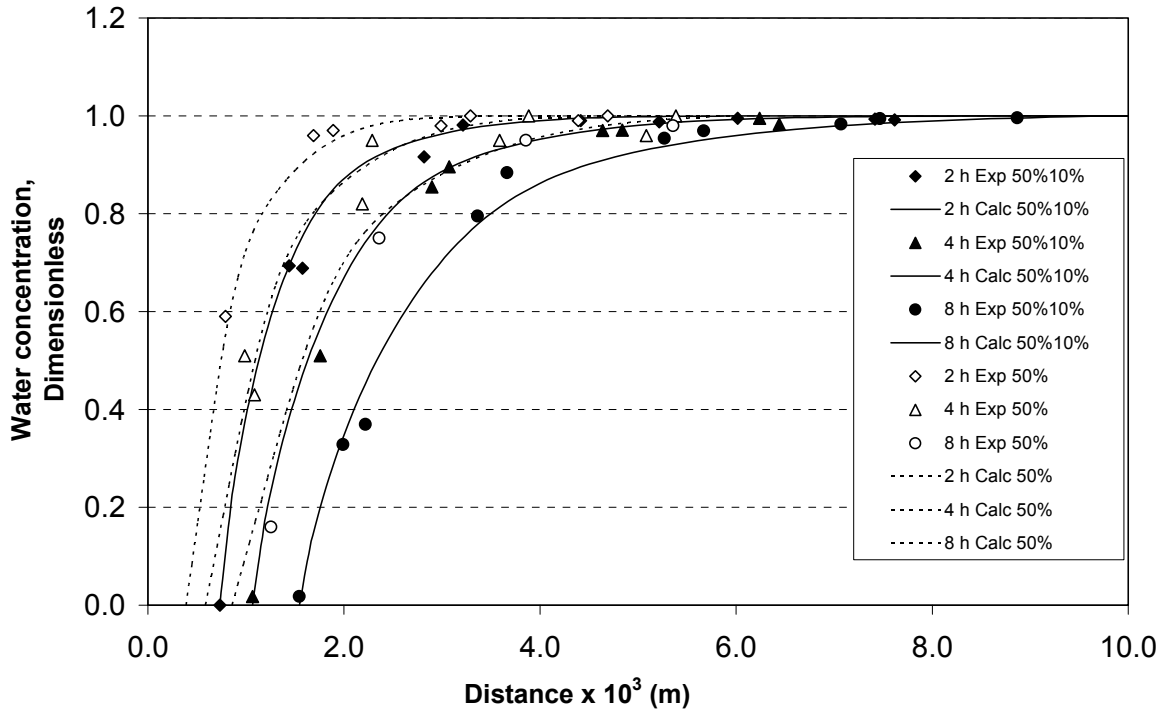


Figure 1: Water (A) dimensionless $(\rho_A - \rho_A^{eq}) / (\rho_A^0 - \rho_A^{eq})$ as a function of distance (m) in apple osmotically dehydrated in sucrose and sucrose-salt solutions.

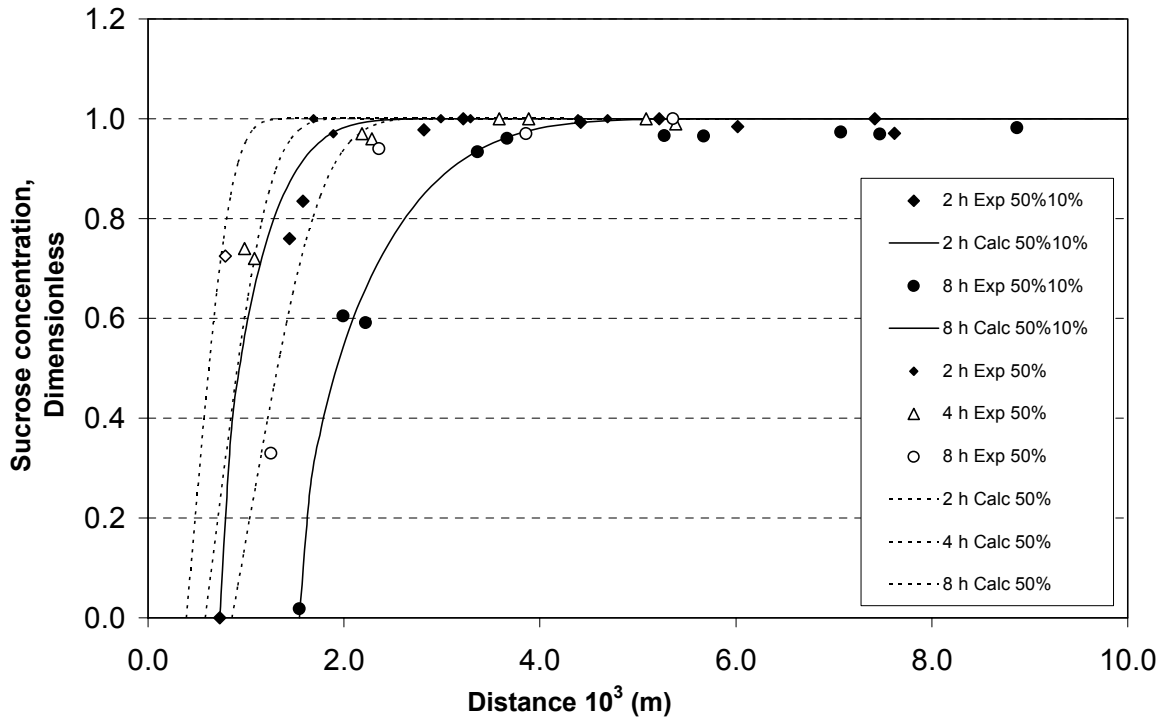


Figure 2: Sucrose (B) dimensionless $(\rho_B - \rho_B^{eq}) / (\rho_B^0 - \rho_B^{eq})$ as a function of distance (m) in apple osmotically dehydrated in sucrose and sucrose-salt solutions.

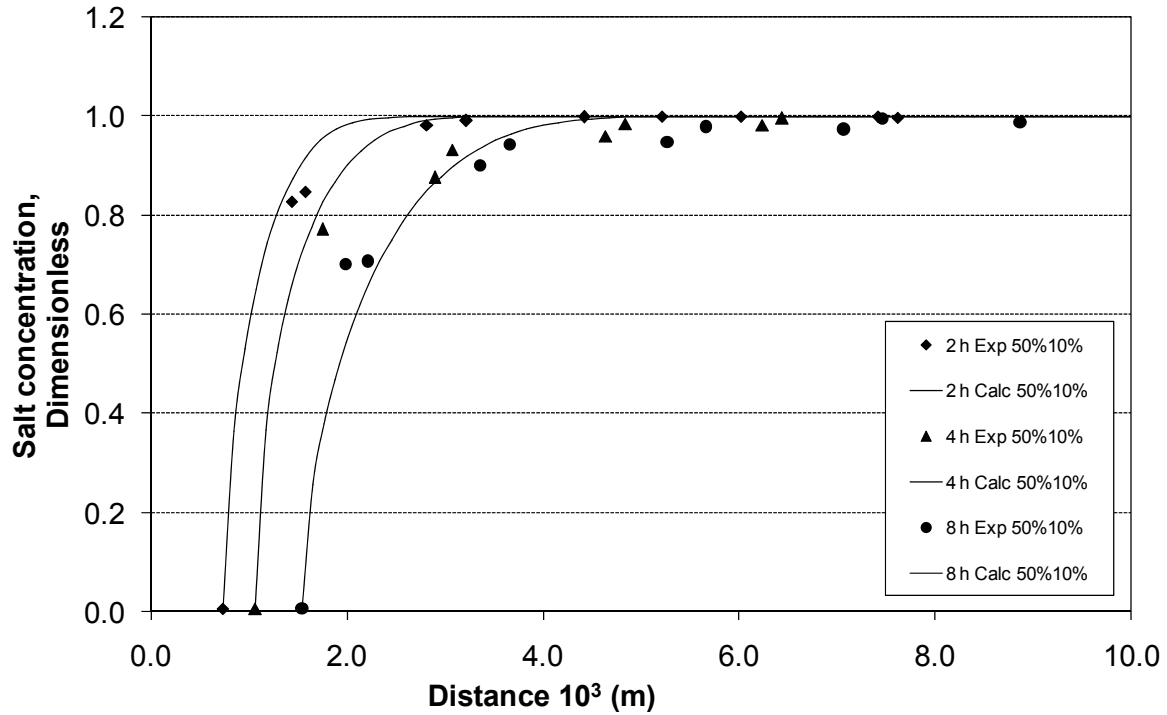


Figure 3: Salt (C) dimensionless $(\rho_S - \rho_S^{eq}) / (\rho_S^0 - \rho_S^{eq})$ as a function of distance (m) in apple osmotically dehydrated in sucrose-salt solutions.

Another fact that was also verified is that sugar and salt penetration from surface are almost similar for both solutes. Many authors work with supposition of better mobility for salt and the formation of a sugar barrier at surface (TONON; BARONI; HUBINGER, 2007; TELIS; MURARI; YAMASHITA, 2004).

The experimental data were fitted with the model and the diffusion coefficients were calculated. The constants a , b and c for each of the three components under each experimental condition are presented in Table 2.

Table 2 - Constants for D_{Am} , D_{Bm} and D_{Cm} coefficients determined according to Eqs. (23), (24), (25) and (30).

Coefficients	Constants			R^2
	$a \times 10^{16} \text{ (m}^8\text{/(kg}^2 \times \text{s))}$	$b \times 10^{13} \text{ (m}^5\text{/(kg} \times \text{s))}$	$c \times 10^{10} \text{ (m}^2\text{/s)}$	
D_{Am}	-5.27	8.18	-2.88	0.957
D_{Bm}	-1.62	3.28	-1.36	0.987
D_{Cm}	-1.31	2.61	-1.00	0.998

Figure 4 shows the effective diffusion coefficients determined for water, sucrose and salt (Eq. 30) plotted as a function of the volumetric water concentration (ρ_A), with 50% sucrose and 10% salt solution (w/w, 27°C) and binary coefficients of sodium chloride-water (25°C) determined by Stokes (1950) and Vitagliano and Lyons (1956). Also the diffusion coefficients determined for apples immersed in 50% sucrose solutions (MONNERAT et al., 2006) as well as binary coefficients of sucrose-water (25°C) determined by Henrion (1964) are showed at Figure 4.

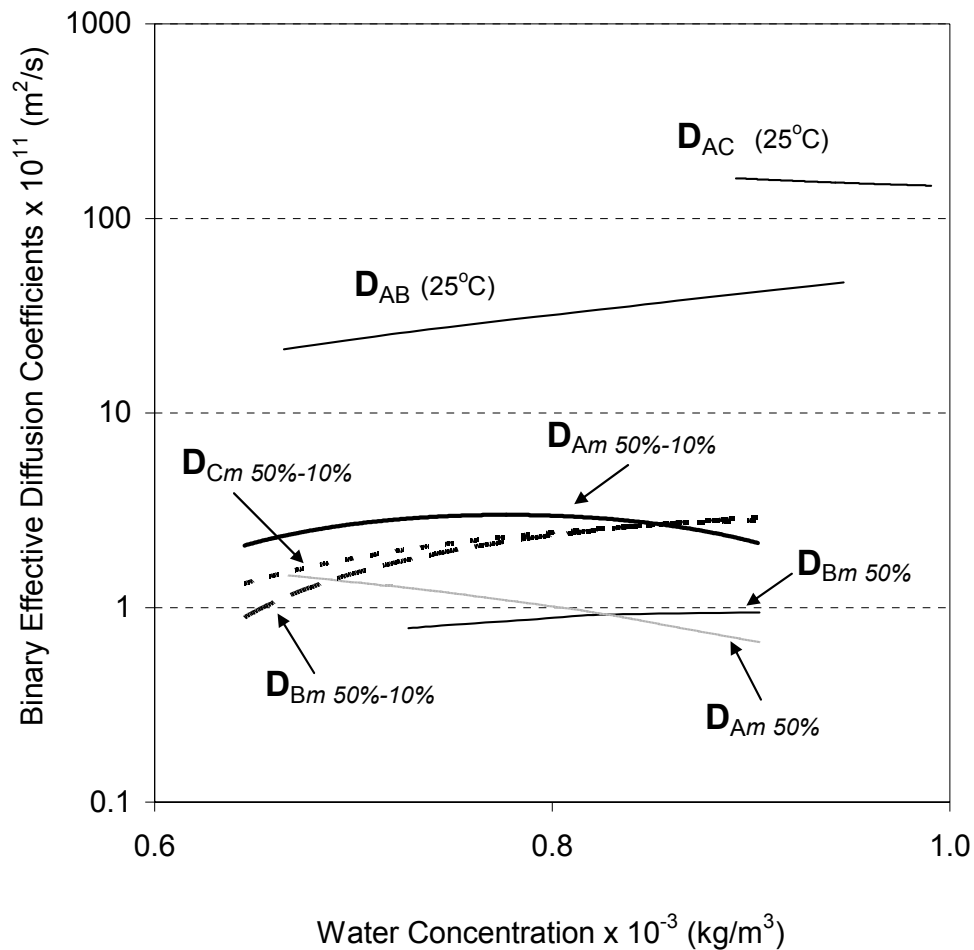


Figure 4: Effective diffusion coefficients for water, sucrose and salt as a function of the water concentration (ternary osmotic solution at 50% sucrose and 10% salt; and binary osmotic solution at 50% sucrose w/w, 27°C). D_{AB} represents the binary diffusion coefficient for pure sucrose-water solution (Henrion, 1964) and D_{AC} the binary diffusion coefficient for pure NaCl-water solution (Stokes, 1950; Vitagliano and Lyons, 1956).

As can be verified, the response of these coefficients to concentration is diverse. The binary sodium chloride-water diffusion coefficient is higher than the ternary sodium chloride-sucrose-water one (STOKES, 1950; VITAGLIANO; LYONS, 1956). But the results for both sucrose and salt coefficients (D_{Bm} and D_{Cm}) in the ternary system were very close, increasing significantly from the surface (lower water concentration) to the inside of the material (higher water concentration). Despite the difference in magnitude, this behavior is similar to the pure binary diffusion coefficients found for sucrose-water solutions (D_{AB} , 25°C), i.e., higher diffusion coefficients corresponded to higher water concentrations or deeper layers, further from the apple solution interface (Figure 4). The sodium chloride diffusivity is approximately constant for concentrations up to 0.3 g salt/cm³ or 0.9 g water/cm³ which correspond to its maximum solubility at 25°C. On the other hand, an unusual and smoother behavior is observed for water coefficient. The smallest values were found at low (surface) and high (inner) water concentrations. A maximum value occurred at average water concentration (intermediate positions). Considering the order of magnitude, the diffusion coefficients found for each component in the ternary solution studied system are similar to the ones presented in the literature for osmotic dehydration of fruits in binary or ternary systems (RAMALLO; SCHVEZOV; MASCHERONI, 2004; SARAVACOS; MAROULIS, 2001). It is also possible to verify that the coefficients determined for ternary system are higher than those determined for binary system studied and also that both solute coefficients (water and sucrose) have similar values in these systems. Considering that the pure binary salt coefficient (D_{AC} , 25°C) is higher than the sucrose one (D_{AB} , 25°C), thus the mobility of salt in the ternary system was reduced in higher extent. Therefore, the higher water loss of OD ternary solution is not only due to higher solutes concentration or molarities, but also to higher mobility of the components in the tissue. But the resistance of the tissue is still significant though the diffusivities in the ternary system are lower than the pure sucrose-water and salt-water binary coefficients found in literature (HENRION, 1964; STOKES, 1950; VITAGLIANO and LYONS, 1956).

The behavior of diffusivity coefficients could be discussed considering the microscopy images of cells that can reproduce some of the modifications occurring due the osmotic dehydration process.

The vegetable cell has a cellulosic wall which is its outsider boundary responsible by the cell format but very permeable to water and small solutes. All its internal content is called protoplast and it is involved by a semi-permeable membrane, which is called plasmalemma for vegetable cells. This membrane limits the inside and outside flux of molecules through itself, because it presents a high compact structure and a very strong interaction between its molecules (NOBEL, 1991). In the mature cells of apple tissue, there is a large aqueous central space, called vacuole, limited by a membrane called tonoplast. It can represent up to 90% of a ripe cell total volume. Its aqueous solution contains mainly inorganic ions and organic acids, but in some species considerable amount of sugars and amino acids can be found (AGUILERA; STANLEY, 1999).

Under normal circumstances, the internal pressure of the cell pushes the plasmalemma firmly against the cell wall, which is rigid enough to support fairly high hydrostatic pressures differences (SAJNIN; GERSCHENSON; ROJAS, 1999). This internal pressure is called turgor, a hydrostatic pressure that can be experimentally identified testing a specific tissue sample in different osmotic solutions, from the less to the higher concentrated. At some point of the increasing concentration of the osmotic solution, the cell loss enough liquid and its hydrostatic pressure drops sufficient to lead to the formation of a space between the protoplast and the cell wall. This effect is called plasmolysis (JACKMAN; MARANGONI; STANLEY, 1992; LIN; PITT, 1986).

During osmotic dehydration, the vegetable cell will often suffer different degrees of internal changes, depending mainly on concentration and type of solutes present in the solution. Alvarez et al. (1995) observed the plasmalemma and tonoplast rupture and a cytoplasm disorder because of the sucrose impregnation of strawberry tissue, although the cellular wall kept intact. Similar studies with kiwi rarely detected destruction of the cellular wall but an intense plasmolysis and distortion of plasmalemma and middle lamella often happened

(LEWICKI; PORZECKA-PAWLAK, 2005). Le Maguer (1997) suggested that the expansion of the intercellular spaces occurs only after a complete plasmolysis. Otherwise, Albors et al. (1998) showed that at a short period of time of exposition to the dehydrated solution, the apple cells close to the surface were deformed although others located in the inner keep completely unchanged for a long time, showing that the mechanisms can be different depending on the region of the fruit. The same approach of cellular modifications related to the region of the tissue was adopted by Mayor, Pissarra and Sereno (2008) that observed shrinkage of cells, plasmolysis and folding of the pumpkin cell walls after treatment with 45% (w/w) sucrose solution at 25°C. These authors used empirical functions to relate the cellular parameters to the dehydration parameters (water loss, weight reduction and normalized moisture content), comparing the external and internal zones of samples after different times of process. The observed changes are not homogeneously distributed in the material, and are dependent on the localization of the cells in the samples and on the process time, which is related to the concentration profiles formed within the tissue like the ones showed above for apples.

For light microscopy experiments, usually a dye is added to the osmotic solution. The neutral red, a vital dye, can penetrate the vacuole, where its ionic form remains trapped in, providing intense color without injuring the tissue like others available microscopy techniques. The neutral red can impregnate other structural elements of the cytosol that help to define the limits of the protoplasts. The evidence of the dehydration phenomena is the plasmolysis occurrence, when the protoplast shrinks away from the cell wall, and the stained vacuoles also suffer retraction. In general, the strength of the cellular structures, as well as the frequency of plasmolysis has been observed in each record.

Some microscopy analysis was conducted to represent the tissue in direct contact with the osmotic solution (surface), depending on the time of exposure. The concentrations (% w/w) were similar to those used to study the evolution of the profiles: binary solutions of water (50%) plus sucrose (50%) and ternary solutions of water (40%) plus sucrose (50%) plus NaCl (10%).

For apple tissue submitted to osmotic dehydration in solutions containing only sucrose, it was noted that the plasmolysis occurs in concentrations ranging from 20 to 30% sugar. Figure 5 shows the tissue exposed to a 20% sucrose solution during 1 hour and plasmolysis was not detected. Otherwise a small contraction of the vacuole can be observed in Figure 6, when the apple sample was immersed in a solution of 30% of sucrose during the same time (1 hour). This is related to the content of the apple protoplast, which contains considerable quantity of sugar. The basic composition of the apple, on a dry basis, is 76% sugar, 8% protein and amino acids and 16% of cellulosic materials (USDA, 2003). Therefore, the apple vacuolar solution is also concentrated and the plasmolysis is really evident only with 50% sucrose solution. Figures 7, 8 and 9 represent the surface of the vegetable tissue in a solution containing 50% sucrose after 2, 4 and 8 hours of exposure, respectively. All the observations of tissues exposed to 50% sucrose from 2 to 8 hours of exposition showed many stained vacuoles and they were very well defined.

To assess the effects of ternary solutions, apple samples were exposed to water solution with 50% sucrose and 10% NaCl, varying the time of exposition. To simulate the surface effect, Figures 10 and 11 represent the tissue in this solution after 2 hours and 4 hours, respectively. In this set of records it appears that the cells of the layers nearer the surface were more significantly damaged. For this high concentration, there was a considerable retention of air within the tissue, where the dark spots are signs of air trapped (Figure 12), in comparison to 50% sucrose solution (Figures 7 to 9). It was also observed significant damage, when cells do not present any distinction of color between the vacuole and the rest of their structure (Figure 13). The higher diffusivity of water and solutes in this ternary solution, in comparison to 50% sucrose solution (Figures 7 to 9), could be related to a partial damage of the tissue and an increase of free spaces into the cells available to solute diffusion.

Another set of tests were conducted simulating the levels of salt and sugar found within the cell tissue. The relationship between the concentration of salt and sucrose was taken up from the concentration profiles experimentally determined.

Comparison of the tissue exposed to a solution with 20% sucrose and 2% salt (Figure 14) and to a solution 20% sucrose solution plus 4% salt (Figure 15) shows an increase of the plasmolysis space. Figure 16 shows an apple sample immersed in solutions with 18% sucrose plus 6% NaCl. The appearance of the vacuoles in tissues exposed to binary sucrose solutions (Figures 5 to 9) is slightly different than those exposed to ternary solutions of sucrose and salt (figures 14 to 16). In contrast with sucrose solutions where incipient plasmolysis occurs in concentrations between 20% and 30% (MONNERAT et al., 2006), Figures 17, 18 and 19 shows that for pure salt solutions, this process initiates in concentrations close to 3% of NaCl.

Figure 20 shows the tissue in fresh condition, where the cells are intact because they were not submitted to osmotic solutions (control).



Fig. 5 – Apple tissue stained with neutral-red prior to immersion in 20% w/w sucrose solution for 4h (plasmolysis not observed).

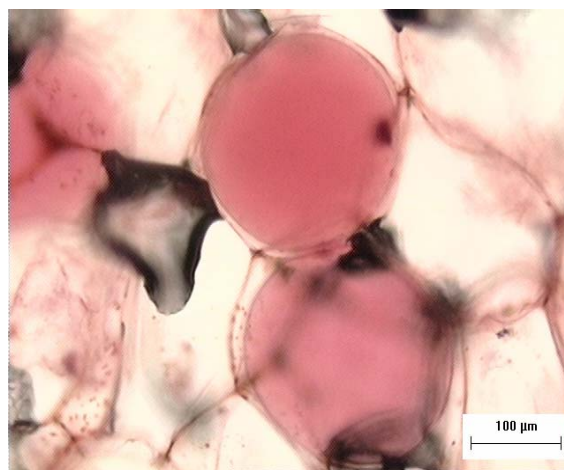


Fig. 6 – Plasmolysed apple cells stained with neutral-red prior to immersion in 30% w/w sucrose solution for 2h.

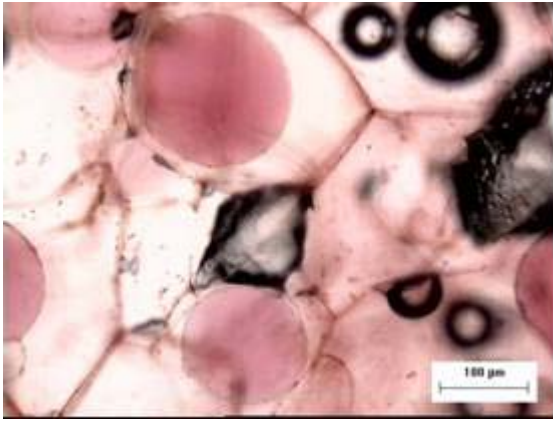


Fig. 7 - Apple tissue stained with neutral-red and then immersed in 50% w/w sucrose solution for 2h.

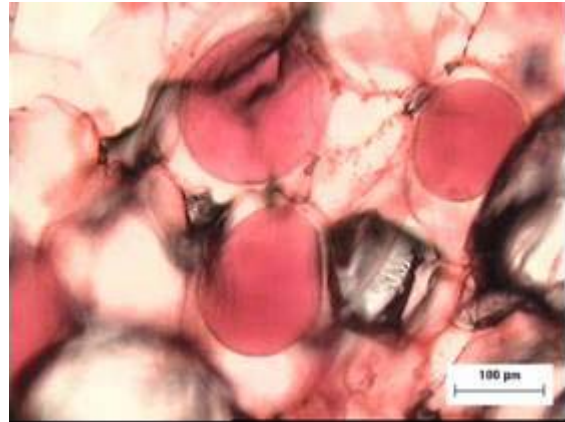


Fig. 8 - Apple tissue stained with neutral-red and then immersed in 50% w/w sucrose solution for 4h.

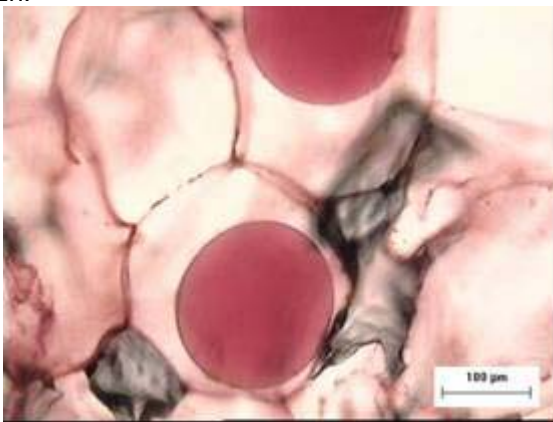


Fig. 9 - Apple cells stained with neutral-red and then immersed in 50% sucrose solution for 8h.

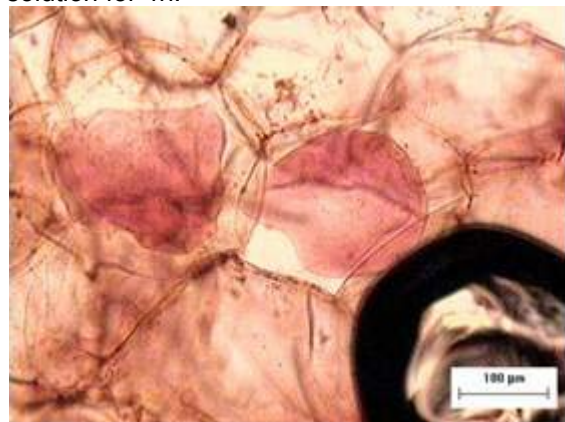


Fig. 10 - Dehydrated apple cells after immersion in 50% sucrose plus 10% NaCl solution for 2h (prior stained with neutral-red).

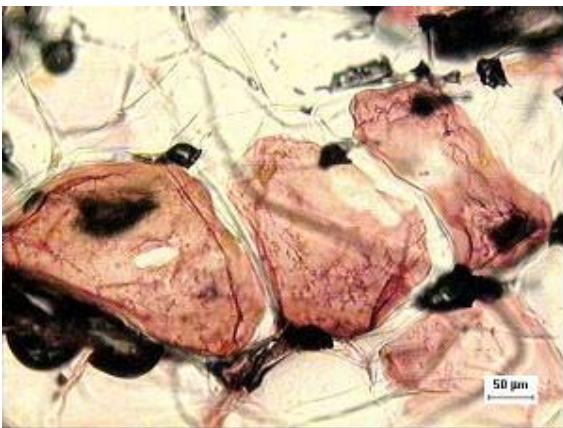


Fig.11 - Dehydrated apple cells after immersion in 50% sucrose plus 10% NaCl solution for 5h (prior stained with neutral-red).



Fig. 12 - Air retention in apple tissue stained with neutral-red prior to immersion in 50% sucrose plus 10% NaCl solution.

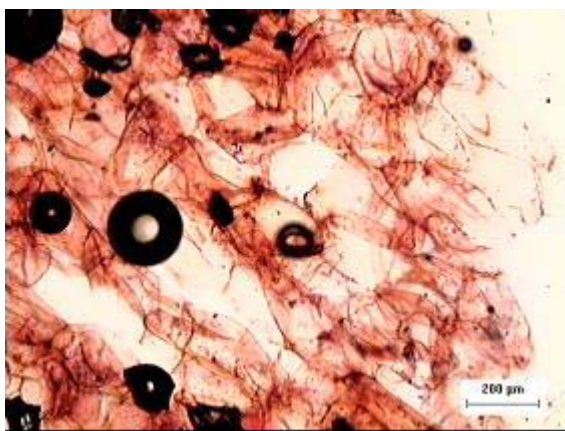


Fig. 13 – Generalized damage in apple tissue stained with neutral-red and immersed in 50% sucrose plus 10% NaCl (no intact vacuoles).

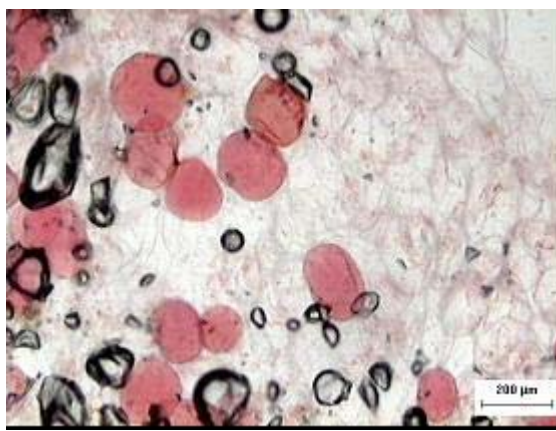


Fig. 14 – Apple tissue stained with neutral-red prior to immersion in 20% sucrose plus 2% NaCl for 5h.

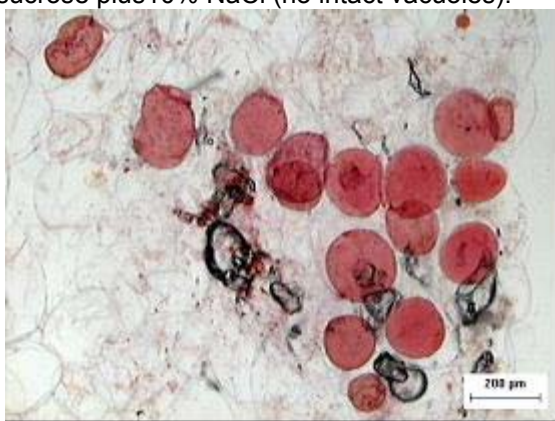


Fig. 15 – Apple tissue stained with neutral-red prior to immersion in 20% sucrose plus 4% NaCl for 4h.

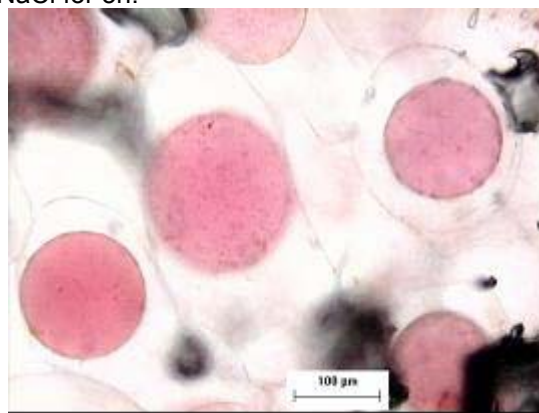


Fig. 16 – Apple cells stained with neutral-red prior to immersion in 18% sucrose plus 6% NaCl for 4h.

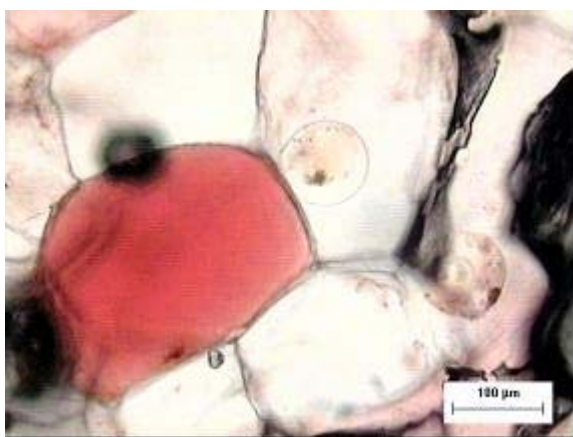


Fig. 17 – Selected apple cell stained with neutral-red prior to immersion in 2% w/w NaCl solution for 1h (plasmolysis not observed).

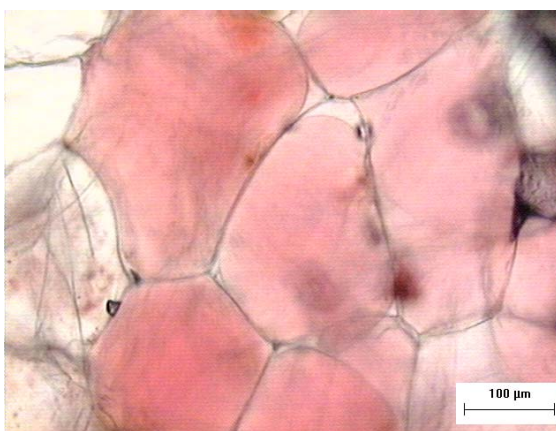


Fig. 18 – Apple tissue stained with neutral-red prior to immersion in 3% w/w NaCl solution for 1h.

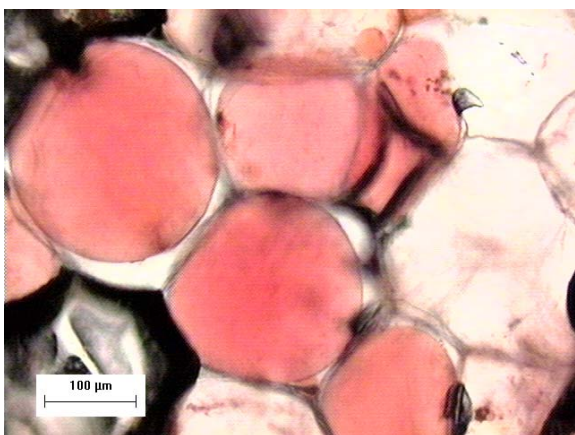


Fig. 19 – Apple tissue stained with neutral-red prior to immersion in 4% w/w NaCl solution for 1h.



Fig. 20 – Apple tissue stained with neutral-red prior to immersion in apple juice (control sample).

4.6 Conclusions

The modification of the apple cell structure occurred in different extension for each experiment (type of solution and time of exposition), since it is controlled by a conjunction of dynamic factors related to the condition of the tissue and of the liquid medium concentrations.

The experimental methodology proposed allowed the determination of concentration profiles of three components (water, sucrose and sodium chloride) along the distance of apples exposed to water solution of sucrose / NaCl. The profile of the salt penetration was slightly greater than that of sucrose. The smaller size of the sodium chloride compared to the sucrose molecule, facilitates its dissemination inside the solid, through the intercellular spaces and cell walls, allowing its detection in more internal layers of the sample. At the same time, the introduction of this salt causes further reduction of moisture content of the fruit. This additional solute contributes to increase the overall concentration of osmotic solution but its higher mobility seems to be the real factor that caused injuries in the tissue.

In the adjacent layers, the concentration of solutes from the osmotic solution was much smaller. They contributed to the conclusion that the time was not so significant as the concentration to the integrity of the structure of the apple tissue subjected to osmotic solutions studied.

The values of the sucrose and water effective diffusion coefficients for apple tissue treated in ternary solution of sucrose, water and salt have the same order of magnitude than those determined for binary solutions of sucrose and water. This comparison shows the small influence of the salt in the diffusion that reflected in the behavior of such coefficients.

The light microscopic technique employed was appropriate to evaluate differences in the apple tissue exposed to different osmotic solutions. In contrast with sucrose solutions where incipient plasmolysis occurs in concentrations between 20% and 30%, for pure salt solutions this process initiates in concentrations close to 3% of NaCl. The tissues exposed to the most concentrated solution used (50% sucrose plus 10% sodium chloride, w/w) had a dehydrated aspect and their vacuoles do not remain rounded as the ones exposed to the others less concentrated solutions. All microscopy observations showed a remarkable increasing of the plasmolysis space with the increasing of the osmotic solution concentration but this effect was not detected to the different exposure times studied.

4.7 Acknowledgements

The authors thank the Microscopy and Microanalysis Laboratory of the Microscopy Center Prof. Dr. Celso Abbade Mourão and the Food Analysis Laboratory at IBILCE – UNESP, Profa. Dra. Mieko Kimura (IBILCE/UNESP) and Prof. Dr. Mauricio Boscolo (IBILCE/UNESP).

4.8 Notations

a	constant	$(\text{m}^4/(\text{kg}^2 \times \text{s}))$
b	constant	$(\text{m}^5/(\text{kg} \times \text{s}))$
c	constant	(m^2/s)
C	volumetric concentration of water	(dimensionless)
G	volumetric concentration of sucrose	(dimensionless)
U	volumetric concentration of salt	(dimensionless)

D_{km}	effective diffusion coefficients of species k diffusing through the tissue medium ($k=A,B,C$)	(m^2/s)
$\vec{J}_k$	mass flux of species k relative to the mass average velocity $\vec{v}$	(kg/m^2s)
$\vec{J}_k^S$	mass flux of species k relative to the reference velocity of solutes S, ($k=A,B,C$)	(kg/m^2s)
L_o	initial length of the material	(m)
P	pressure	(kg/ms^2)
s^*	local shrinking coefficient	(dimensionless)
T	temperature	(K)
t	time	(s)
$\vec{v}$	mass average velocity	(m/s)
$\vec{v}_k$	velocity of species k ($k=A, B, C$ and S)	(m/s)
z	material co-ordinate (Lagrangian)	(dimensionless)

Greek letters

ρ	volumetric concentration of tissue medium	(kg/m^3)
ρ_k	volumetric concentration of species k ($k=A, B, C$)	(kg/m^3)
ω_k	mass fraction of species k ($k=A, B, C$)	(dimensionless)
ζ	spatial co-ordinate (Eulerian)	(m)

Subscripts and Superscripts

A	water
B	sucrose
C	salt
S	insoluble solids and soluble solids not capable of leaving the system
k	species A, B, C and S
o	initial time
eq	equilibrium

Capítulo 5

Determinação da Difusividade de Água em Função do Encolhimento e da Concentração para Maças Frescas e Pré-Tratadas Osmoticamente, Submetidas à Secagem Convectiva.

(a ser enviado para publicação em revista internacional).

Determinação da Difusividade de Água em Função do Encolhimento e da Concentração para Maças Frescas e Pré-Tratadas Osmoticamente, Submetidas à Secagem Convectiva.

Sandra M. Monnerat^a, Thais R. M. Pizzi^b, Maria A. Mauro^{c*}, Florencia C. Menegalli^d.

^{a,d} State University of Campinas (UNICAMP), School of Food Engineering (FEA), Department of Food Engineering (DEA), Caixa Postal 6121, CEP 13081-970, Campinas, Brazil.

^{b,c*} São Paulo State University (UNESP), Institute of Biosciences, Language, and Physical Sciences (IBILCE), Department of Food Engineering and Technology, CEP 15054-000, São José do Rio Preto, Brazil.

5.1 Resumo

O presente trabalho apresenta uma metodologia que permite avaliar a influência da impregnação de soluto na difusividade de água durante a secagem de tecido vegetal previamente desidratado osmoticamente. O modelo considera a concentração inicial não-homogênea, o encolhimento e coeficientes de difusão dependentes da concentração local. Foram empregadas coordenadas-materiais relacionadas com a velocidade do material não-aquoso. O método foi aplicado em perfis de umidade, determinados para maçãs frescas e desidratadas osmoticamente (em solução de açúcar comercial 50%, m/m), secas em secador convectivo (60°C). Os coeficientes de difusão efetivos, determinados pelo ajuste do modelo aos dados experimentais, foram representados por equações com três parâmetros. Um bom ajuste entre os resultados experimentais e os calculados foi obtido. A difusividade foi fortemente dependente da concentração de água. O tecido fresco apresentou coeficientes superiores aos do tecido pré-tratado osmoticamente, além de funcionalidades distintas para diferentes tempos de secagem (inferior e superior a 6 horas). O tecido tratado apresentou um comportamento mais estável da difusividade da água no material e foi descrito por uma única função. Este fato está relacionado com as mudanças estruturais

ocorridas durante a secagem, mais severas para o tecido fresco em relação ao tecido tratado.

Palavras-chave: Desidratação Osmótica, Secagem convectiva, Coeficiente de Difusão Efetivo, Maçã, Sacarose.

5.2 Abstract

The present work presents an approach that permits to evaluate the influence of solute impregnation into plant tissue previously osmotically dehydrated on moisture diffusivity during air-drying. The model takes into account non-homogenous initial concentration, shrinkage and moisture diffusion coefficients dependent on local concentration. Material co-ordinates related to velocity of the non-aqueous material are used. The method was applied to water profiles determined to fresh and osmotically dehydrated apples (in sucrose solutions 50%, w/w) dried in a convective drier (60°C). Effective diffusion coefficients, determined by fitting the model to the experimental data, were represented by three-parameter equations. A good agreement between predicted and experimental drying was obtained. The diffusivity was strongly dependent on the water concentration. The fresh tissue presented higher coefficients than the ones in pre osmo-dehydrated tissues and two different functionalities (drying time below or above 6 hours). The treated tissue presented a more stable water diffusivity behavior and it was described by just one function. This fact was related to the structural changes of the tissue during drying, more significant for the fresh tissue than to the treated tissue.

Keywords: osmotic dehydration, convective drying, effective diffusion coefficient, apple, sucrose

5.3 Introdução

A secagem convencional é uma das operações mais freqüentemente empregada para a conservação de alimentos, por reduzir substancialmente a atividade de água do material, garantindo maior estabilidade do ponto de vista microbiológico e físico-químico. Entretanto, ocorrem alterações das propriedades iniciais da matéria-prima, sendo a redução de volume ou encolhimento, a mais evidente de todas. Consequentemente, os produtos finais são caracterizados por uma baixa porosidade e alto valor de densidade aparente (AGUILERA; CHIRALT; FITO, 2003; HOFSETZ et al., 2007; MAYOR; SERENO, 2004). Outras propriedades sofrem mudanças significativas, como a cor, o sabor e os nutrientes originais do produto (CUNHA; DE LA CRUZ; MENEGALLI, 2006).

A desidratação osmótica é um dos tratamentos prévios propostos para melhorar a qualidade de alimentos submetidos a operações de secagem subseqüentes (KOWALSKA; LENART, 2001). Com a finalidade de estudar a transferência de massa em processos combinados de desidratação, vários autores, assim como os citados a seguir, utilizaram a maçã como modelo de tecido vegetal. Moreira e Sereno (2003) estudaram o comportamento do coeficiente de transferência de massa e o encolhimento durante a desidratação osmótica em diferentes condições de processamento. Lewicki e Lukaszuk (2000) constataram que impregnação de açúcar através de tratamento osmótico prévio modificava as propriedades mecânicas e a textura do tecido vegetal após a secagem convencional, resultando em um menor encolhimento e a obtenção de uma estrutura mais elástica. González-Fésler et al. (2008) estudaram o efeito do branqueamento, seguido de impregnação de cálcio, sobre a cinética de secagem de maçãs e sobre o coeficiente de difusão efetivo. Esses autores constataram que as amostras submetidas a tratamento térmico prévio apresentaram diferença significativa de valores de coeficientes de difusão efetivos para as amostras tratadas ($D_{ef} = 0,3332 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) e não-tratadas ($D_{ef} = 0,522 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$), fato justificado com o auxílio de técnicas de microscopia, pela observação das modificações da parede celular para cada caso estudado.

Apesar da desidratação osmótica e secagem de alimentos terem sido alvo de vários estudos científicos, a realização de projetos de equipamentos e avanço tecnológico na utilização destes processos combinados ainda depende de uma maior disponibilidade de dados sobre propriedades termodinâmicas (LE MAGUER, 1997; SARAVALOS; KOSTAROPOULOS, 1996). Considerando a difusividade de frutos pré-tratados osmoticamente, diversos trabalhos realizados com maçãs (PANAGIOTOU et al., 2004; SIMAL et al., 1997) apresentaram uma redução desta propriedade em comparação com frutos frescos. O comportamento desses coeficientes de difusão não é bem esclarecido e depende tanto dos dados experimentais (médios ou locais) quanto da metodologia de cálculo. Além disso, a modelagem da secagem deve considerar as condições iniciais do produto pré-tratado, uma vez que as mesmas não são homogêneas como no fruto fresco, devido aos gradientes de concentração desenvolvidos durante a desidratação osmótica. Isso tem sido contornado com tratamentos osmóticos por tempos prolongados, ou então através de armazenamento da amostra antes da secagem, com o intuito de minimizar as diferenças apresentadas pelo tecido vegetal.

Boudhrioua, Bonazzi e Daudin (2003) aplicaram uma metodologia de determinação da difusividade de água a partir de perfis de concentração para diversos tempos, utilizando gelatina e misturas de amido e gelatina, em uma célula de difusão. O método permite a determinação dos perfis de umidade para diversos tempos e condições de concentração e temperatura e posteriormente o cálculo da difusividade em função da concentração, independentemente da geometria do material.

Neste trabalho, realizado com maçãs variedade *Fuji*, o modelo matemático proposto, considera o perfil de concentração de água gerado no tecido em decorrência do pré-tratamento osmótico como condição inicial da secagem. Os perfis de concentração de água também foram determinados experimentalmente ao longo da secagem para frutos frescos e pré-tratados osmoticamente. Estes dados foram utilizados para realizar o estudo comparativo da difusividade da umidade para as duas situações e poderão ser utilizados para revelar informações

adicionais a respeito do comportamento de tecidos vegetais que não são detectadas quando são conhecidas apenas as concentrações médias.

5.4 Materiais e métodos

5.4.1 Desidratação osmótica

Maçãs (*Malus domestica*), variedade *Fuji*, produzidas no sul do Brasil, foram adquiridas no mercado local e estocadas a 5°C, até no máximo 3 meses. Os frutos foram cortados ao meio, no sentido transversal ao pedúnculo. A transferência de massa ocorreu na direção perpendicular à superfície exposta, já que a casca impede a passagem de solução e solutos. As metades foram imersas em soluções de açúcar a 50% (p/p) por 4 horas (agitação vigorosa, 27°C).

5.4.2 Secagem

O corpo das amostras (meias-maças) foi recoberto com filme plástico de polietileno sobreposto por uma bexiga fixa nas extremidades com fita adesiva. O polietileno é impermeável à umidade, portanto este material evitou a saída de vapor de água pela região com casca, limitando a transferência de massa da meia-maça à superfície exposta.

O secador de bandejas utilizado foi operado com ar aquecido à 60°C, fluxo paralelo à superfície exposta do produto e velocidade constante (2 m/s). O equipamento possui compartimento com sílica gel, que permitiu a manutenção da umidade relativa em torno de 8%. As amostras, frescas ou previamente tratadas, foram dispostas na bandeja suporte, com a superfície de transferência voltada para cima. O perfil de umidade foi determinado para experimentos com 3, 6, 10 e 24 horas de duração. As amostras secas foram cortadas em fatias de aproximadamente 2,5mm de espessura. Cada fatia foi vazada por um cilindro cortante de aço inox, de diâmetro conhecido, obtendo-se 06 (seis) peças circulares, com as quais foram realizadas as análises de sólidos totais. Devido à

irregularidade do corte da primeira fatia, sua espessura média foi calculada com base na massa, no diâmetro de cada peça circular e na densidade do tecido. A densidade foi determinada experimentalmente utilizando-se as rebarbas do corte das peças circulares, desprezando-se a casca e a região das sementes. As espessuras das demais fatias foram calculadas através da medida da peça inicial, descontado o valor da primeira e dividida pelo número total de fatias.

5.4.3 Determinação de densidade

A densidade aparente foi determinada por deslocamento de volume, com tolueno como fluido de preenchimento, em picnômetros de 50 ml com termômetro.

5.4.4 Determinação de sólidos totais

Os discos foram dispostos de duas em duas unidades em frascos pesa-filtros com tampa esmerilhada. As pesagens foram realizadas em balança analítica digital com resolução de 10^{-4} g. Para esta determinação utilizou-se o método gravimétrico, no qual as amostras foram secas em estufa a vácuo, a 60°C , até peso constante.

5.5 Modelagem matemática

Com o objetivo de determinar equações de transferência de massa, o modelo considera que o processo é isotérmico e que a transferência de massa ocorre essencialmente através de fluxo difusivo. O tecido vegetal foi tratado como um sistema binário constituído por água e material não-aquoso. O modelo matemático desenvolvido por Mauro e Menegalli (2003) é baseado na equação de continuidade para cada espécie k , que pode ser expressa como:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \vec{V}_k) = 0 \quad k = W, S \quad (1)$$

onde ρ_k representa a concentração volumétrica das espécies k ($W=water$, $S=solids$), e $\vec{v}_k$ as velocidades das respectivas espécies em relação a um sistema de coordenadas fixas. Se a velocidade de referência é convertida para a velocidade $\vec{v}_s$ (velocidade média de encolhimento do sistema), existirá um novo sistema de coordenadas, conhecido como coordenadas materiais (BILLOVITS; DURNING, 1989), que segue o movimento da matriz sólida. O fluxo de massa em relação à velocidade $\vec{v}_s$ pode ser expresso como:

$$\vec{j}_k^S = \rho_k (\vec{v}_k - \vec{v}_s) \quad k = W, S \quad (2)$$

onde $\vec{j}_k^S$ representa o fluxo difusivo das espécies k (W, S) para $\vec{v}_s$ e então, $\vec{j}_S^S = 0$

Substituindo a equação (2) na equação (1) e fazendo $k = W$:

$$\frac{\partial \rho_W}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_W \vec{v}_s) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_W^S \quad (3)$$

Com o objetivo de introduzir uma equação constitutiva apropriada para representar o fluxo difusivo de água, a Lei de Fick pode ser utilizada (BIRD, 1960):

$$\vec{j}_W = -\rho D_{eff} \vec{\nabla} \omega_W \quad (4)$$

onde D_{eff} é o coeficiente efetivo de água, ω_W , a fração mássica de água e ρ representa a densidade média do tecido. Essa forma da Lei de Fick é válida para uma velocidade mássica média de referência. Para relacionar o fluxo difusivo considerando as duas velocidades de referência, as equações (2) e (4) podem ser combinadas:

$$\frac{\partial \rho_W}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_W \vec{v}_s) = -\vec{\nabla} \cdot \left[-\frac{\rho D_{eff} \vec{\nabla} \omega_W}{(1 - \omega_W)} \right] \quad (5)$$

Desde que as determinações experimentais da maioria dos experimentos de secagem são em conteúdo de água ao invés de concentração volumétrica ou densidade, é mais conveniente expressar a equação (5) em relação ao conteúdo de água em base seca, definido por:

$$X = \rho_w / \rho_s \quad (6)$$

Usando a definição acima juntamente com a equação (1), escrita para as espécies sólidas ($k=S$), a equação (5) resulta na expressão de transporte de água dada por:

$$\rho_s \left[\frac{\partial X}{\partial t} + \vec{v}_s \cdot \vec{\nabla} X \right] = \vec{\nabla} \cdot (\rho_s D_{eff} \vec{\nabla} X) \quad (7)$$

Durante a secagem convectiva, a massa de sólidos secos permanece constante enquanto o volume do material diminui. A deformação do material pode ser expressa por um coeficiente de encolhimento local:

$$s^* = \rho_s^0 / \rho_s = V / V^0 \quad (8)$$

onde ρ_s^0 é a concentração volumétrica dos sólidos em um volume representativo do sistema (V^0), na condição inicial; ρ_s é a concentração volumétrica da mesma massa inicial de sólidos em um volume representativo, depois de um tempo de secagem.

Considerando-se apenas o caso unidimensional, a equação (8) poderá ser escrita para uma placa plana, representando a relação entre o comprimento na condição inicial e final. Considerando ainda o sistema de coordenadas materiais (SOBRAL; ROQUES, 1992) que segue o encolhimento do material sólido, a velocidade de encolhimento é nula ($\vec{v}_s = 0$). Portanto, para o caso unidimensional, a transformação de coordenadas espaciais (z) para coordenadas materiais (ζ), é:

$$d\zeta = dz/s^* L^0 \quad (9)$$

onde L^0 representa o comprimento inicial de cada fatia da meia-maça.

Substituindo as equações (8) e (9) na equação (7), para o caso de transporte unidimensional, temos:

$$\rho_s \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{s^* L^0} \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\rho_s D_{eff} \frac{1}{s^* L^0} \frac{\partial X}{\partial \zeta} \right) \quad (10)$$

Neste ponto é conveniente definir um adimensional de concentração:

$$C = X/X^0 \quad (11)$$

Portanto a equação (10) após substituição resulta em:

$$\frac{\mathcal{C}}{\mathcal{A}} = \frac{1}{(\rho_w^0)(L^0)^2} \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(D_{eff} \frac{(\rho_w^0)}{(s^*)^2} \frac{\partial C}{\partial \zeta} + D_{eff} \frac{\rho_s^0}{(s^*)^2} C \frac{\partial X^0}{\partial \zeta} \right) \quad (12)$$

A equação (12) poderá ser simplificada para o caso das maçãs frescas, considerando-se a concentração inicial homogênea. Apenas neste caso os valores ρ_w^0 , ρ_s^0 e X^0 serão constantes. Então:

$$\frac{\mathcal{C}}{\mathcal{A}} = \frac{1}{(L^0)^2} \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(D_{eff} \frac{1}{(s^*)^2} \frac{\partial \mathcal{C}}{\partial \zeta} \right) \quad (13)$$

Desconsiderando as resistências externas durante a secagem, hipótese compatível com a alta velocidade do ar de secagem (2 m/s), a concentração na interface será representada pela concentração de equilíbrio nas condições dos experimentos:

$$C = C^{eq}, \quad \zeta = 0 \quad (14)$$

A concentração inicial das maçãs frescas, como definido pela equação (11), fica sempre reduzida à unidade:

$$C^0(\zeta) = 1, \quad 0 < \zeta \leq 1 \quad (15)$$

A maçã foi considerada um meio semi-infinito. Portanto, numa distância suficientemente grande:

$$\partial C / \partial z \Big|_{z=\infty} = 0 \quad (16)$$

Para a obtenção de $\rho_A^0(z)$, $\rho_S^0(z)$ e $X^0(z)$ relativos à condição inicial das maçãs pré-tratadas, perfis de concentração de água foram previamente determinados por Monnerat et al. (2005). Funções continuamente diferenciáveis foram ajustadas aos perfis de concentração de água e de sólidos não aquosos para descrição de $\rho_A^0(z)$, $\rho_S^0(z)$ e $X^0(z)$.

Para determinar os valores dos coeficientes efetivos a partir das equações (12) e (13), utilizou-se o método implícito de diferenças finitas de Crank-Nicolson (AMES, 1977). O encolhimento foi explicitamente representado, no modelo, como uma função da umidade em base seca, através de uma função linear, que considera uma faixa de umidade desde valores mínimos até a umidade do tecido fresco (LOZANO; ROTSTEIN; URBICAIN, 1980). As equações (17) e (18) foram determinadas por Rodrigues (2003), com o objetivo de descrever o encolhimento resultante da secagem à 60°C, de fatias de maçã frescas ou desidratadas osmoticamente em soluções aquosas com 50% de sacarose:

Maçã frescas:

$$s^* = 0,13X + 0,16 \quad (17)$$

Maçã pré-tratada:

$$s^* = 0,27X + 0,36 \quad (18)$$

Uma vez que a condição inicial da maçã pré-tratada não era homogênea, isto é, já apresentava um perfil de concentração, foi necessário determinar o coeficiente de encolhimento durante a secagem, à partir de uma referência inicial. Essa referência foi obtida através do cálculo do coeficiente de encolhimento local nas diferentes unidades provenientes do perfil de concentração encontrado na maçã devido ao tratamento osmótico. A equação (19) representa a relação entre o volume do tecido após um tempo de secagem e o volume de referência (V^0), na condição inicial de secagem.

$$\frac{s^*(X)}{s^*(X^0)} = \frac{V}{V^0} \quad (19)$$

onde $s^*(X)$ é o coeficiente de encolhimento no tempo t e $s^*(X^0)$ é o coeficiente no instante inicial da secagem, isto é, após a desidratação osmótica.

Para diferenciar o tecido tratado do não tratado, a equação (18), para qualquer t , foi dividida pela própria equação (18) na condição inicial, até a posição em que a desidratação osmótica havia alterado o tecido, ou então pela equação (17), também na condição inicial, nas posições em que o tecido não havia sido afetado pela desidratação osmótica, mantendo sua condição original.

A variação do coeficiente de difusão de água com a concentração foi descrita de acordo com uma equação polinomial de terceiro grau:

$$D_{eff} = D_0(aX^3 + bX^2 + cX + 1) \quad (20)$$

Os coeficientes a , b e c foram calculados a partir dos perfis de concentração determinados experimentalmente, através da minimização da soma do quadrado de cada resíduo relativo (diferença entre valor observado e calculado, dividida pelo valor observado). Para encontrar o melhor ajuste, uma seqüência de incrementos foi aplicada a cada um dos quatro parâmetros, enquanto os demais foram mantidos constantes. O incremento de cada parâmetro sempre foi menor que 0,15% do valor anterior do parâmetro. O processo foi repetido continuamente até alcançar uma solução para todos os parâmetros que

resultasse em uma curva calculada que descrevesse os dados experimentais com erros relativamente baixos, onde a soma do quadrado dos resíduos atingiu um mínimo e não diferiu do erro anterior em mais que 1×10^{-7} .

5.6 Resultados e discussão

A tabela 1 apresenta a composição inicial de umidade para cada amostra utilizada na determinação dos perfis de secagem de maçãs frescas.

Tabela 1 - Umidade inicial de maçãs frescas.

Maçãs frescas, amostras do perfis de secagem.	Umidade inicial (X^0, base seca)
3 horas	5.98
6 horas	6.12
10 horas	6.02
24 horas	5.42
Média das Amostras	5.89 ± 0.32

A Figura 1 apresenta os perfis de concentração de água, experimentais e calculados, segundo a equação (13), em função da posição, para maçã fresca secada a 60°C , por 3, 6, 10 e 24 horas (velocidade do ar = 2m/s e umidade relativa = 8%). A abscissa representa, em coordenadas fixas, a distância longitudinal da maçã, a partir da superfície (0) exposta ao ar de secagem no instante inicial. Portanto, o ponto experimental da extremidade esquerda de cada perfil está localizado em uma nova posição, representando a superfície da maçã após o encolhimento.

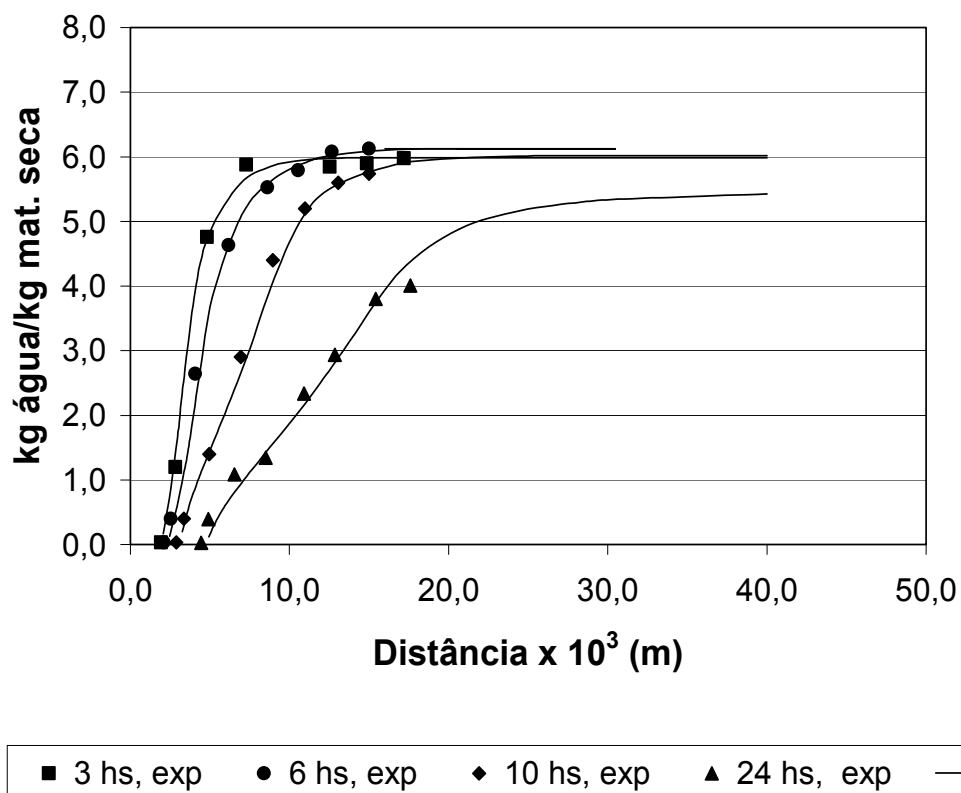


Figura 1: Perfis de concentração experimentais e calculados em maçã fresca, secada à 60°C, 2m/s, 8% UR, por 3, 6, 10 e 24 horas.

As curvas apresentadas são resultantes do ajuste do modelo matemático proposto aos dados determinados experimentalmente (pontos). A concentração de equilíbrio, na interface, foi igual a 0,0318 kg/kg matéria seca. O tecido fresco apresentou difusividade da água diferente entre experimentos de secagem de curta duração (3 e 6 horas) e os de longa duração (10 e 24 horas). Isso foi detectado pela baixa eficiência do ajuste do modelo às curvas de concentração de água obtidas para coeficientes de difusão considerando todos os dados experimentais. Foram então realizados dois ajustes interdependentes, considerando mudança na funcionalidade do coeficiente de difusão para diferentes tempos de processo. O primeiro ajuste considerou o período inicial, de até 6 horas de secagem, portanto a difusividade foi determinada utilizando os valores experimentais dos perfis de 3 e 6 horas, sendo que os erros relativos medidos em

relação a estes mesmos valores foram da ordem de 0,04%. O segundo ajuste determinou a difusividade para tempos de secagem superiores a 6 horas (10 e 24 horas), neste caso os erros relativos, da ordem de 0,8%, foram medidos em relação a todos os valores experimentais (3, 6, 10 e 24 horas). O ajuste da equação de difusão aos dados de concentração obtidos para 10 e 24 horas de secagem da maçã fresca foi menos eficiente que o ajuste aos dados de 3 e 6 horas, conforme constatado pelo erro relativo e pela análise visual das curvas apresentadas na Figura 1.

A Tabela 2 apresenta o conteúdo inicial de umidade para cada amostra utilizada na determinação dos perfis de secagem de maçãs pré-tratadas. O perfil de umidade obtido após a desidratação osmótica é dado na Tabela 3 e estão representados na Figura 2 pela curva pontilhada.

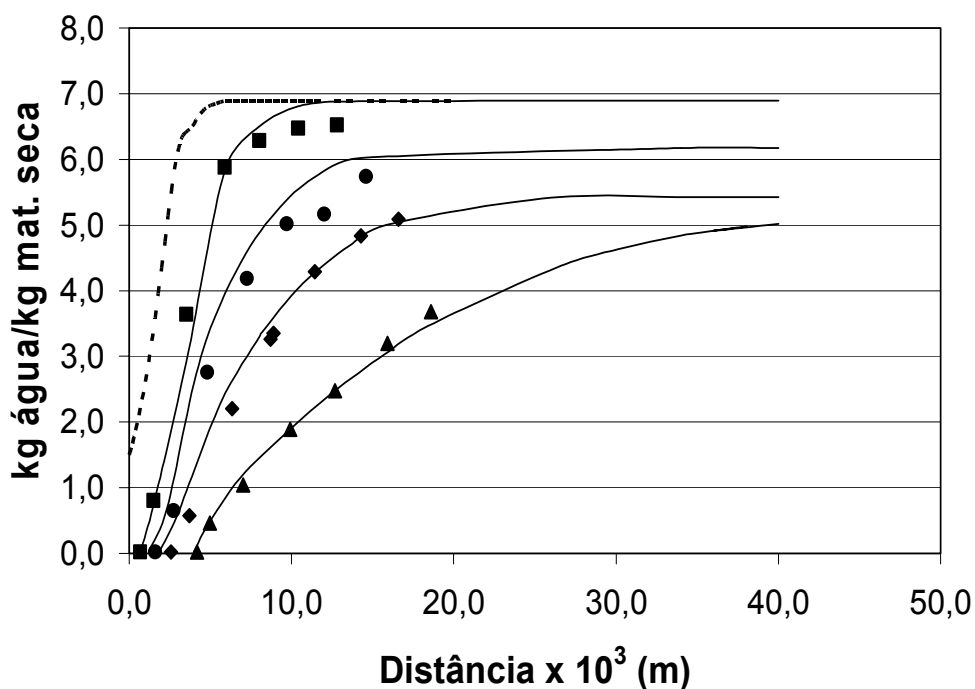
Tabela 2 - Umidade inicial de maçãs frescas posteriormente desidratadas osmoticamente em solução de açúcar 50% p/p durante 4 horas.

Maçãs desidratadas osmoticamente, amostras dos perfis	Umidade Inicial (X^o, base seca)
3 horas	5.08
6 horas	5.43
10 horas	6.17
24 horas	6.90
Média das Amostras	5.90 ± 0.81

Tabela 3 - Perfil de umidade de maçãs desidratadas osmoticamente em solução de açúcar 50%p/p durante 4 horas (MONNERAT et al., 2005).

Maçãs Desidratadas Osmoticamente (em solução de açúcar 50% p/p, 4 h)	
Distância x 10^3 (m)	Umidade (X^o, base seca)
0.00	1.49
0.45	1.93
0.49	1.98
1.64	3.66
1.70	3.76
3.05	6.17
3.26	6.34
12.00	6.89

A Figura 2 compara os perfis de concentração de água, experimentais e calculados, em função da posição, em maçãs pré-tratadas em soluções de açúcar a 50% (p/p), por 4 horas, e seca a 60°C, por 3, 6, 10 e 24 horas (velocidade do ar = 2 m/s e umidade relativa = 8%). A concentração de equilíbrio, na interface, foi igual a 0,0457 kg/kg matéria seca. A concentração inicial, X^0 , na superfície das amostras pré-tratadas, foi considerada igual a 1,2743 kg/kg matéria seca.



- - - 0 hs ■ 3 hs, exp ● 6 hs, exp ◆ 10 hs, exp ▲ 24 hs, exp — calc

Figura 2: Perfis de concentração experimentais e calculados em maçã tratada osmoticamente (50%, 4hs), secada a 60°C, 2m/s, 8% UR, por 3, 6, 10 e 24 horas.

As curvas apresentadas são resultantes do ajuste do modelo matemático proposto (equação 12) aos dados determinados experimentalmente (pontos). A difusividade da água determinada no tecido fresco apresentou a mesma

funcionalidade para todos os tempos estudados (3, 6, 10 e 24 horas). Os erros relativos foram da ordem de 0,7%.

Os parâmetros dos coeficientes de difusão (equação 20) são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Coeficientes da equação de difusividade determinados para diferentes condições de processo.

Experimentos de Secagem à 60°C	Coeficientes			
	$D_0 \times 10^{-8} \text{ (m}^2/\text{s)}$	a	b	c
Maçã Fresca, 3 e 6 horas	3,59	2.54	0.08	-1,50
Maçã Fresca, 10 e 24 horas	2,03	44.42	-66.99	27.55
Maçã Desidratada Osmoticamente	-0,34	-6,22	1,46	-8,07

A Figura 3 apresenta os coeficientes efetivos de difusão, para maçã fresca e pré-tratada, descritos em função do adimensional de umidade (equação 11), em base seca.

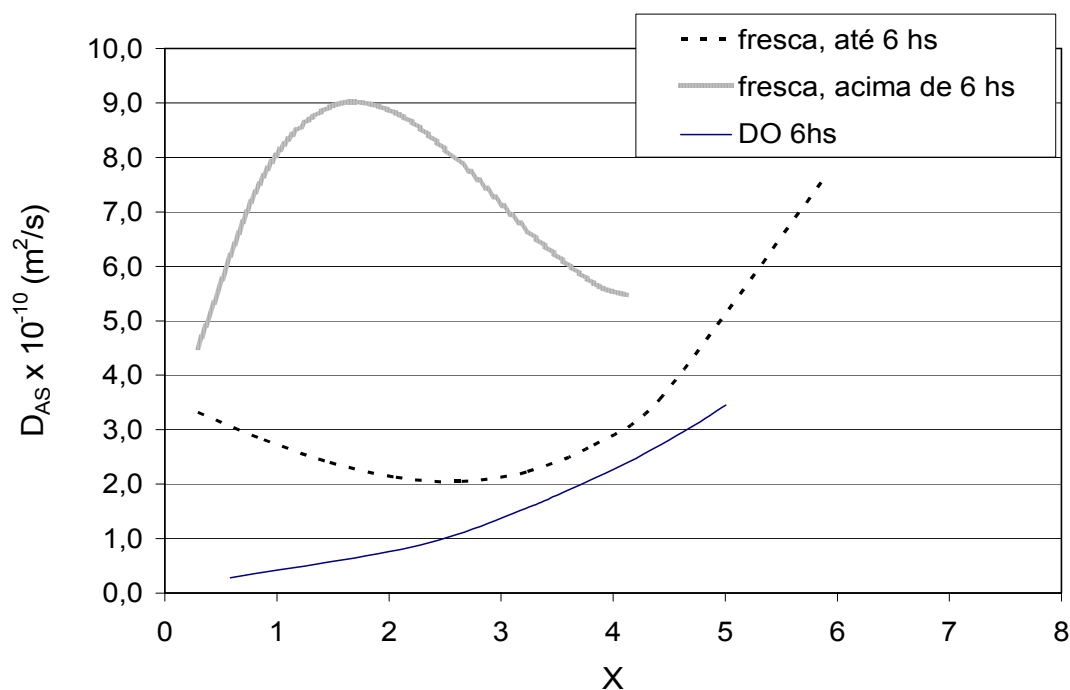


Figura 3: Coeficientes de difusão de água em função da concentração de água, em base seca, para maçã fresca e maçã tratada osmoticamente.

O tecido desidratado osmoticamente apresenta difusividades significativamente inferiores ao tecido fresco (Figura 3), como já constatado por outros autores que empregaram inclusive procedimentos e abordagens diferentes, segundo dados compilados por Saravacos e Maroulis (2001). Os métodos matemáticos mais simplificados são baseados em soluções analíticas da Lei de Fick, quando a Difusividade D é considerada constante em uma determinada faixa de umidade da amostra. Por outro lado, a resolução numérica adotada neste trabalho, permite a solução das equações de transferência de massa considerando o encolhimento e a distribuição espacial inicial de umidade, não-homogênea devido ao pré-tratamento osmótico da meia-maçã. Roca et al. (2008) apresentam em seu estudo a difusividade efetiva de água para vários tipos de alimentos, considerando ou não o encolhimento e a resistência externa para o cálculo, assim como diferentes métodos matemáticos. As curvas apresentadas para a difusividade efetiva mostraram comportamentos diferenciados não apenas devido às diferentes metodologias de cálculo e respectivas hipóteses considerando ou desconsiderando o encolhimento, mas principalmente devido aos diferentes tipos de alimentos, atribuído pelos autores às suas estruturas e propriedades higroscópicas. Neste sentido, os resultados apresentados na Figura 3, apesar de serem de um único tipo de alimento, refletem um comportamento dos coeficientes em função da umidade bastante diferenciado para o tecido vegetal fresco e pré-tratado. As maçãs pré-tratadas apresentaram valores de difusividade com tendências bem definidas em função da concentração de água, enquanto que o tecido fresco apresentou variações provavelmente associadas às características próprias do tecido fresco, mais úmido e mais poroso, que quando sujeito ao encolhimento rápido provocado pelas etapas iniciais do processo de secagem, pode apresentar poros colapsados próximo à superfície, tornando a estrutura mais heterogênea (LEWICKI; PORZECKA-PAWLAK, 2005).

A influência do pré-tratamento osmótico na estrutura de maçãs fica bastante evidenciada quando a impregnação com solução de açúcar é realizada à vácuo, conforme constatado em registros fotográficos realizados pelos autores Barat, Fito e Chiralt (2001). O tratamento osmótico reduz a umidade inicial do tecido vegetal,

tornando o meio mais homogêneo, menos poroso e mais estável para a difusão de umidade durante a secagem. Estas alterações estruturais provavelmente são responsáveis pelos coeficientes que crescem com o aumento da umidade através do tecido, sem alteração deste comportamento ao longo da curva.

Por outro lado, pelo fato do tecido fresco possui um teor de água inicial superior ao do tecido pré-tratado, este fica sujeito a alterações estruturais mais significativas durante o processo de secagem. Em outras palavras, a difusividade é diversa para uma mesma umidade encontrada em posições diferentes do fruto. Consequentemente ocorrem variações importantes na funcionalidade dos coeficientes de difusão ao longo do processo de secagem.

Para tempos mais curtos de processamento osmótico (até 6 horas), o tecido fresco apresentou difusividades menores nas proximidades da superfície (umidades mais baixas) e difusividades consideravelmente maiores em altas umidades (Fig. 3). Porém foi encontrado um mínimo para as umidades intermediárias. Supõe-se que no início do processo os poros mais superficiais da maçã tornem-se bastante desobstruídos e que algum vapor difunda nessas regiões, porém, esse mecanismo se combinaria com difusão na fase líquida, e a combinação dos dois mecanismos causaria a diminuição da difusividade em direção ao interior do fruto. Entretanto, para umidades em torno de 3 (kg/kg matéria seca), o que ocorre em posições ainda próximas à superfície (1 a 2 mm da superfície), provavelmente o mecanismo é puramente de difusão líquida, e a partir daí a difusividade cresce com o aumento da umidade, como esperado.

Para tempos mais longos (acima de 6 horas), a frente de secagem avança e o comportamento da difusividade alterou-se consideravelmente, apresentando um máximo em umidades intermediárias e valores inferiores em regiões de baixa e alta umidade (Fig. 3). A difusividade na fase gasosa parece predominar com o aumento da umidade, até em torno de 2 kg/kg de matéria seca e a partir daí a difusão decresce até um mínimo, correspondendo a umidades em torno de 4 kg/kg matéria seca e em posições bem mais avançadas no fruto (em torno de 7mm da superfície). A causa provável é que os poros mais desobstruídos, que no início da secagem se encontravam bem próximos à superfície, se estendam mais em

direção ao interior do material, o que facilita consideravelmente a difusividade na forma de vapor. A partir desse máximo provavelmente a difusividade na fase gasosa vai decrescendo, diminuindo a difusividade global, porém, apresentando sempre valores maiores que a difusividade encontrada na mesma umidade, quando o problema é resolvido para tempos mais curtos de secagem.

Pel, Landman e Kaasschieter (2002) apresentaram esta mesma configuração como sendo típica da difusividade de água em meios porosos, identificando claramente dois regimes distintos para altas e baixas umidades, durante a secagem de materiais de construção diversos (gesso e dois tipos de tijolos). Os dados experimentais obtidos foram utilizados para comprovar o bom desempenho de um modelo analítico para determinar as difusividades de água de secagem em meios porosos, caso típico de problema não-linear e que normalmente é resolvido através de métodos numéricos. Segundo estes mesmos autores, o valor mínimo de difusividade indica a transição: 1) entre o transporte de umidade que ocorre predominantemente como transporte de líquido, em altas umidades; e 2) o transporte predominantemente de vapor, em umidades baixas. Saravacos e Raozeus (1986) utilizaram dois métodos diferentes para calcular a difusividade em função da concentração e considerando o encolhimento durante a secagem de amido e misturas de amido com glicose. As difusividades apresentaram um comportamento anômalo, assim como um máximo entre 1.5-2.5 kg água/kg matéria seca. Um comportamento semelhante de difusividade de água foi observado por Marousis, Karathanos e Saravacos (1989), que estimaram valores de difusividade de água (D) através da inclinação de curvas de secagem para misturas de amidos e açúcares (PERRY; GREEN, 1984). Estes autores constataram que os açúcares reduzem significativamente o valor de D , mas principalmente que todas as curvas apresentaram um máximo em baixas umidades, atribuído às modificações estruturais ocorridas na estrutura dos amidos devido ao processo de secagem. Este tipo de comportamento em tecidos vegetais também foi encontrado por Karathanos, Kostaropoulos e Saravacos (1995), que calcularam a difusividade efetiva de água durante a secagem de maçãs frescas e pré-tratadas (soluções de açúcar à 15 e 45% p/p), como função da umidade

média, aplicando a forma integrada da solução analítica da Lei de Fick. Estes autores constataram um máximo de difusividade na região em torno de 0,2 kg de água/kg de matéria seca, atribuído ao aumento de porosidade nos estágios finais da secagem. A partir deste ponto, a diminuição da difusividade de água é atribuída ao aumento das forças atrativas entre sólidos e água. Raghavan et al. (1995), com o objetivo de determinar a difusividade efetiva em função da concentração durante a secagem convectiva de uvas, propuseram um método iterativo para resolver a solução analítica da Lei de Fick. A difusividade encontrada alcançou um máximo em torno de 1.5-2.0 kg água/kg matéria seca e decaiu até o final do processo.

A difusividade máxima de tecidos frescos é diferente para as duas situações descritas, de tempos curtos e tempos longos de secagem, sendo superior para os processos de 10 e 24 horas. A resolução numérica adotada pode não se ajustar tão bem para os tempos mais longos, uma vez que os perfis experimentais para 24 horas não alcançaram as partes da maçã inalterada com a secagem. Outro problema provável é que devido ao encolhimento máximo em tempos mais longos, a vedação utilizada pode não ter sido suficiente para garantir a hipótese de difusão unidirecional, podendo ter ocorrido secagem por outras partes.

5.7 Conclusão

As difusividades de água, calculadas considerando o encolhimento e a variação da concentração, resultaram em valores significativamente superiores para o tecido vegetal fresco em relação ao tecido pré-tratado osmoticamente. Este comportamento pode ser considerado usual e está associado às diversas alterações do tecido tratado que dificultam a transferência de massa em relação ao tecido fresco.

Para a maçã pré-tratada, o modelo apresentou melhor ajuste aos perfis experimentais e comportamento regular dos coeficientes de difusão calculados, provavelmente associados a um conteúdo de umidade inicial mais baixo e um encolhimento menor ao longo do processo de secagem. Portanto para os frutos

pré-tratados a difusividade foi expressa por uma única função para toda a faixa operacional estudada.

As amostras de maçã frescas apresentaram comportamento atípico dos coeficientes de difusão e maiores variações, provavelmente associadas ao encolhimento não-homogêneo e mais significativo do tecido vegetal. Devido a este comportamento foram determinadas difusividades com funcionalidades diferenciadas para a secagem até 6 horas e superior a 6 horas.

5.8 Nomenclatura

a	constante	(m ³ /kg)
b	constante	(m ³ /kg)
c_1	constante	(adimensional)
c_2	constante	(adimensional)
D_0	constante	(m ² /s)
D_{eff}	coeficiente efetivo de difusão de água	(m ² /s)
$\vec{j}_k$	fluxo mássico das espécies k relativo à velocidade $\vec{v}$	(kg/m ² s)
$\vec{j}_k^S$	fluxo mássico das espécies k relativo à velocidade $\vec{v}_S$	(kg/m ² s)
L^0	comprimento inicial equivalente à espessura da fatia	(m)
P	pressão	(kg/ms ²)
s^*	coeficiente de encolhimento local	(adimensional)
sb	coeficiente de encolhimento médio do meio	(adimensional)
T	temperatura	(K)
t	tempo	(s)
$\vec{v}$	velocidade mássica média	(m/s)
$\vec{v}_k$	velocidade das espécies k ($k=W$ and S)	(m/s)
z	coordenada espacial (Euleriana)	(m)

Letras Gregas

ρ	concentração volumétrica média do tecido	(kg/m ³)
ρ_k	concentração volumétrica das espécies k ($k= A, B, C$)	(kg/mL ³)
ω_k	fração mássica das espécies k ($k=A, B$ and C)	(adimensional)
ζ	coordenada material (Lagrangiana)	(adimensional)

Subescritos e Sobreescritos

W	água
S	sólidos não aquosos
k	espécies W e S
0	tempo inicial
eq	equilíbrio

Capítulo 6

Conclusões Gerais e Sugestões para Trabalhos Futuros

6.1 Conclusões Gerais

O estudo da desidratação osmótica de amostras de maçã, utilizando soluções aquosas binárias, contendo 30 e 50% p/p de sacarose (27°C), permitiu a determinação de coeficientes efetivos de difusão, para água e sacarose, em função da concentração da solução osmótica. Os valores obtidos são inferiores em uma ou mesmo duas ordens de magnitude em relação aos calculados para soluções puras e apresentam dependência atípica com a concentração. Essa comparação mostra a influência das alterações estruturais provocadas pelos tratamentos e da resistência do tecido vegetal sobre a difusividade.

O emprego de soluções aquosas ternárias, contendo 50% de sacarose e 10% p/p de cloreto de sódio (27°C), para desidratação de maçã, nas mesmas condições dos experimentos anteriores, permitiu a determinação de coeficientes efetivos de difusão, para água, sacarose e sal, em função da concentração. Os valores obtidos são inferiores em relação aos calculados para soluções binárias, mostrando novamente a influência do tecido vegetal no comportamento dos coeficientes de difusão.

O perfil de concentração de sal mostra que a penetração deste componente ao longo do tecido vegetal foi superior ao da sacarose, sendo, portanto, detectado em camadas mais profundas. A presença deste soluto causou uma redução adicional do conteúdo de umidade da amostra, em relação aos resultados obtidos para soluções binárias de água e sacarose.

Os registros fotográficos obtidos por microscopia ótica de amostras de maçã tratadas osmoticamente mostram que o tempo não é tão significativo quanto a concentração e o tipo de soluto estudado, para a manutenção da integridade da estrutura celular do tecido vegetal. Por outro lado, o processo de plasmólise das células de maçã inicia-se em concentrações da ordem de 30% (m/m) para soluções aquosas de sacarose sendo que para soluções de cloreto de sódio a contração dos vacúolos foi detectada em concentração dez vezes menor (3%, m/m). Todas as imagens registradas mostraram um considerável aumento dos espaços de plasmólise com o aumento da concentração mássica das soluções osmóticas, independentemente do tempo de exposição. Os tecidos expostos às

soluções mais concentradas (50% sacarose e 10% de cloreto de sódio, m/m) apresentaram um aspecto desidratado e não mantiveram o formato arredondado como os das células submetidas a soluções mais diluídas.

A utilização da desidratação osmótica seguida de secagem convencional com ar aquecido permitiu a determinação das difusividades de água, calculadas considerando o encolhimento e a variação da concentração. Estas difusividades apresentaram valores significativamente superiores para o tecido vegetal fresco em relação ao tecido pré-tratado osmoticamente. Este comportamento pode ser considerado usual e está associado às diversas alterações do tecido tratado que dificultam a transferência de massa em relação ao tecido fresco.

As amostras de maçã frescas apresentaram comportamento atípico dos coeficientes de difusão e maiores variações, provavelmente associadas ao encolhimento não-homogêneo e mais significativo do tecido vegetal. Devido a este comportamento foram determinadas difusividades com funcionalidades diferenciadas para a secagem até 6 horas e superior a 6 horas.

A maçã pré-tratada apresentou melhor ajuste do modelo aos perfis experimentais e comportamento regular dos coeficientes de difusão calculados, provavelmente associados a um conteúdo de umidade inicial mais baixo e um encolhimento menor ao longo do processo de secagem. Portanto para os frutos pré-tratados a difusividade foi expressa por uma única função para toda a faixa operacional estudada.

As metodologias práticas adotadas para determinação dos perfis de concentração após o tratamento osmótico e após a secagem foram adequadas para a obtenção dos dados experimentais de concentração das espécies estudadas (água, sacarose e cloreto de sódio). As imagens de microscopia ótica permitiram a análise da influência da concentração de solutos e do tempo de contato nas alterações estruturais dos tecidos de maçã submetidos ao tratamento osmótico. A modelagem matemática utilizada foi eficaz na determinação dos coeficientes de difusão efetivos, permitindo avaliar a transferência de massa no tecido de maçã em diferentes condições experimentais de desidratação osmótica e secagem convectiva com ar quente.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar estudos semelhantes aos desenvolvidos para maçã utilizando outros tipos de frutas e vegetais para verificar: 1) o comportamento do tecido vegetal através dos perfis de concentração e registros fotográficos; 2) a aplicabilidade do modelo matemático e o comportamento dos coeficientes de difusão efetivos;

- Realizar estudos de desidratação osmótica de vegetais utilizando soluções de cloreto de sódio e determinações deste componente através de fotometria de chama, assim como registros fotográficos do tecido tratado;

- Proceder a secagem subsequente à desidratação osmótica considerando a variação da temperatura e adotar modelo de transferência de massa e calor, com abordagem semelhante à dos autores Rovedo, C. O.; Suarez, C.; Viollaz, P. E. (Journal of Food Engineering, 26 p.1-12, 1995).

Referências Bibliográficas

AGUILERA, J.M.; STANLEY, D.W. **Microstructural Principles of Food Processing and Engineering**. 2 ed. Gaithersburg, Maryland: Aspen Publishers, Inc., 1999. 178p.

AGUILERA, J. M.; CHIRALT, A.; FITO, P. Food dehydration and product structure. **Trends in Food Science & Technology**, 14, p.432-437, 2003.

ALBORS, A.; SALVATORI, D.; ANDRÉS, A.; CHIRALT A.; FITO P. Influence of the osmotic solution concentration on the structural and compositional profiles in dehydration apple tissue. **11th International Drying Symposium (IDS 98) - Proceedings**. Halkidiki, Greece, vol. A, p.877 – 885. 1998.

AMES, W. F. **Numerical Methods for Partial Differential Equations**. Second edition. New York: Academic Press. 1997.

AOAC. Official Methods of Analysis. William, H. 11 ed., Washington D. C.: Association of Official Analytical Chemists, Inc., 1970.

AOAC. Official Methods of Analysis. Washington D. C.: Association of Official Analytical Chemists, Inc., 1984.

BARAT, J. M.; FITO, P.; CHIRALT, A. Modelling of simultaneous mass transfer and structural changes in fruit tissues. **Journal of food engineering**, 49, p.77-85, 2001.

BARBOSA-CANOVAS, G.V.; VEGA-MERCADO, H. **Dehydration of Foods**. New York: Chapman & Hall, 1996. 330 p.

BIDWELL, R. G. S. **Plant Physiology**. 2 ed. New York: Macmillan Publishing Co. Inc., 1979.

BILBAO, C.; ALBORS, A.; GRAS, M.; ANDRÉS, A.; FITO, P. Shrinkage during apple tissue air drying: macro and microstructural changes. In: **12th International Drying Symposium (IDS 2000) – Proceedings**. Noordwijkerhout: Elsevier Science, 2000.

BILLOVITS, G.F.; DURNING, C. J. Polymer material coordinates for mutual diffusion in polymer-penetrant systems. **Chemical Engineering Communication**, 82, p.21-44, 1989.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. Singapura: John Wiley & Sons, 1960. 780p.

BONTOVICS, P.; SEBOK, A. Studies of the potato microstructure during blanching. **Acta alimentaria**, 28, p. 269-278, 1999.

BOUDHRIOUA, N.;BONAZZI, C.; DAUDIN, J. D. Estimation of moisture diffusivity in gelatine-starch gels using time-dependence concentration-distance curves at constant temperatures **Food Chemistry**, 82, p.139-149, 2003.

CARPITA, N.; SABULARSE, D.; MONTEZIMOS, D.; DELMER, D.P. Determination of the pore size of cell walls of living plant cells. **Science**, 205, p.1144-1147, 1979.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. Second edition. London: Clarendon Press-Oxford. 1975.

CUNHA, R. L.; DE LA CRUZ, A. G.; MENEGALLI, F. C. Effects of operating conditions on the quality of mango pulp dried in a spout fluidized bed. **Drying Technology**, 24, p.423-432, 2006.

CUSSLER, E.L. **Diffusion - Mass transfer in fluid systems**. Cambridge: Cambridge University Press. 1984.

DEL VALLE, J. M.; CUADROS, T. R. M.; AGUILERA, J. M. Glass transitions and shrinkage during drying and storage of osmosed apple pieces. **Food Research International**, 31, p.191-204, 1998.

DUMOULIN E.; BIMBENET J. J., Mechanical, physical and chemical phenomena during food drying: consequences on properties of dried products. **11th International Drying Symposium (IDS 98) – Proceedings**, Halkidiki, Greece, vol. A, p.711-718, 1998.

FITO, P.; CHIRALT, A.; BETORET, N; GRAS, M.; CHÁFER, M.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J. Vacuum impregnation and osmotic dehydration in matrix engineering: application in functional fresh food development. **Journal of Food Engineering**, 49, p.175-183, 2001. 1068p.

GEJL-HANSEN, F.; FLINK, J. M. Application of microscopic techniques to the description of structure of dehydrated food systems **Journal of Food Science**, 41, p.483-489, 1976.

GONZÁLEZ-FÉSLER, M.; SALVATORI, D.; GÓMEZ, P.; ALZAMORA, S. M. Convective air drying of apples as affected by blanching and calcium impregnation, **Journal of Food Engineering**, 87, p.323-332, 2008.

HADDAD, A. Obtenção e coloração de cortes semi-finos In: SOUZA, W. (Org.) **Técnicas básicas de microscopia eletrônica aplicada às ciências biológicas**. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Microscopia. 1998. 179p.

HENRION, P. N. Diffusion in the sucrose + water system. **Transaction Faraday Society**, 60, p.72-74, 1964.

HOFSETZ, K.; LOPES, C. C.; HUBINGER, M. D.; MAYOR, L.; SERENO, A. M. Changes in the physical properties of bananas on applying HTST pulse during air-drying. **Journal of Food Engineering**, 83, p.531-540, 2007.

HOUGH, G.; CHIRIFE, J.; MARINI, C. A simple model for osmotic dehydration apples, **Lebensmittel-Wissenschaft und – Technologie**, 26, p.151-156, 1993.

JACKMAN, R. L.; MARANGONI, A. G.; STANLEY, D. W. The effects of turgor pressure on puncture and viscoelastic properties of tomato tissue. **Journal of Texture Studies**, 23, p.491-505, 1992.

KARATHANOS, V. T.; KOSTAROPOULOS, A. E.; SARAVACOS, G. D. Air Drying kinetics of osmotically dehydrated fruits. **Drying Technology**, 13, p.1503-1521, 1995.

KOWALSKA, H.; LENART, A. Mass exchange during osmotic pretreatment of vegetables. **Journal of Food Engineering**, 49, p.137-140, 2001.

KROKIDA, M. K.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Effect of drying method on physical properties of dehydrated products. In: Drying 98 - **11th International Drying Symposium. Proceedings**. Vol. A, p.809-816, 1998.

KUNTZ, I. D. JR.; KAUZMANN, C. Hydration of proteins and polypeptides. **Advances in Protein Chemistry**, 28, p.239-345, 1974.

LAPSLEY, K. G.; ESCHER, F. E.; HOEHN, E., The cellular structure of selected apple varieties. **Food Structure**, 11, p. 339–349, 1992.

LE MAGUER, M. Mass Transfer Modeling in Structured Foods. In FITO, P.; ORTEGA-RODRIGUES, E.; BARBOSA-CÁNOVAS, G.; **Food Engineering 2000** New York; Ed. Chapman & Hall, 1997. p.253-269.

LE MAGUER, M.; SHI, J.; FERNÁNDEZ, C. Mass Transfer Behavior of Plant Tissues during Osmotic Dehydration. **Food Science Technology International**, 9 (3), p.187-192, 2003.

LENART A.; CERKOWNIAK M. Kinetics of convection drying of osmodehydrated apples. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, 46, p.73-82, 1996.

LEWICKI, P. P.; LUKASZUK, A. Effect of osmotic dewatering on rheological properties of apple subjected to convective drying. **Journal of Food Engineering**, 45, p.119-126, 2000.

LEWICKI, P. P.; PORZECKA-PAWLAK, R. Effect of osmotic dewatering on apple tissue structure. **Journal of Food Engineering**, 66, p.43-50, 2005.

LIN, T.; PITT, R. E. Rheology of apple and potato tissue as affected by cell turgor pressure. **Journal of Texture Studies**, 17, p.291-313, 1986.

LOZANO, J. E.; RÖTSTEIN, E.; URBICAIN, M. J. Total porosity and open-pore porosity in the drying of fruits. **Journal of Food Science**, 45, p.1403-1407, 1980.

MARCOTTE, M.; LE MAGUER, M. Mass transfer in cellular tissues. Part II: computer simulations vs experimental data. **Journal of Food Engineering**, 17, P.177-199, 1992.

MAROUSIS, S. N.; KARATHANOS, V. T.; SARAVACOS, G. D. Effect of sugars on the water diffusivity in hydrated granular starches. **Journal of Food Science**, 54, p.1496-1500, 1989.

MAURO, M. A.; MENEGALLI, F. C. Evaluation of diffusion coefficients in osmotic concentration of bananas (*Musa Cavendish* Lambert), **International Journal of Food Science and Technology**, 30, p.199-213, 1995.

MAURO, M. A.; MENEGALLI, F. C. Evaluation of water and sucrose diffusion coefficients in potato tissue during osmotic concentration. **Journal of Food Engineering**, 57, p.367-374, 2003.

MAURO, M. A.; TAVARES, D. Q.; MENEGALLI, F. C. Behavior of plant tissue in osmotic solutions. **Journal of Food Engineering**, 56, p.1-15, 2003.

MAYOR, L.; CUNHA, R. L.; SERENO, A. M. Relation between mechanical properties and structural changes during osmotic dehydration of pumpkin. **Food Research International**, 40, p.448-460, 2007.

MAYOR, L.; PISSARRA, J.; SERENO, A. M. Microstructural changes during osmotic dehydration of parenchymatic pumpkin tissue. **Journal of Food Engineering**, 85, p.326-339, 2008.

MAYOR, L.; SERENO, A. M. Modelling shrinkage during convective drying of food material. **Journal of Food Engineering**, 61, p.373-386., 2004.

MEDINA-VIVANCO, M.; SOBRAL, P. J. A.; HUBINGER, M.D. Osmotic dehydration of tilapia fillets in limited volume of ternary solutions. **Chemical Engineering Journal**, 86, p.199-205, 2002.

MONNERAT, S. M.; PIZZI, T. R. M.; MAURO, M. A.; MENEGALLI, F. C. Spatial distribution of solutes and water in sucrose solution dehydrated apples. **Drying Technology**, 23, p.1-11, 2005.

MONNERAT, S. M.; PIZZI, T. R. M.; MAURO, M. A.; MENEGALLI, F. C. Concentration profiles and effective diffusion coefficients of sucrose and water in osmo-dehydrated apples. **Food Research International**, 39, p.739-748, 2006.

MOREIRA, R.; SERENO, A. M. Evaluation of Mass Transfer Coefficients and Volumetric Shrinkage During Osmotic Dehydration of Apple Using Sucrose

Solutions in Static and Non-Static Conditions. **Journal of Food Engineering**, 57 p.25-31, 2003.

NARA, S. On the relationship between specific volume and crystallinity of starch. **Starch, Stärke**, 31, p.73-75, 1979.

NELSON, N. A photometric adaptation of the Somogyi Method for the determination of glucose. **The Journal of Biological Chemistry**, 153, p.375-380, 1944.

NICOLETI, J. F.; SILVEIRA JR., V.; TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N. Influence of drying conditions on ascorbic acid during convective drying of whole persimmons. **Drying Technology**, 25, p.891-899, 2007.

NICOLETI, J. F.; TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N. Air drying of fresh and osmotically pre-treated pineapple slices: fixed air temperature versus fixed slice temperature drying kinetics. **Drying Technology**, 19, p.2175-2191, 2001.

NIETO, A.; SALVATORI, D.; CASTRO, M. A.; ALZAMORA, S. M. Air Drying Behaviour of Apples as Affected by Blanching and Glucose Impregnation. **Journal of Food Engineering**, 36, p. 63-79, 1998.

NOBEL, P. S. **Physicochemical and Environmental Plant Physiology**. San Diego: Academic Press. 1991.

PANAGIOTOU, N. M.; KROKIDA, M. K.; MAROULIS, Z. B.; SARAVAKOS, G.D. Moisture Diffusivity: Literature data compilation for foodstuffs. **International Journal of Food Properties**, 7, p.273-299, 2004.

PEL, L.; LANDMAN, K. A.; KAASSCHIETER, E. F. Analytical solution for the non-linear drying problem. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 45, p.3173-3180, 2002.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Chemical Engineers' Handbook**. Fifth edition. New York: McGraw-Hill. 1973.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 6 ed. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1984.

PONTING, J. D. Osmotic dehydration of fruits – recent modifications and applications, **Process Biochemistry**, 8, p.18-20, 1973.

PRINZIVALLI, C.; MAFFI, D.; TESTONI, A.; TORREGIANI, D. Histo-cytochemical and kinetic studies of persimmon (*Diospyros kaki*, Thunb.) fruit tissue during osmotic dehydration. In: **ICEF9 - International Conference Engineering and Food. Proceedings**. 2004.

QI, H.; SHARMA, S. K.; LE MAGUER, M. Modeling multicomponent mass transfer in plant material in contact with aqueous solutions of sucrose and sodium chloride during osmotic dehydration. **International Journal of Food Properties**, 2, p.39-54, 1999.

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, p.1477-1488, 1995.

RAMALLO, L. A.; SCHVEZOV, C.; MASCHERONI, R. H. Mass Transfer During Osmotic Dehydration of Pineapples. **Food Science and Technology International**, 10, p.323-332, 2004.

RAOULT-WACK, A. L.; GUILBERT, S.; LE MAGUER, M.; RIOS, G. Simultaneous water and solute transport in shrinking media: 1. Application to dewatering and impregnation soaking process analysis (osmotic dehydration). **Drying Technology**, 9, p.589-612, 1991.

ROCA, E.; GUILLARD, V.; BROYARD, B.; GUILBERT, S.; GONTARD, N. Effective moisture diffusivity modeling versus food structure and hygroscopicity. **Food Chemistry**, 106, p.1428-1437, 2008.

RODRIGUES, A. E. **Desidratação Osmótica e Secagem de Maçãs – I. Comportamento do Tecido em Soluções Osmóticas – II. Modelagem Matemática da Difusão**. Master Thesis. Department of Food Engineering and Technology, Institute of Biosciences, Language, and Physical Sciences (IBILCE), Paulista State University (UNESP), Brazil. 2003.

RODRIGUES, A. E.; MAURO, M. A. Effective diffusion coefficients behavior in osmotic dehydration of apple slices considering shrinking and local concentration dependence. **Journal of Food Process Engineering**, 31, p.207-228, 2008.

SACCHETTI, G.; GIANOTTI, A.; ROSA, M. D. Sucrose-salt combined effects on mass transfer kinetics and product acceptability. Study on apple osmotic treatments. **Journal of Food Engineering**, 49, p.163-173, 2001.

SAJNIN, C.; GERSCHENSON, L. N.; ROJAS, A. M. Turgor pressure in vegetable tissues: comparison of the performance of incipient plasmolysis technique using mannitol and polyethyleneglycol. **Food Research International**, 32, p.531-537, 1999.

SALVATORI, D.; ANDRÉS, A.; CHIRALT, A.; FITO, P. Osmotic dehydration in apple tissue I: spatial distribution of solutes and moisture content. **Journal of Food Engineering**, 42, p.125-132, 1999a.

SALVATORI, D.; ANDRÉS, A.; CHIRALT, A.; FITO, P. Osmotic dehydration progression in apple tissue. II: Generalized equations for concentration prediction. **Journal of Food Engineering**, 42, p.133-138, 1999b.

SANTCHURN, S. J.; COLLIGAN, A.; TRYSTRAM, G. Impact of solute molecular mass and molality and solution viscosity on mass transfer during immersion of meat in a complex solution. **Journal of Food Engineering**, 78, p.1188-1201, 2007.

SARAVACOS, G. D.; KOSTAROPOULOS, A.E. Engineering properties in food processing simulation. **Computers & Chemical Engineering**, 20, p.S461-S466, 1996.

SARAVACOS, G. D.; MAROULIS, Z. B. **Transport Properties of Foods**, New York: Marcel Dekker, 2001. 415p.

SARAVACOS, G.D.; RAZEIOUS, G.S. Diffusivity of moisture in air-drying of raisins. In MUJUMDAR, A. S., Drying' 86, Ed. Hemisphere Publishing Corporation, New York, v.2, 1986, p.487.

SEGUÍ, L.; FITO, P. J.; ALBORS, A.; FITO, P. Mass transfer phenomena during osmotic dehydration of apple isolated protoplasts (*Malus domestica* var. Fuji) **Journal of Food Engineering**, 77, p.179-187, 2006.

SERENO, A. M.; MOREIRA, R.; MARTINEZ, E. Mass transfer coefficients during osmotic dehydration of apple in single and combined aqueous solutions of sugar and salt. **Journal of Food Engineering**, 47, p.43-49, 2001.

SIMAL, S.; DEYÁ, E.; FRAU, M.; ROSSELÓ, C. Simple Modelling of Air Drying Curves of Fresh and Osmotically Pre-dehydrated Apple Cubes. **Journal of Food Engineering**, 33, p.139-150, 1997.

SIMAL, S.; ROSSELÓ, C. BERNA, A.; MULET, A. Drying of shrinking cylinder-shaped bodies. **Journal of Food Engineering**, 37, p.423-435, 1998.

SOBRAL, P. J. A.; ROQUES, M. A. Elementos de Teorias de Difusão de Solventes em Polímeros. **Ciência e Engenharia**, v. 1, n. 2, p.147-180, 1992.

SOMOGYI, M. A new reagent for the determination of sugars. **The Journal of Biological Chemistry**, 160, p.61-68, 1945.

SPIAZZI, E. A.; MASCHERONI, R. H. Mass Transfer for Osmotic Dehydration of Fruits and Vegetables – I. Development of the simulation model. **Journal of Food Engineering**, 34, p.387-410, 1997.

SPIESS, W. E. L.; BEHSNILIAN, D. Osmotic treatments in food processing - current state and future needs. In: Drying 98 - **11th International Drying Symposium. Proceedings**. Vol. A, p.47-56, 1998.

STOKES, R. H. The diffusion coefficients of eight uni-univalent electrolytes in aqueous solution at 25°C. *Journal of the American Chemical Society*, 72, p.2243-

2247, 1950.

TELIS, V. R. N.; MURARI, R. C. B. D. L.; YAMASHITA, F. Diffusion coefficients during osmotic dehydration of tomatoes in ternary solutions. **Journal of Food Engineering**, 61, p.253-259, 2004.

TONON, R. V.; BARONI, A. F.; HUBINGER, M. D. Osmotic dehydration of tomato in ternary solutions: influence of process variables on mass transfer kinetics and an evaluation of retention of carotenoids. **Journal of Food Engineering**, 82, p.509-517, 2007.

TOUPIN, C. J.; MARCOTTE, M.; LE MAGUER, M. Osmotically-induced mass transfer in plant storage tissues: A mathematical model. Part I. **Journal of Food Engineering**, 10, p.13–38, 1989.

U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service. **USDA National Nutrient – Database for Standard Reference**, Release 16. Nutrient Data Laboratory Home Page, <http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp>, 2003.

VITAGLIANO, V.; LYONS, P. A. Diffusion coefficients for aqueous solution of sodium chloride and barium chloride. *Journal of the American Chemical Society*, 78, p.1549-1552, 1956.

WILLIAM, H. **Official Methods of Analysis**, 11th edition. *Association of Official Analytical Chemists, Inc.*, Washington D.C., 1970.

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

YAO, Z.; LE MAGUER, M. Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration processes. Part II: Simulation and model verification. **Journal of Food Engineering**, 32, p.21-32, 1997a.

YAO, Z.; LE MAGUER, M. Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration processes. Part III: Parametric study. **Journal of Food Engineering**, 32, p.33-46, 1997b.

Apêndice 1

Desidratação Osmótica - Dados Experimentais.

Composição das Fatias Extraídas de Tarugo de Maçã Fuji Tratada Osmoticamente com Solução Aquosa de Sacarose 30% (m/m) durante 2 horas (experimento realizado em duplicata).

Dados Perfil Osmótica Sacarose 30% 2 horas (I)

Fatia	Densidade	Umidade b.u.	Açúcares Red. %p/p bu	Açúcares Tot.%p/p bu	Massa 6 Discos Secos (g)	Massa 1 Disco Úmido (g)	Espessura (mm)	Distância Média
1a.	0.9798	81.73	15.24	16.85	0.5329	0.4861	1.7137	0.8568
2a.	0.9672	83.50	14.73	15.37	0.4676	0.4723	1.6867	2.5570
3a.	0.9548	83.76	14.79	14.92	0.4695	0.4818	1.7430	4.2718
4a.	0.9523	83.85	14.65	14.04	0.4321	0.4459	1.6173	5.9520

Dados Perfil Osmótica Sacarose 30% 2 horas (II)

Fatia	Densidade	Umidade b.u.	Açúcares Red. %p/p bu	Açúcares Tot.%p/p bu	Massa 6 Discos Secos (g)	Massa 1 Disco Úmido (g)	Espessura (mm)	Distância Média
1a.	0.9843	80.45	11.48	21.82	0.3390	0.2890	1.0142	0.5071
2a.	0.9259	84.70	10.89	15.86	0.3483	0.3794	1.4153	1.7219
3a.	0.9254	85.33	11.12	14.44	0.3202	0.3637	1.3574	3.1082
4a.	0.9243	85.42	10.40	14.64	0.2670	0.3052	1.1405	4.3572

Composição das Fatias Extraídas de Tarugo de Maçã Fuji Tratada Osmoticamente com Solução Aquosa de Sacarose 30% (m/m) durante 4 horas (experimento realizado em duplicata).

Dados Perfil Osmótica Sacarose 30% 4 horas (I)

Fatia	Densidade	Umidade b.u.	Açúcares Red. %p/p bu	Açúcares Tot.%p/p bu	Massa 6 Discos Secos (g)	Massa 1 Disco Úmido (g)	Espessura (mm)	Distância Média
1a.	1.0226	78.19	15.37	20.92	0.4091	0.3126	1.0559	0.5280
2a.	0.9725	80.34	17.92	16.94	0.4611	0.3909	1.3883	1.7501
3a.	0.9287	80.46	17.46	14.85	0.5157	0.4399	1.6359	3.2622
4a.	0.9413	80.51	16.82	13.61	0.5323	0.4552	1.6701	4.9152

Dados Perfil Osmótica Sacarose 30% 4 horas (II)

Fatia	Densidade	Umidade b.u.	Açúcares Red. %p/p bu	Açúcares Tot.%p/p bu	Massa 6 Discos Secos (g)	Massa 1 Disco Úmido (g)	Espessura (mm)	Distância Média
1a.	1.0822	80.15	12.69	18.34	0.3539	0.2972	0.9484	0.4742
2a.	0.9539	83.51	13.17	15.76	0.3708	0.3747	1.3566	1.6267
3a.	0.9523	85.03	11.92	13.58	0.3527	0.3928	1.4247	3.0174
4a.	0.9518	85.28	11.43	13.14	0.3636	0.4116	1.4936	4.4765

Composição das Fatias Extraídas de Tarugo de Maçã Fuji Tratada Osmoticamente com Solução Aquosa de Sacarose 30% (m/m) durante 8 horas.

Dados Perfil Osmótica Sacarose 30% 8 horas

Fatia	Densidade	Umidade b.u.	Açúcares Red. %p/p bu	Açúcares Tot.%p/p bu	Massa 6 Discos Secos (g)	Massa 1 Disco Úmido (g)	Espessura (mm)	Distância Média
1a.	1.0297	79.42	14.21	19.88	0.5469	0.4429	1.4856	0.7428
2a.	0.9692	81.42	15.53	17.74	0.5021	0.4504	1.6050	2.2881
3a.	0.9465	82.76	14.57	15.33	0.5426	0.5246	1.9142	4.0477
4a.	0.9400	82.82	14.35	15.62	0.5367	0.5207	1.9131	5.9614

Composição das Fatias Extraídas de Tarugo de Maçã Fuji Tratada Osmoticamente com Solução Aquosa de Sacarose 50% (m/m) durante 2 horas (experimento realizado em duplicata).

Dados Perfil Osmótica Sacarose 50% 2 horas (I)

Fatia	Densidade	Umidade b.u.	Açúcares Red. %p/p bu	Açúcares Tot.%p/p bu	Massa 6 Discos Secos (g)	Massa 1 Disco Úmido (g)	Espessura (mm)	Distância Média
1a.	0.9439	68.36	18.79	27.92	0.2521	0.1328	0.7266	0.3633
2a.	0.9727	81.47	14.36	14.97	0.2346	0.2110	1.1206	1.2869
3a.	0.9349	82.12	14.25	14.25	0.2963	0.2762	1.5262	2.6103
4a.	0.9494	82.37	13.77	13.82	0.2524	0.2386	1.2982	4.0226

Dados Perfil Osmótica Sacarose 50% 2 horas (II)

Fatia	Densidade	Umidade b.u.	Açúcares Red. %p/p bu	Açúcares Tot.%p/p bu	Massa 6 Discos Secos (g)	Massa 1 Disco Úmido (g)	Espessura (mm)	Distância Média
1a.	1.0213	74.56	15.38	30.07	0.3618	0.2370	0.8016	0.4008
2a.	0.9356	83.74	12.11	16.89	0.3834	0.3930	1.4508	1.5270
3a.	0.9241	84.87	11.48	13.03	0.3113	0.3429	1.2817	2.8932
4a.	0.9200	85.19	11.44	13.07	0.3665	0.4124	1.5484	4.3082

Composição das Fatias Extraídas de Tarugo de Maçã Fuji Tratada Osmoticamente com Solução Aquosa de Sacarose 50% (m/m) durante 4 horas (experimento realizado em duplicata).

Dados Perfil Osmótica Sacarose 50% 4 horas (I)

Fatia	Densidade	Umidade b.u.	Açúcares Redutores %p/p bu	Açúcares Totais %p/p bu	Massa 6 Discos Secos (g)	Massa 1 Disco Úmido (g)	Espessura (mm)	Distância Média
1a.	0.9914	66.33	21.84	31.71	0.3838	0.1900	0.9899	0.4949
2a.	0.9471	77.33	16.48	18.19	0.3252	0.2391	1.3040	1.6419
3a.	0.9256	81.26	15.11	14.95	0.3036	0.2700	1.5069	3.0474
4a.	0.9145	81.52	13.23	14.28	0.2812	0.2536	1.4325	4.5171

Dados Perfil Osmótica Sacarose 50% 4 horas (II)

Fatia	Densidade	Umidade b.u.	Açúcares Red. %p/p bu	Açúcares Tot.%p/p bu	Massa 6 Discos Secos (g)	Massa 1 Disco Úmido (g)	Espessura (mm)	Distância Média
1a.	1.2087	70.04	16.24	28.27	0.5661	0.3149	0.8999	0.4499
2a.	0.9830	84.21	10.73	13.70	0.4304	0.4543	1.5962	1.6980
3a.	0.9572	85.86	9.74	11.34	0.3596	0.4239	1.5294	3.2608
4a.	0.9866	86.14	9.57	11.77	0.3455	0.4155	1.4545	4.7527

Composição das Fatias Extraídas de Tarugo de Maçã Fuji Tratada Osmoticamente com Solução Aquosa de Sacarose 50% (m/m) durante 8 horas.

Dados Perfil Osmótica Sacarose 50% 8 horas

Fatia	Densidade	Umidade b.u.	Açúcares Red. %p/p bu	Açúcares Tot.%p/p bu	Sacarose %bu	Massa 6 Discos Secos (g)	Massa 1 Disco Úmido (g)	Espessura (mm)	Distância Média
1a.	1.0013	61.21	18.63	40.67	22.04	0.5265	0.2262	0.7803	0.3902
2a.	0.9776	78.17	17.49	20.92	3.42	0.4982	0.3804	1.3441	1.4524
3a.	0.9240	84.36	12.68	14.97	2.29	0.3783	0.4031	1.5069	2.8779
4a.	0.9255	85.14	12.41	13.82	1.41	0.3918	0.4394	1.6397	4.4512

Composição das Fatias Extraídas de Tarugo de Maçã Fuji Tratada Osmoticamente com Solução Aquosa de Sacarose (50%) e Cloreto de Sódio 10% (m/m) durante 2 horas (experimento realizado em duplicata).

Dados Perfil Osmótica Sacarose 50% Sal 10% 2 horas (I)

Fatia	Densidade	Umidade	Açúcares Red.	Açúcares Tot.	Sacarose	Sal	Massa 6 Discos Secos	Massa 1 Disco Úmido	Espessura	Distância Média
Unidade	g/cc	b.u.	%p/p bu	%p/p bu	%bu	% p/p b.u.	(g)	(g)	(mm)	(mm)
1a.	0.9652	66.26	22.1	29.9	7.4	2.25	0.7859	0.3882	1.3892	0.69
2a.		81.94	15.6	15.3	-0.3	0.87			2.06	2.42
3a.		82.42	13.9	13.8	-0.1	0.49			2.06	4.48
4a.		82.58	15.5	15.2	-0.3	0.27			2.06	6.54
5a.		82.45	15.2	16.1	0.9	0.14			2.06	8.60
6a.		82.20	14.8	12.3	-2.4	0.13			2.06	10.66
In Nat	0.9209	82.93	15.1	15.7	0.6	0.03				

Dados Perfil Osmótica Sacarose 50% Sal 10% 2 horas (II)

Fatia	Densidade	Umidade	Açúcares Red.	Açúcares Tot.	Sacarose	Sal	Massa 6 Discos Secos	Massa 1 Disco Úmido	Espessura	Distância Média
Unidade	g/cc	b.u.	%p/p bu	%p/p bu	%bu	% p/p b.u.	(g)	(g)	(mm)	(mm)
1a.	1.2217	67.92	17.90	28.30	9.88	1.47	0.7576	0.3936	1.1127	0.56
2a.		79.54	16.40	17.40	0.95	0.19			1.63	1.93
3a.		83.96	11.10	11.40	0.29	0.05			1.63	3.56
4a.		84.12	12.50	13.20	0.66	0.03			1.63	5.19
5a.		84.06	12.50	13.70	1.14	0.04			1.63	6.82
in nat.	0.8831	84.32	13.55	13.39	-0.15	0.03				

Composição das Fatias Extraídas de Tarugo de Maçã Fuji Tratada Osmoticamente com Solução Aquosa de Sacarose (50%) e Cloreto de Sódio 10% (m/m) durante 4 horas (experimento realizado em duplicata).

Dados Perfil Osmótica Sacarose 50% Sal 10% 4 horas (I)

Fatia	Densidade	Umidade	Açúcares Red.	Açúcares Tot.	Sacarose	Sal	Massa 6 Discos Secos	Massa 1 Disco Úmido	Espessura	Distância Média
Unidade	g/cc	b.u.	%p/p bu	%p/p bu	%bu	% p/p b.u.	(g)	(g)	(mm)	(mm)
1	1.0640	60.30	31.39	41.96	10.04	1.85	0.7613	0.3196	1.0376	0.52
2		76.67	19.21	28.07	8.41	1.12			1.57	1.82
3		82.96	14.58	17.14	2.43	0.43			1.57	3.39
4		84.34	14.67	14.60	-0.06	0.23			1.57	4.95
5		84.65	14.92	14.28	-0.60	0.18			1.57	6.52
6		84.81							1.57	8.09
7		85.09							1.57	9.65
In Nat	0.8928	84.63	14.74	13.55	-1.13	0.07				

Dados Perfil Osmótica Sacarose 50% Sal 10% 4 horas (III)

Fatia	Densidade	Umidade	Açúcares Red.	Açúcares Tot.	Sacarose	Sal	Massa 6 Discos Secos	Massa 1 Disco Úmido	Espessura	Distância Média
Unidade	g/cc	b.u.	%p/p bu	%p/p bu	%bu	% p/p b.u.	(g)	(g)	(mm)	(mm)
1a.	1.0137	56.85	32.4	42.89	9.98	1.90	0.8702	0.3361	1.1452	0.57
2a.		77.97	19.0	15.87	-2.97	0.62			1.65	1.97
3a.		82.16	16.0	13.80	-2.05	0.16			1.65	3.62
4a.		82.82	15.5	13.37	-2.03	0.06			1.65	5.27
5a.		82.99	15.7	13.89	-1.73	0.04			1.65	6.92
6a.		82.98	NÃO FOI FEITA	NÃO FOI FEITA		0.04			1.65	8.57
7a.		83.14	NÃO FOI FEITA	NÃO FOI FEITA		0.04			1.65	10.22
in nat.	0.9161	83.65	16.4	15.86	-0.56	0.02			1.65	10.73

Composição das Fatias Extraídas de Tarugo de Maçã Fuji Tratada Osmoticamente com Solução Aquosa de Sacarose (50%) e Cloreto de Sódio 10% (m/m) durante 8 horas (experimento realizado em duplicata).

Dados Perfil Osmótica Sacarose 50% Sal 10% 8 horas (I)

Fatia	Densidade	Umidade	Açúcares Red.	Açúcares Tot.	Sacarose	Sal	Massa 6 Discos Secos	Massa 1 Disco Úmido	Espessura	Distância Média
Unidade	g/cc	b.u.	%p/p bu	%p/p bu	%bu	% p/p b.u.	(g)	(g)	(mm)	(mm)
1a.	1.0579	52.44	33.11	47.81	13.97	2.25	0.8299	0.2908	0.9494	0.47
2a.		73.19	22.86	25.67	2.67	0.87			1.78	1.84
3a.		81.59	15.19	16.70	1.44	0.49			1.78	3.61
4a.		83.20	14.03	15.24	1.14	0.27			1.78	5.39
5a.		83.88	14.53	10.40	-3.92	0.14			1.78	7.16
6a.		83.92	13.81	14.25	0.42	0.13			1.78	8.94
7a.		84.33	13.55	13.66	0.11	0.10			1.78	10.71
8a.		84.19	13.06	14.26	1.15	0.07			1.78	12.49
9a.		84.37	13.51	13.59	0.08	0.07			1.78	14.26
In Nat		84.17	14.58	14.50	-0.08	0.03				

Dados Perfil Osmótica Sacarose 50% Sal 10% 8 horas (II)

Fatia	Densidade	Umidade	Açúcares Red.	Açúcares Tot.	Sacarose	Sal	Massa 6 Discos Secos	Massa 1 Disco Úmido	Espessura	Distância Média
Unidade	g/cc	b.u.	%p/p bu	%p/p bu	%bu	% p/p b.u.	(g)	(g)	(mm)	(mm)
1a.	1.0922	52.33	26.80	43.00	15.39	2.32	1.0393	0.3633	1.1490	0.57
2a.		75.78	19.80	21.50	1.62	0.53			1.83	2.06
3a.		80.15	13.30	12.10	-1.14	0.24			1.83	3.89
4a.		81.45	14.10	15.50	1.33	0.09			1.83	5.72
5a.		81.62	11.80	12.40	0.57	0.05			1.83	7.55
6a.		81.72	14.90	15.80	0.86	0.04			1.83	9.38
in nat.	0.8988	81.84	13	17	3.80	0.03				

Apêndice 2

Secagem - Dados Experimentais.

Composição das Fatias Extraídas de Tarugo de Maçã Fuji Fresca Submetida à Secagem Convectiva com Ar à 60°C durante 3 horas.

Distância Média	Umidade BS	Umidade BU
0.7357	108.25	51.98
2.7363	473.07	82.55
5.2663	590.61	85.52
10.3263	583.99	85.38
12.8563	590.13	85.51
15.3863	598.32	85.68
umidade do fundo	598.324	85.68
umidade maçã fresca	572.948	85.14

Composição das Fatias Extraídas de Tarugo de Maçã Fuji Fresca Submetida à Secagem Convectiva com Ar à 60°C durante 6 horas.

Distância Média	Umidade BS	Umidade BU
0.4693	52.952	34.62
2.0053	263.901	72.52
4.1386	477.367	82.68
6.2719	551.042	84.64
8.4052	578.887	85.27
10.5385	609.723	85.91
12.6718	612.251	85.96
umidade do fundo	605.219	85.82
umidade maçã fresca	572.495	85.13

Composição das Fatias Extraídas de Tarugo de Maçã Fuji Fresca Submetida à Secagem Convectiva com Ar à 60°C durante 10 horas.

Distância Média	Umidade BS	Umidade BU
0.4142	45.307	31.18
1.8434	131.803	56.86
3.8734	282.409	73.85
5.9034	435.619	81.33
7.9334	513.874	83.71
9.9634	555.738	84.75
11.9934	573.401	85.15
umidade do fundo	601.754	85.75
umidade maçã fresca	596.379	85.64

Composição das Fatias Extraídas de Tarugo de Maçã Fuji Fresca Submetida à Secagem Convectiva com Ar à 60°C durante 24 horas.

Distância Média	Umidade BS	Umidade BU
0.3381	36.265	26.6134
1.7961	106.083	51.4758
4.0361	134.644	57.3823
6.2761	230.113	69.7073
8.5161	296.649	74.7888
10.7561	379.511	79.1454
12.9961	400.546	80.0218
umidade do fundo	542.166	84.4277
umidade maçã fresca	528.932	84.1000

Composição das Fatias Extraídas de Tarugo de Maçã Fuji Tratada Osmoticamente com Solução Aquosa de Sacarose (50%, m/m) durante 4 horas e posteriormente submetida a secagem convectiva com ar à 60°C durante 3 horas.

Distância Média	Umidade BS	Umidade BU
0.8187	80.55	44.30
2.7874	363.95	78.05
5.0874	583.75	85.37
7.3874	632.29	86.33
9.6874	648.25	86.62
11.9874	652.43	86.70
umidade do fundo	594.22	85.59
umidade da maçã fresca	689.53	87.33

Composição das Fatias Extraídas de Tarugo de Maçã Fuji Tratada Osmoticamente com Solução Aquosa de Sacarose (50%, m/m) durante 4 horas e posteriormente submetida a secagem convectiva com ar à 60°C durante 6 horas.

Distância Média	Umidade BS	Umidade BU
1.0386	68.80	40.49
3.2572	281.40	73.77
5.6172	418.68	80.71
7.9772	501.55	83.37
10.3372	515.23	83.73
12.6972	569.23	85.03
umidade do fundo	617.42	86.06
umidade da maçã fresca	533.43	84.21

Composição das Fatias Extraídas de Tarugo de Maçã Fuji Tratada Osmoticamente com Solução Aquosa de Sacarose (50%, m/m) durante 4 horas e posteriormente submetida a secagem convectiva com ar à 60°C durante 10 horas.

Distância Média	Umidade BS	Umidade BU
1.1174	64.51	39.06
3.5547	218.51	68.58
6.1947	335.12	77.02
8.8347	429.49	81.10
11.4747	481.26	82.79
14.1147	510.67	83.62
umidade do fundo	542.77	84.44
umidade da maçã fresca	537.71	84.32

Composição das Fatias Extraídas de Tarugo de Maçã Fuji Tratada Osmoticamente com Solução Aquosa de Sacarose (50%, m/m) durante 4 horas e posteriormente submetida a secagem convectiva com ar à 60°C durante 24 horas.

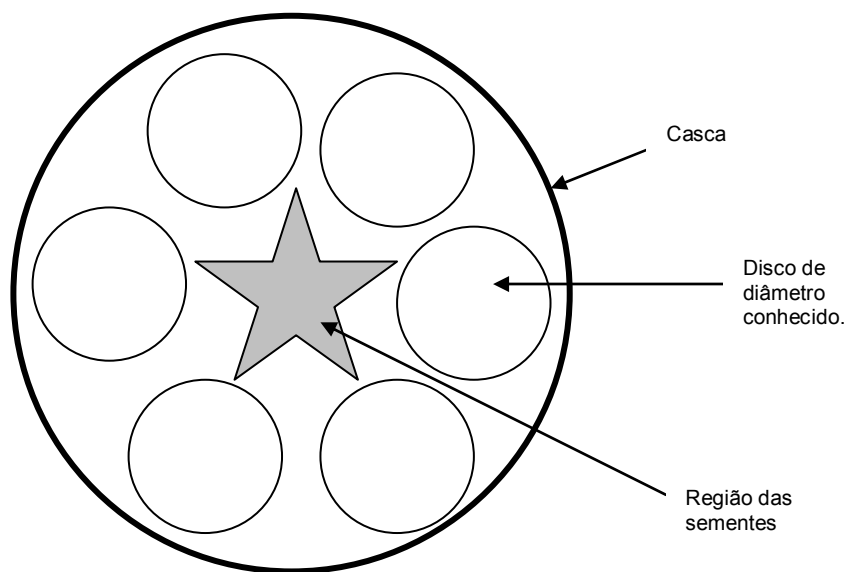
Distância Média	Umidade BS	Umidade BU
0.7587	44.85	30.88
2.9166	109.87	52.13
5.7356	195.18	66.00
8.5756	262.49	72.34
11.4156	316.39	75.96
14.2556	364.59	78.46
umidade do fundo	508.54	83.56
umidade da maçã fresca	502.44	83.39

Apêndice 3

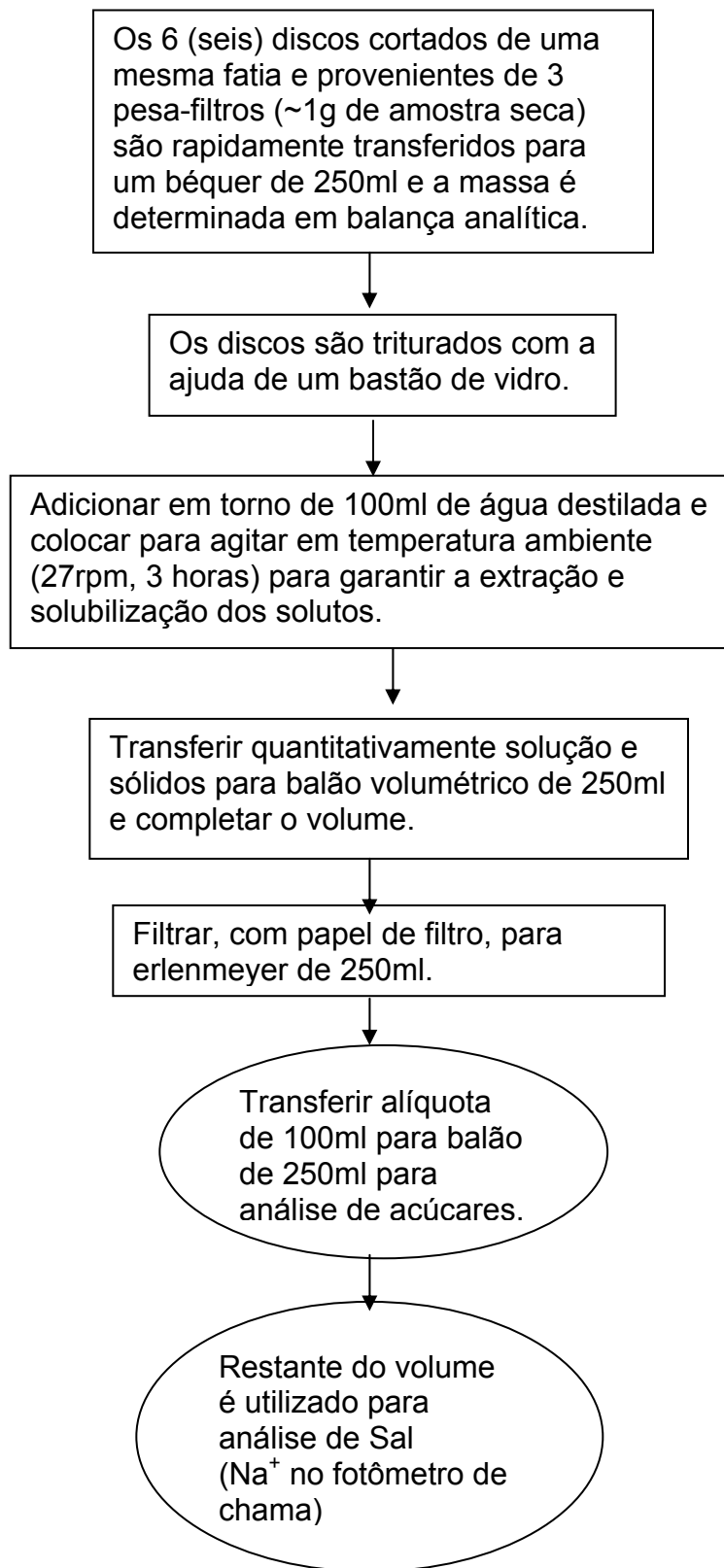
Procedimentos Experimentais.

Procedimento de Corte de Amostras da Meia-Maçã

- ♦ A meia-maçã foi removida do tratamento osmótico e o excesso da solução foi rapidamente removido com o auxílio de tecido limpo e úmido e papel absorvente.
- ♦ Em seguida fatias de aproximadamente 1,5mm de espessura foram cortadas à partir da meia-maçã, utilizando-se um cortador elétrico.
- ♦ Cada fatia foi imediatamente colocada em uma placa de petri com tampa.
- ♦ Em cada fatia foram cortados 6 (seis) discos com o auxílio de um vazador cilíndrico de aço inoxidável.
- ♦ As rebarbas foram conservadas provisoriamente com filme plástico, para determinação de densidade pelo método de deslocamento de volume.
- ♦ Os discos foram imediatamente dispostos em duplicatas em 3 (três) pesa-filtros, para análise de umidade em triplicata.
- ♦ A massa seca resultante dos 6 (seis) discos após determinação da umidade era de aproximadamente 1g, que foi a quantidade de amostra disponível para determinação de solutos (sal e açúcares).



Preparo de Amostras para Análise de Açúcares e Sal



Metodologia para Microscopia Ótica de Tecido de Maçã

As alterações da estrutura celular durante a desidratação osmótica foram registradas através de imagens obtidas por microscopia ótica:

- O suco de maçã sem casca e caroço foi extraído da própria fruta por meio de uma centrífuga, tratado termicamente para inativar a enzima polifenoloxidação, que provoca escurecimento, e em seguida filtrado. Este suco serviu como solução para imersão dos cortes de tecido, representando a concentração dos sólidos solúveis do mesmo.
- O corante vital vermelho neutro foi diluído nesse suco, a uma concentração igual a 0,05%.
- Finas películas de tecido, cortadas manualmente com lâminas de aço, foram imersas nesta solução, por 15 minutos, para serem coradas.
- Lâminas preparadas com estas películas e uma gota do suco foram tomadas como condição de controle.
- As amostras a serem tratadas osmoticamente foram transferidas para as soluções de sacarose e diferentes combinações de sacarose/NaCl.
- Após diferentes tempos de exposição, as lâminas foram preparadas com as películas de tecido imersas em uma gota da própria solução osmótica e cobertas pela lamínula.
- As observações foram feitas imediatamente assim como o registro das imagens, de forma a evitar alteração do resultado devido à desidratação posterior causada pela luz do microscópio.
- O equipamento utilizado foi um fotomicroscópio ótico dotado de câmara digital acoplada a computador (Olympus BX60 conectado ao analisador de imagens Image Pro-Plus Media Cybernetics).

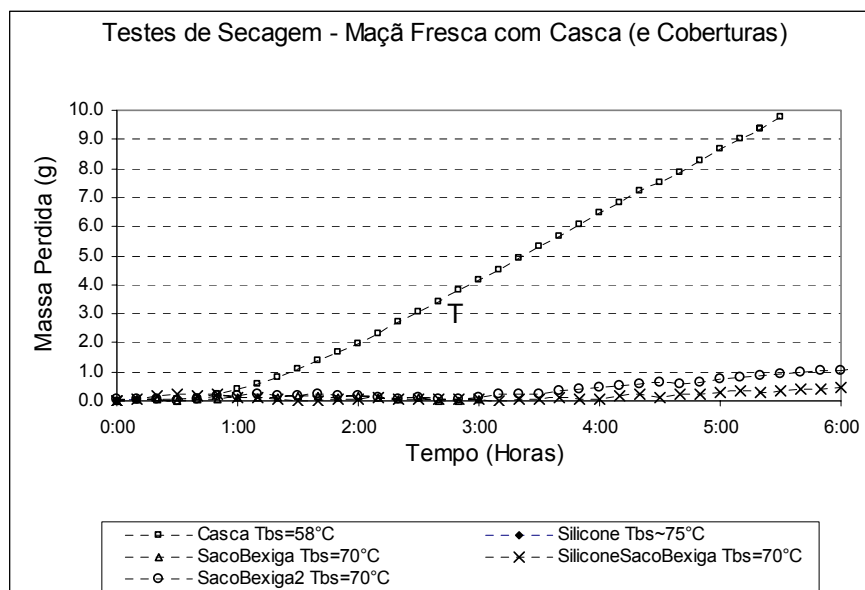
Preparo da Meia Maçã Fresca ou Tratada para ser submetida à Secagem

Para que a transferência de massa na maçã durante o processo de secagem fosse preferencialmente unidirecional (do interior para a superfície exposta), foi necessário testar alguns tipos de coberturas adicionais além da casca da maçã, que não oferece proteção à saída de água.

Os materiais testados foram os seguintes: 1)silicone, 2)balão, 3)saco de polietileno + balão, 4)saco de polietileno + balão + silicone. Esses quatro tipos de cobertura foram colocadas em maçãs inteiras (intactas, sem terem sido cortadas ou descascadas), e a perda de massa foi registrada através de balança acoplada à bandeja do secador convectivo (2 m/s).

A cobertura selecionada para os ensaios de secagem foi a saco + balão (ou bexiga). A de saco de polietileno + balão + silicone foi a que melhor impediu a saída de vapor de água mas a mesma não ofereceu proteção adicional significativa e necessitaria de 24 horas a secagem do silicone após sua aplicação.

O isolamento proporcionado pela casca e a cobertura de um plástico de polietileno fino (espessura < 0,1mm), seguida de um balão de borracha (bexiga) e uma fita adesiva “*silver tape*” na extremidade apenas para auxiliar na fixação do balão pode ser comparado com as outras situações na figura abaixo:



Anexo 1

Métodos Experimentais.

Determinação de Açúcares Redutores e Totais (Método de Eynon-Lane)

Neste método, uma quantidade conhecida de solução alcalina de Cu^{2+} , na forma de um complexo com tartarato, é titulada com a solução de açúcar redutor, formando Cu_2O e o ácido do açúcar. O indicador utilizado é o azul de metileno, que estará na forma reduzida e incolor após o ponto de viragem. A solução deve estar em ebulição durante a titulação, principalmente após a adição do indicador, por dois motivos: para aumentar a velocidade da reação e para prevenir a entrada de oxigênio, que pode re-oxidar o azul de metileno. A titulação deve durar no máximo 3 minutos, porque pode haver decomposição dos açúcares com o aquecimento prolongado.

Material

- Balança analítica, sensibilidade de 0,0001g
- Balança semi-analítica, sensibilidade de 0,01g
- Bureta de 25 e 50ml
- Pipetas volumétricas de 5, 10, 15, 20, 25 e 50 ml
- Pipetas graduadas de 5 ml
- Erlenmeyer de 250ml
- Chapa agitadora e aquecedora
- Barra magnética
- Bastão de vidro
- Papel de filtro
- Proveta de 10ml
- Cronômetro
- Balões volumétricos de 100, 250, 500 e 1000 ml
- Béquers de 50, 250 e 400ml
- Funil
- Medidor de pH e soluções de calibração
- Mixer
- Frascos diversos para soluções

Reagentes

- Sulfato de Cobre pentahidratado $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$
- Ácido sulfúrico Concentrado
- Tartarato de sódio e potássio tetra hidratado $[\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$
- Hidróxido de sódio $[\text{NaOH}]$
- Azul de Metileno
- Acetato de Zinco $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
- Ferrocianeto de potássio $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$
- Glicose P.A.
- HCl concentrado
- Papel Indicador Vermelho Congo

Preparo das Soluções

- Solução de Fehling A

Pesar em balança analítica massa exata próxima de 34,639g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dissolver em água e transferir para balão de 500ml, adicionar 0,5ml de ácido sulfúrico concentrado e completar o volume. Obs.: se o ambiente da balança estiver bem seco devido ao uso de ar condicionado, o sal começará a secar rapidamente no momento da pesagem.

- Solução de Fehling B

Pesar em balança semi-analítica 172,0g de tartarato de sódio e potássio, dissolver em água e transferir para balão de 500ml. Pesar também 50g de hidróxido de sódio, dissolver e transferir para o mesmo balão, completando o volume. Obs. o NaOH absorve água rapidamente e sua dissolução é exotérmica.

- Indicador Azul de Metileno 1%p/v

Dissolver 1g de azul de metileno em 100ml de água.

- Acetato de Zinco 1M

Pesar em balança semi-analítica 109,76g de acetato de zinco em béquer de 400ml, aquecer para agilizar a dissolução, resfriar e transferir para balão de 500ml, completando o volume.

- Ferrocianeto de Potássio 0,25M

Pesar em balança semi-analítica 52,80g de ferrocianeto de potássio em béquer de 250ml, dissolver e transferir para balão de 500ml, completando o volume.

- Hidróxido de Sódio 0,1N

Pesar em balança semi-analítica 4g de NaOH, dissolver e transferir para balão de 1000ml completando o volume.

- Hidróxido de Sódio 40%p/v

Pesar em balança semi-analítica 200g de NaOH, dissolver em água (utilizar banho de gelo) e transferir para balão de 500ml completando o volume.

- Solução Padrão de Glicose

Pesar em balança analítica massa exata próxima de 0,3500g, dissolver em água e transferir para balão de 100ml. Obs.: Esta solução não deve ser armazenada e deve ser preparada sempre no mesmo dia da determinação de açúcares.

- Licor de Fehling

Calcule a quantidade aproximada de licor (Fehling A + B) que será utilizado em todas as titulações a serem realizadas no mesmo dia. Adicione uma certa margem de segurança caso seja necessário repetir alguma titulação. Misture partes iguais de solução A e B de Fehling utilizando pipetas volumétricas e um erlenmeyer. O licor de Fehling tem um título próximo de 1 ml = 0,005g de glicose.

Determinação do título do Licor de Fehling

Coloque a solução padrão de glicose em uma bureta de 25 ml.

Pipete 10ml de licor de Fehling para um erlenmeyer de 250ml e junte igual volume de água.

Usando a chapa agitadora e aquecedora, aqueça o conteúdo até a fervura. Junte então cerca de 5ml de solução de glicose que está na bureta.

Deixe ferver novamente e adicione 3 a 4 gotas de azul de metileno. Reinicie a titulação. Quando o ponto final estiver próximo, a cor azul do sobrenadante começa a desaparecer, deixando ver claramente o precipitado vermelho tijolo de óxido cuproso (Cu_2O).

O ponto final é atingido quando a solução sobrenadante estiver totalmente incolor, ou seja, quando a cor do azul de metileno desaparecer.

Repita a titulação com a solução de glicose, mas, juntando inicialmente o volume gasto na primeira titulação menos 1 ml.

Para que os resultados sejam reprodutivos o licor deve permanecer fervendo desde a adição inicial de glicose até o final da titulação e o tempo gasto não deve ultrapassar 3 minutos.

A reação ocorre em meio alcalino e quente. Nestas condições os açúcares (incluindo os monossacarídeos) são quebrados, o que pode nos dar uma porcentagem de açúcares muito acima do real, se demorarmos muito tempo.

Preparo da Solução de Açúcares Redutores

No caso de amostra seca previamente e pesada em balança analítica, adicionar ao béquer em torno de 100 ml de água destilada, desintegrar a amostra com a ajuda de um bastão de vidro e colocar para agitar durante 3 horas para extração total dos açúcares.

No caso de amostra in natura, preparar o suco/polpa utilizando o mixer e pesar em balança analítica quantidade suficiente para a determinação. Transferir para béquer de 250ml e adicionar em torno de 100ml de água destilada.

Terminado o período de extração, medir o pH da solução, com pHmetro calibrado. Se a solução estiver ácida, neutralizar até aproximadamente pH 7,0, adicionando lentamente Hidróxido de Sódio 0,1N.

Após neutralização, suspenda o eletrodo, e lave-o com uma pisseta, recolhendo a água de lavagem no béquer. Transfira a solução e pedaços para balão de 500ml, lavando o béquer com água e recolhendo a água de lavagem no balão. Não complete o volume.

Proceda a clarificação da amostra, adicionando volumes iguais de Ferrocianeto de Potássio 0,25M e Acetato de Zinco 1M (por exemplo: 5ml de cada). Agite sem inverter o balão. Repita a adição dos clarificantes, se necessário. Complete o volume com água destilada. Agite e filtre em papel de filtro seco para erlenmeyer seco.

Este filtrado é a solução de açúcares “R”.

Preparo da Solução de Açúcares Totais (hidrólise ácida)

Pipete 50 ml da solução “R” e transfira para um balão de 100 ml.

Adicione 5 ml de ácido clorídrico concentrado com uma proveta.

Coloque um termômetro dentro do balão e aqueça o conjunto em banho Maria a 68-70°C. Quando a solução chegar a 68-70°C, marque 5 minutos.

Decorrido este tempo, resfrie o balão rapidamente.

Coloque um pequeno pedaço de papel indicador vermelho congo dentro do balão.

Proceda a neutralização com NaOH 40%, até que o papel adquira uma cor intermediária entre vermelho e roxa.

Complete o volume, agite e filtre se necessário.

Esta é a solução de açúcares “T”.

Determinação de Açúcares

Repita o mesmo procedimento da determinação do licor de Fehling, para determinação dos açúcares redutores e totais, nas soluções “R” e “T”, respectivamente. As alíquotas de Fehling a serem utilizadas e a capacidade da bureta (25 ou 50ml), devem ser adequadas em relação à quantidade de açúcar esperada em cada caso, levando em conta as diluições feitas.

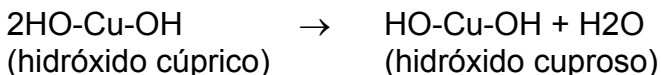
Cálculos

Subtraia a % de açúcares redutores (expresso em glicose), da % de açúcares totais (também expressos em glicose). Multiplique o resultado da subtração por 0,95 e terá a % de açúcares não redutores (expressos em sacarose) da amostra. Quando fazemos a inversão ou hidrólise da sacarose, a sua quebra implica na entrada de uma molécula de água, que deve ser descontada. Como o peso molecular da água (18), é 5% do peso molecular da sacarose mais água (360), para ter apenas a sacarose temos que considerar apenas 95% do resultado obtido.

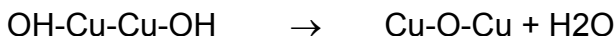
Determinação de Açúcares Redutores (Método de Somogyi-Nelson)

Sob ação do calor e de álcali, os açúcares redutores se decompõem parcialmente em fragmentos oxidáveis pelo hidróxido cúprico (existente no reativo de Somogy-Nelson), resultando em ácidos oxálicos, malônicos, carbônicos, etc.

Nesta reação o hidróxido cúprico (azul) se reduz a hidróxido cuproso (amarelo).



Continuando o aquecimento, o hidróxido cuproso perde uma molécula de água, transformando-se em óxido cuproso:



O óxido cuproso assim formado, vai reduzir o reativo arsenomolibdico, dando o óxido de molibdênio de coloração azul, cuja intensidade é proporcional à quantidade de açúcares redutores existente na amostra.

Preparo dos Reagentes:

Na determinação de açúcares redutores pelo método de Somogy-Nelson, são utilizados dois reagentes designados Reagente de Somogy-Nelson I e II.

Reagente de Somogyi-Nelson I

Para 250ml de solução, em um béquer de 250ml com +/-150ml de água destilada, dissolve-se na seguinte ordem os reagentes pesados em balança semi-analítica:

- 1,56g de sulfato de cobre pentahidratado (ou 1g do anidro)
- 6,00g de carbonato de sódio Na_2CO_3
- 4,00g de bicarbonato de sódio NaHCO_3
- 4,02g de tartarato duplo de sódio e potássio tetra hidratado (ou 3g do reagente anidro)
- 4,50g de sulfato de sódio

Transfere-se para um balão volumétrico de 250ml e completa-se o volume com água destilada.

Reagente de Somogyi-Nelson II (SN II)

Inicialmente prepara-se uma solução A, dissolvendo-se em um béquer de 500ml, 13,27g de molibdato de amônio tetra hidratado (ou 12,5g do anidro). em 225ml de água destilada e adicionando-se 10,5ml de ácido sulfúrico concentrado

Prepara-se então uma solução B, dissolvendo-se em um béquer de 50ml, 2,52g de arseniato ácido de sódio heptahidratado (ou 1,5g do anidro) em 12,5ml de água destilada.

Mistura-se as soluções A e B, e a solução obtida (SN II) é transferida para um frasco âmbar e incubada em estufa à 37°C durante 24 horas.

Procedimento:

Consiste em pipetar 1,0ml da amostra em tubo de ensaio. Adicionar 2,0ml do Reagente de SN I a cada tubo. Aquecer as amostras em água em ebulição, por 6 minutos. Resfriar, e adicionar 2,0ml do Reagente SN II, agitar os tubos para a reação se completar. Após 5 minutos, adicionar 20ml de água destilada a cada tubo (ou completar volume de tubo graduado em 25ml). Proceder a leitura de absorbância à 540nm em espectrofotômetro. Conduzir um branco com água.

Curva Padrão

Prepara-se uma curva padrão de glicose.

Exemplo: 1g de glicose (balança analítica) para balão de 100ml (solução “mãe”).

Volume da solução mãe para balões de 100ml e concentração final:

- 0,6ml 0,06 mg/ml
- 1,0ml 0,1 mg/ml
- 2,0ml 0,2 mg/ml
- 3,0ml 0,3 mg/ml
- 4,0ml 0,4 mg/ml
- 5,0ml 0,5 mg/ml

Referências:

Nelson, N. (1944). A photometric adaptation of the Somogyi Method for the determination of glucose. *J. Biol. Chem.* 153: 375-380.

Somogyi, M. (1945). A new reagent for the determination of sugars. *J. Biol. Chem.* 160: 61-68.

Determinação de Sódio por Fotometria de Emissão de Chama

A amostra na forma de solução líquida é aspergida através da chama obtida pela queima de gás (no caso do equipamento Digimed este gás é GLP).

O sódio será responsável por uma emissão característica, determinada pelo registrador do equipamento.

O limite de detecção mínimo do equipamento é 1ppm e máximo é de 100ppm.

Se a amostra estiver acima do limite máximo, deverão ser feitas diluições apropriadas e se estiver abaixo do limite mínimo pode-se tentar concentrar com rotavapor e ajustar para um volume conhecido posteriormente.

Deve-se considerar a massa mínima de fatia e a massa mínima correspondente de cloreto de 0,1%(p/p), que se for diluída e clarificada em um balão de 250ml, teremos uma concentração na solução preferencialmente maior que 0,0012mg/ml ou 1,2ppm (1,2 mg/l), que é o limite mínimo de detecção.

Para evitar trabalhar no limite mínimo e também a possível interferência que o íon potássio (do Ferrocianeto de potássio usado na clarificação), pode-se diluir a amostra para um balão menor, retirar um volume conhecido e ajustar para um balão maior posteriormente.

Deve-se fazer um branco com a maçã in natura para determinar o sódio previamente presente na amostra, que não necessariamente está associado a um íon cloreto.

Para determinação conjunta com açúcar, o preparo das amostras (extração, clarificação e diluição das massas das fatias) será feita em um dia e a determinação de açúcares (Somogyi) e de sódio será feita no dia seguinte (amostras conservadas em geladeira).

Referência:

AOAC. 1997. Official Methods of Analysis: Association of official Analytical Chemist. Chapter 37, page 7: Method 37.1.22 Sodium in Fruits – Flame Spectrophotometric Method.

Anexo 2

Modelos Matemáticos.

Modelo matemático para determinação de coeficientes de difusão em função da concentração e do encolhimento: desidratação osmótica com solução binária

(Água e Sacarose)

Para uma solução osmótica composta por apenas um soluto, considera-se que a fruta imersa na solução compõe um sistema ternário de espécies k (A, B, S). A solução é composta pelas espécies A e B (água + soluto) que podem entrar e sair da estrutura sólida do sistema vegetal composta por uma matriz de espécies S que não são capazes de deixar o sistema, permanecendo sempre na mesma fase. Negligenciando-se a transferência de calor, as equações de continuidade para cada espécie podem ser expressas como:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\rho_k \bar{v}_k) = 0 \quad (1)$$

Onde ρ_k representa a concentração volumétrica das espécies A, B, S e $\bar{v}_k$ as velocidades das respectivas espécies com respeito a um sistema fixo de referência. O fluxo mássico das espécies k com respeito a um sistema fixo de referência pode ser expresso como:

$$\bar{n}_k \equiv \rho_k \bar{v}_k \quad \text{onde} \quad k = A, B, S \quad (2)$$

O fluxo de massa da espécie A, B ou S com respeito à velocidade média global $\bar{v}$ é descrito segundo:

$$\vec{j}_k = \rho_k (\bar{v}_k - \bar{v}) \quad k=A, B \text{ e } S \quad (3)$$

onde a velocidade média mássica é dada por:

$$\bar{v} = \sum_k w_k \bar{v}_k \quad (4)$$

A fração mássica da espécie k pode ser calculada como:

$$\omega_k = \frac{\rho_k}{\rho} \quad (5)$$

sendo que:

$$\sum_k \omega_k = 1 \quad (6)$$

Portanto, a partir das equações (2) a (5), o fluxo mássico de cada espécie, relativo à velocidade média do sistema, será dado por:

$$\bar{n}_A - \omega_A (\bar{n}_A + \bar{n}_B + \bar{n}_S) = \bar{j}_A \quad (7)$$

$$\bar{n}_B - \omega_B (\bar{n}_A + \bar{n}_B + \bar{n}_S) = \bar{j}_B \quad (8)$$

$$\bar{n}_S - \omega_S (\bar{n}_A + \bar{n}_B + \bar{n}_S) = \bar{j}_S \quad (9)$$

Fixando-se o sistema de referência sobre os sólidos permanentes no sistema, isto é, fazendo-se $\bar{v} = \bar{v}_S$ na equação (3), o fluxo de massa de cada espécie será:

$$\bar{j}_K^S = \rho_K (\bar{v}_K - \bar{v}_S) \quad (10)$$

onde $\bar{j}_K^S$ é o fluxo relativo à velocidade dos sólidos permanentes (S) e portanto $\bar{j}_S^S = 0$.

A resolução do sistema de equações resultante é bastante simplificada devido a esta mudança de coordenadas. Esta transformação é possível considerando-se que a deformação do tecido devido à desidratação implica apenas na variação das dimensões do corpo. As tensões internas geradas pela deformação e que afetam o potencial químico são negligenciadas e coordenadas lagrangianas podem ser adotadas (SOBRAL; ROQUES, 1992). Somando-se $\bar{\nabla}(\rho_k \bar{v}_S)$ aos dois lados da equação (1) com a consideração de que os termos de reação química são nulos, e substituindo-se a equação (10) na equação resultante, temos que:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\rho_k \bar{v}_S) = -\bar{\nabla} \cdot \bar{j}_k^S \quad \text{onde } k = A, B \text{ e } S \quad (11)$$

O segundo termo da equação acima representa um termo de transporte convectivo resultado do encolhimento da matriz celular. Neste ponto é necessário introduzir as equações constitutivas apropriadas para os fluxos difusivos. Em soluções concentradas os perfis de fluxos e de concentração desviam-se significativamente dos casos binários apenas em casos especiais (Cussler, 1984).

Portanto, a difusão de cada soluto pode ser tratada pela lei de Fick, isto é:

$$\vec{j}_k = -\rho D_{km} \vec{\nabla} w_k \quad \text{onde } k = A, B, S \quad (12)$$

onde w_k representa a fração mássica da espécie k e D_{km} é o coeficiente de difusão binário da espécie k difundindo através do meio m (BIRD *et al.*, 1960). Ele é definido como um coeficiente efetivo ao se assumir que a taxa de difusão da espécie k depende apenas do gradiente de composição da própria espécie.

Para relacionar os fluxos $\vec{j}_K$ e $\vec{j}_K^S$ nas duas diferentes velocidades de referência, substitui-se as equações (2), (4) e (5) escritas para as espécies A e B, nas equações (7), (8) e (9). A seguir, deve-se rearranjar a equação resultante, de forma que a equação (3) escrita para cada espécie, possa ser substituída na mesma. Desta forma obtém-se as seguintes relações:

$$\vec{j}_A^S \omega_S = \vec{j}_A - \omega_B \vec{j}_A + \omega_A \vec{j}_B \quad (13)$$

$$\vec{j}_B^S \omega_S = \vec{j}_B - \omega_A \vec{j}_B + \omega_B \vec{j}_A \quad (14)$$

Substituindo-se a equação(12) nas equações (13) e (14), e utilizando a equação (6) obtém-se:

$$\vec{j}_A^S = -\rho D_{AB} \vec{\nabla} \omega_A - \frac{\omega_A \rho D_{AB} \vec{\nabla} \omega_A}{\omega_S} - \frac{\omega_A \rho D_{BA} \vec{\nabla} \omega_B}{\omega_S} \quad (15)$$

$$\vec{j}_B^S = -\rho D_{BA} \vec{\nabla} \omega_B - \frac{\omega_B \rho D_{BA} \vec{\nabla} \omega_B}{\omega_S} - \frac{\omega_B \rho D_{AB} \vec{\nabla} \omega_A}{\omega_S} \quad (16)$$

Para que as equações (15) e (16) sejam expressas em função da concentração volumétrica, ρ_K , com base na hipótese de que o processo é isotérmico e isobárico, realizam-se as aproximações:

$$\vec{\nabla} \rho_A = \frac{\partial \rho_A}{\partial \omega_A} \vec{\nabla} \omega_A \quad (17)$$

$$\bar{\nabla} \rho_B = \frac{\partial \rho_B}{\partial \omega_B} \bar{\nabla} \omega_B \quad (18)$$

Substituindo as equações (17) e (18) nas equações de fluxo (15) e (16):

$$\bar{j}_A^S = -D_{AA}^* \bar{\nabla} \rho_A - D_{AB}^* \bar{\nabla} \rho_B \quad (19)$$

$$\bar{j}_B^S = -D_{BB}^* \bar{\nabla} \rho_B - D_{BA}^* \bar{\nabla} \rho_A \quad (20)$$

onde os coeficientes D_{AA}^* , D_{AB}^* , D_{BA}^* e D_{BB}^* , são coeficientes efetivos globais, dados por:

$$D_{AA}^* = D_{Am} \left[\left(\rho + \frac{\rho_A}{\omega_S} \right) \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial \omega_A} \right)^{-1} \right] \quad (21)$$

$$D_{AB}^* = D_{Bm} \left[\left(\frac{\rho_A}{\omega_S} \right) \left(\frac{\partial \rho_B}{\partial \omega_B} \right)^{-1} \right] \quad (22)$$

$$D_{BB}^* = D_{Bm} \left[\left(\rho + \frac{\rho_B}{\omega_S} \right) \left(\frac{\partial \rho_B}{\partial \omega_B} \right)^{-1} \right] \quad (23)$$

$$D_{BA}^* = D_{Am} \left[\left(\frac{\rho_B}{\omega_S} \right) \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial \omega_A} \right)^{-1} \right] \quad (24)$$

Consideremos apenas o caso unidimensional, tanto no transporte quanto no encolhimento. A velocidade $\bar{v}_S$ será dada segundo:

$$\bar{v}_S = (v_S)_z \bar{e}_z + 0 + 0 \quad (25)$$

onde $\bar{e}_z$ é o vetor unitário na direção da coordenada espacial z , euleriana. Utilizando-se uma coordenada que acompanha o movimento do material (dos sólidos), ξ , temos que:

$$(\bar{v}_S)_\xi = 0 \quad (26)$$

Neste caso, cada ponto nodal está posicionado num referencial independente do tempo, sobre a matriz. Procedendo-se a um incremento diferencial na massa m_s e observando-se a coordenada que acompanha o material, numa forma adimensional, obtém-se a forma generalizada para a mudança de uma coordenada original z para a nova coordenada ξ que acompanha o encolhimento :

$$d\xi = \frac{dm_s}{m_s} = \frac{\rho_s dV}{\rho_s^0 V^0} = \frac{\rho_s dz}{\rho_s^0 L^0} \quad (27)$$

onde V representa volume e L^0 é o comprimento característico inicial. O encolhimento global s_{bulk} é dado segundo:

$$s_{bulk} = \frac{V(t)}{V^0} = \frac{\rho_s^0}{\frac{1}{V(t)} \int_{V(t)} \rho_s dV} \quad (28)$$

sendo que o volume $V(t)$ é um volume global e ρ_s depende da posição dentro do material. Por outro lado o “coeficiente local” s^* é dado segundo:

$$s^* = \frac{\rho_s^0}{\rho_s} = \frac{V}{V^0} \quad (29)$$

onde V representa o volume da amostra a uma dada umidade e V^0 o volume inicial. Substituindo-se (22) em (20) obtém-se, para uma placa:

$$dz = s^* L^0 d\xi \quad (30)$$

Aplicando-se as equações (19) e (20), (29) e (30) para as espécies A e B na equação (11), e fazendo-se $(\bar{v}_s)_\xi = 0$ o resultado será:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{-D_{AA}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial C}{\partial \xi} + \frac{-D_{AB}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_a^{eq}} \right) \frac{\partial C}{\partial Z} \right) = 0 \quad (31)$$

$$\frac{\partial G}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{-D_{BB}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial G}{\partial \xi} + \frac{-D_{BA}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}} \right) \frac{\partial G}{\partial Z} \right) = 0 \quad (32)$$

sendo que C e G são variáveis adimensionais definidas segundo:

$$C = \frac{\rho_A - \rho_A^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}} \quad (33)$$

$$G = \frac{\rho_B - \rho_B^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}} \quad (34)$$

com ρ_A^{eq} e ρ_B^{eq} iguais às concentrações volumétricas de equilíbrio das espécies A e B, na superfície do sólido (S).

Condições iniciais e de contorno

Condição inicial:

$$C = C_0 = 1 \quad 0 < \xi < 1 \text{ em } t = 0 \quad (35)$$

$$G = G_0 = 1 \quad 0 < \xi < 1 \text{ em } t = 0 \quad (36)$$

Condição de contorno:

$$C = 0 \quad \xi = 0 \quad (37)$$

$$G = 0 \quad \xi = 0 \quad (38)$$

Para solucionar as equações (31) e (32), será considerada a dependência entre os coeficientes D_{AA}^* e D_{BA}^* , assim com entre D_{BB}^* e D_{AB}^* . Para determinação dos coeficientes de difusão efetivos globais a partir da resolução numérica das equações (31) e (32), serão utilizados métodos matemáticos apropriados para equações diferenciais.

Modelo matemático para determinação de coeficientes de difusão em função da concentração e do encolhimento: desidratação osmótica com solução ternária

(Água e Sacarose e Cloreto de Sódio)

The continuity equations for each specie A (water), B (sucrose), C (NaCl) and S (insoluble solids, a fixed matrix) can be expressed as:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \vec{v}_k) = 0 \quad k = A, B, C, S$$

In addition,

$$\vec{j}_k \equiv \rho_k (\vec{v}_k - \vec{v}) \quad k = A, B, C, S$$

or

$$\vec{j}_k^S = \rho_k (\vec{v}_k - \vec{v}_S) \quad k = A, B, C$$

Then,

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_A \vec{v}_S) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_A^S$$

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_B \vec{v}_S) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_B^S$$

$$\frac{\partial \rho_C}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_C \vec{v}_S) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_C^S$$

where

$$\vec{j}_A^S = \rho_A (\vec{v}_A - \vec{v}_S)$$

$$\vec{j}_B^S = \rho_B (\vec{v}_B - \vec{v}_S)$$

$$\vec{j}_C^S = \rho_C (\vec{v}_C - \vec{v}_S)$$

Fick's law is valid for a mass average reference velocity frame $\vec{v}$.

$$\vec{j}_k = -\rho \mathcal{D}_{km} \vec{\nabla} \omega_k, \quad k = A, B \text{ and } C$$

i.e.,

$$\vec{j}_A = \rho_A(\vec{v}_A - \vec{v})$$

$$\vec{j}_B = \rho_B(\vec{v}_B - \vec{v})$$

$$\vec{j}_C = \rho_C(\vec{v}_C - \vec{v})$$

$$\text{with } \vec{v} = \omega_A \vec{v}_A + \omega_B \vec{v}_B + \omega_C \vec{v}_C + \omega_S \vec{v}_S$$

To relate the diffusive fluxes considering the two reference velocities, $\vec{v}$ and $\vec{v}_S$,

$$\begin{aligned} \vec{j}_A &= \rho_A(\vec{v}_A - \omega_A \vec{v}_A - \omega_B \vec{v}_B - \omega_C \vec{v}_C - \omega_S \vec{v}_S) = \\ &= \rho_A \vec{v}_A (1 - \omega_A) - \rho_A \omega_B \vec{v}_B - \rho_A \omega_C \vec{v}_C - \rho_A \omega_S \vec{v}_S = \\ &= \rho_A \vec{v}_A (\omega_B + \omega_C + \omega_S) - \rho_A \omega_B \vec{v}_B - \rho_A \omega_C \vec{v}_C - \rho_A \omega_S \vec{v}_S = \\ &= \rho_A \vec{v}_A \omega_B - \rho_A \omega_B \vec{v}_B + \rho_A \vec{v}_A \omega_C - \rho_A \omega_C \vec{v}_C + \rho_A \vec{v}_A \omega_S - \rho_A \omega_S \vec{v}_S = \\ &= \rho_A \omega_B (\vec{v}_A - \vec{v}_B) + \omega_C \rho_A (\vec{v}_A - \vec{v}_C) + \omega_S \rho_A (\vec{v}_A - \vec{v}_S) = \\ &= \rho_A \omega_B (\vec{v}_A - \vec{v}) - \rho_A \omega_B (\vec{v}_B - \vec{v}) + \rho_A \omega_C (\vec{v}_A - \vec{v}) - \rho_A \omega_C (\vec{v}_C - \vec{v}) + \omega_S \vec{j}_A^S \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \vec{j}_A &= \omega_B \rho_A (\vec{v}_A - \vec{v}) - \omega_A \rho_B (\vec{v}_B - \vec{v}) + \omega_C \rho_A (\vec{v}_A - \vec{v}) - \omega_A \rho_C (\vec{v}_C - \vec{v}) + \omega_S \vec{j}_A^S \\ &= \omega_B \vec{j}_A - \omega_A \vec{j}_B + \omega_C \vec{j}_A - \omega_A \vec{j}_C + \vec{j}_A^S \omega_S \end{aligned}$$

Thus

$$\vec{j}_A^S \omega_S = \vec{j}_A - \omega_B \vec{j}_A + \omega_A \vec{j}_B - \omega_C \vec{j}_A + \omega_A \vec{j}_C$$

For $\vec{j}_B^S$ and $\vec{j}_C^S$ the procedure is similar.

Thus

$$\vec{j}_B^S \omega_S = \vec{j}_B - \omega_A \vec{j}_B + \omega_B \vec{j}_A - \omega_C \vec{j}_B + \omega_B \vec{j}_C$$

and

$$\vec{j}_C^S \omega_S = \vec{j}_C - \omega_A \vec{j}_C + \omega_C \vec{j}_A - \omega_B \vec{j}_C + \omega_C \vec{j}_B$$

Assuming that $\mathcal{D}_{km}$ is the effective diffusion coefficient of specie k diffusing through the tissue medium:

$$\vec{j}_A = -\rho \mathcal{D}_{Am} \vec{\nabla} \omega_A$$

$$\vec{j}_B = -\rho \mathcal{D}_{Bm} \vec{\nabla} \omega_B$$

$$\vec{j}_C = -\rho \mathcal{D}_{Cm} \vec{\nabla} \omega_C$$

then

$$\begin{aligned} \vec{j}_A^S &= \frac{-\rho \mathcal{D}_{Am} \vec{\nabla} \omega_A}{\omega_S} + \frac{\omega_B \rho \mathcal{D}_{Am} \vec{\nabla} \omega_A}{\omega_S} + \frac{-\omega_A \rho \mathcal{D}_{Bm} \vec{\nabla} \omega_B}{\omega_S} \\ &+ \frac{\omega_C \rho \mathcal{D}_{Am} \vec{\nabla} \omega_A}{\omega_S} + \frac{-\omega_A \rho \mathcal{D}_{Cm} \vec{\nabla} \omega_C}{\omega_S} = \\ &\frac{-\rho \mathcal{D}_{Am} \vec{\nabla} \omega_A}{\omega_S} + (1 - \omega_A - \omega_C - \omega_S) \frac{\rho \mathcal{D}_{Am} \vec{\nabla} \omega_A}{\omega_S} - \frac{\omega_A \rho \mathcal{D}_{Bm} \vec{\nabla} \omega_B}{\omega_S} \\ &\frac{\omega_C \rho \mathcal{D}_{Am} \vec{\nabla} \omega_A}{\omega_S} + \frac{-\omega_A \rho \mathcal{D}_{Cm} \vec{\nabla} \omega_C}{\omega_S} \end{aligned}$$

$$\boxed{\vec{j}_A^S = -\rho \mathcal{D}_{Am} \vec{\nabla} \omega_A - \frac{\omega_A \rho \mathcal{D}_{Am} \vec{\nabla} \omega_A}{\omega_S} - \frac{\omega_A \rho \mathcal{D}_{Bm} \vec{\nabla} \omega_B}{\omega_S} - \frac{\omega_A \rho \mathcal{D}_{Cm} \vec{\nabla} \omega_C}{\omega_S}}$$

For B e C the procedure is similar:

$$\boxed{\vec{j}_B^S = -\rho \mathcal{D}_{Bm} \vec{\nabla} \omega_B - \frac{\omega_B \rho \mathcal{D}_{Bm} \vec{\nabla} \omega_B}{\omega_S} - \frac{\omega_B \rho \mathcal{D}_{Am} \vec{\nabla} \omega_A}{\omega_S} - \frac{\omega_B \rho \mathcal{D}_{Cm} \vec{\nabla} \omega_C}{\omega_S}}$$

$$\boxed{\vec{j}_C^S = -\rho \mathcal{D}_{Cm} \vec{\nabla} \omega_C - \frac{\omega_C \rho \mathcal{D}_{Cm} \vec{\nabla} \omega_C}{\omega_S} - \frac{\omega_C \rho \mathcal{D}_{Am} \vec{\nabla} \omega_A}{\omega_S} - \frac{\omega_C \rho \mathcal{D}_{Bm} \vec{\nabla} \omega_B}{\omega_S}}$$

Also,

$$\vec{\nabla} \rho_A = \left. \frac{\partial \rho_A}{\partial \omega_A} \right)_{T,P} \vec{\nabla} \omega_A$$

$$\vec{\nabla} \rho_B = \left. \frac{\partial \rho_B}{\partial \omega_B} \right)_{T,P} \vec{\nabla} \omega_B$$

$$\vec{\nabla} \rho_C = \frac{\partial \rho_C}{\partial \omega_C} \Big|_{T,P} \vec{\nabla} \omega_C$$

Thus

$$\begin{aligned} \vec{j}_A^S &= -\rho \mathcal{D}_{Am} \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial \omega_A} \right)^{-1} \vec{\nabla} \rho_A - \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial \omega_A} \right)^{-1} \frac{\omega_A \rho \mathcal{D}_{Am} \vec{\nabla} \rho_A}{\omega_S} - \left(\frac{\partial \rho_B}{\partial \omega_B} \right)^{-1} \frac{\omega_A \rho \mathcal{D}_{Bm} \vec{\nabla} \rho_B}{\omega_S} \\ &\quad - \left(\frac{\partial \rho_C}{\partial \omega_C} \right)^{-1} \frac{\omega_A \rho \mathcal{D}_{Cm} \vec{\nabla} \rho_C}{\omega_S} \\ &= -\mathcal{D}_{Am} \left(\rho + \frac{\omega_A \rho}{\omega_S} \right) \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial \omega_A} \right)^{-1} \vec{\nabla} \rho_A - \mathcal{D}_{Bm} \left(\frac{\omega_A \rho}{\omega_S} \right) \left(\frac{\partial \rho_B}{\partial \omega_B} \right)^{-1} \vec{\nabla} \rho_B - \mathcal{D}_{Cm} \left(\frac{\omega_A \rho}{\omega_S} \right) \left(\frac{\partial \rho_C}{\partial \omega_C} \right)^{-1} \vec{\nabla} \rho_C \end{aligned}$$

$$\boxed{\vec{j}_A^S = -D_{AA}^* \vec{\nabla} \rho_A - D_{AB}^* \vec{\nabla} \rho_B - D_{AC}^* \vec{\nabla} \rho_C}$$

where D_{AA}^* , D_{AB}^* and D_{AC}^* are given by

$$\boxed{D_{AA}^* = \mathcal{D}_{Am} \left[\left(\rho + \frac{\rho_A}{\omega_S} \right) \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial \omega_A} \right)^{-1} \right] = D_{BA}^* \left(\frac{\rho_S + \rho_A}{\rho_B} \right) = D_{CA}^* \left(\frac{\rho_S + \rho_A}{\rho_C} \right)}$$

$$D_{AB}^* = \mathcal{D}_{Bm} \left[\frac{\rho_A}{\omega_S} \left(\frac{\partial \rho_B}{\partial \omega_B} \right)^{-1} \right]$$

$$D_{AC}^* = \mathcal{D}_{Cm} \left[\frac{\rho_A}{\omega_S} \left(\frac{\partial \rho_C}{\partial \omega_C} \right)^{-1} \right]$$

$$\boxed{\vec{j}_B^S = -D_{BB}^* \vec{\nabla} \rho_B - D_{BA}^* \vec{\nabla} \rho_A - D_{BC}^* \vec{\nabla} \rho_C}$$

where D_{BB}^* , D_{BA}^* and D_{BC}^* are given by

$$\boxed{D_{BB}^* = \mathcal{D}_{Bm} \left[\left(\rho + \frac{\rho_B}{\omega_S} \right) \left(\frac{\partial \rho_B}{\partial \omega_B} \right)^{-1} \right] = D_{AB}^* \left(\frac{\rho_S + \rho_B}{\rho_A} \right) = D_{CB}^* \left(\frac{\rho_S + \rho_B}{\rho_C} \right)}$$

$$D_{BA}^* = \mathcal{D}_{Am} \left[\frac{\rho_B}{\omega_S} \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial \omega_A} \right)^{-1} \right]$$

$$D_{BC}^* = \mathcal{D}_{Cm} \left[\frac{\rho_B}{\omega_S} \left(\frac{\partial \rho_C}{\partial \omega_C} \right)^{-1} \right] = \frac{\rho_B}{\rho_A} D_{AC}^*$$

$$\boxed{\vec{j}_C^S = -D_{CC}^* \vec{\nabla} \rho_C - D_{CA}^* \vec{\nabla} \rho_A - D_{CB}^* \vec{\nabla} \rho_B}$$

where D_{CC}^* , D_{CA}^* and D_{CB}^* are given by

$$\boxed{D_{CC}^* = \mathcal{D}_{Cm} \left[\left(\rho + \frac{\rho_C}{\omega_S} \right) \left(\frac{\partial \rho_C}{\partial \omega_C} \right)^{-1} \right] = D_{BC}^* \left(\frac{\rho_S + \rho_C}{\rho_B} \right) = D_{AC}^* \left(\frac{\rho_S + \rho_C}{\rho_A} \right)}$$

$$D_{CA}^* = \mathcal{D}_{Am} \left[\frac{\rho_C}{\omega_S} \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial \omega_A} \right)^{-1} \right] = \frac{\rho_C}{\rho_B} D_{BA}^*$$

$$D_{CB}^* = \mathcal{D}_{Bm} \left[\frac{\rho_C}{\omega_S} \left(\frac{\partial \rho_B}{\partial \omega_B} \right)^{-1} \right] = \frac{\rho_C}{\rho_A} D_{AB}^*$$

Material co-ordinate is defined as a dimensionless co-ordinate following the shrinkage of the solid matrix that turns the shrinking velocity to null, i.e., $\vec{v}_S = 0$. For the one-dimensional case, the generalized transformation from ordinary, spatial (ζ) to material co-ordinates (z , dimensionless) can be expressed as:

$$dz = \frac{d\zeta}{s^* L_0}$$

where L_0 represents the initial dimensions of the material.

The material deformation can be expressed in terms of a local shrinking coefficient s^* dependent on concentration:

$$s^* = \frac{\rho_S^0}{\rho_S}$$

where ρ_S represents the volumetric concentration of permanent solids in the system and ρ_S^0 the volumetric concentration of these same solids at initial conditions.

With $v_{S_z} = 0$, the following equations are obtained:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{-D_{AA}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{-D_{AB}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}} \right) \frac{\partial G}{\partial z} + \frac{-D_{AC}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_C^0 - \rho_C^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_C^{eq}} \right) \frac{\partial U}{\partial z} \right] = 0$$

$$\frac{\partial G}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{-D_{BB}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial G}{\partial z} + \frac{-D_{BA}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}} \right) \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{D_{BC}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_C^0 - \rho_C^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}} \right) \frac{\partial U}{\partial z} \right] = 0$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{-D_{CC}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial U}{\partial z} + \frac{-D_{CA}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}}{\rho_C^0 - \rho_C^{eq}} \right) \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{D_{CB}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}}{\rho_C^0 - \rho_C^{eq}} \right) \frac{\partial G}{\partial z} \right] = 0$$

where C, G and U are dimensionless volumetric concentrations defined according to:

$$C = \frac{\rho_A - \rho_A^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}}$$

$$G = \frac{\rho_B - \rho_B^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}}$$

$$U = \frac{\rho_C - \rho_C^{eq}}{\rho_C^0 - \rho_C^{eq}}$$

with ρ_A^{eq} , ρ_B^{eq} and ρ_C^{eq} equal to the water and sucrose equilibrium concentrations in the solid surface; ρ_A^0 , ρ_B^0 and ρ_C^0 represent the volumetric concentrations of the water and sucrose at initial conditions.

To solve this equation is considered the dependence between coefficients.

For example:

$$D_{AA}^*(\rho_A) = D_0(1 + a\rho_A) = D_0 \left\{ 1 + a[(\rho_A^0 - \rho_A^{eq})C + \rho_A^{eq}] \right\}$$

$$D_{BB}^*(\rho_B) = D'_0(1 + b\rho_B) = D'_0 \left\{ 1 + b[(\rho_B^0 - \rho_B^{eq})G + \rho_B^{eq}] \right\}$$

$$D_{CC}^*(\rho_C) = D''_0(1 + c\rho_C) = D''_0 \left\{ 1 + c[(\rho_C^0 - \rho_C^{eq})U + \rho_C^{eq}] \right\}$$

Also s^* will be introduced in equations as a function of water concentration (C).

Resume:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{-D_{AA}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{-D_{AB}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}} \right) \frac{\partial G}{\partial z} + \frac{-D_{AC}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_C^0 - \rho_C^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}} \right) \frac{\partial U}{\partial z} \right] = 0$$

$$\frac{\partial G}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{-D_{BB}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial G}{\partial z} + \frac{-D_{BA}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}} \right) \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{D_{BC}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_C^0 - \rho_C^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}} \right) \frac{\partial U}{\partial z} \right] = 0$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{-D_{CC}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial U}{\partial z} + \frac{-D_{CA}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}}{\rho_C^0 - \rho_C^{eq}} \right) \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{D_{CB}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}}{\rho_C^0 - \rho_C^{eq}} \right) \frac{\partial G}{\partial z} \right] = 0$$

$$C = \frac{\rho_A - \rho_A^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}}$$

$$G = \frac{\rho_B - \rho_B^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}}$$

$$U = \frac{\rho_C - \rho_C^{eq}}{\rho_C^0 - \rho_C^{eq}}$$

$$D_{AA}^* = D_{Am} \left[\left(\rho + \frac{\rho_A}{\omega_S} \right) \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial \omega_A} \right)^{-1} \right] = D_{BA}^* \left(\frac{\rho_S + \rho_A}{\rho_B} \right) = D_{CA}^* \left(\frac{\rho_S + \rho_A}{\rho_C} \right)$$

$$D_{BB}^* = \mathcal{D}_{Bm} \left[\left(\rho + \frac{\rho_B}{\omega_S} \right) \left(\frac{\partial \rho_B}{\partial \omega_B} \right)^{-1} \right] = D_{AB}^* \left(\frac{\rho_S + \rho_B}{\rho_A} \right) = D_{CB}^* \left(\frac{\rho_S + \rho_B}{\rho_C} \right)$$

$$D_{CC}^* = \mathcal{D}_{Cm} \left[\left(\rho + \frac{\rho_C}{\omega_S} \right) \left(\frac{\partial \rho_C}{\partial \omega_C} \right)^{-1} \right] = D_{BC}^* \left(\frac{\rho_S + \rho_C}{\rho_B} \right) = D_{AC}^* \left(\frac{\rho_S + \rho_C}{\rho_A} \right)$$

$$D_{AA}^*(\rho_A) = D_0(1 + a\rho_A) = D_0 \left\{ 1 + a \left[(\rho_A^0 - \rho_A^{eq})C + \rho_A^{eq} \right] \right\}$$

$$D_{BB}^*(\rho_B) = D'_0(1 + b\rho_B) = D'_0 \left\{ 1 + b \left[(\rho_B^0 - \rho_B^{eq})G + \rho_B^{eq} \right] \right\}$$

$$D_{CC}^*(\rho_C) = D''_0(1 + c\rho_C) = D''_0 \left\{ 1 + c \left[(\rho_C^0 - \rho_C^{eq})U + \rho_C^{eq} \right] \right\}$$

Determinação de Coeficientes de Difusão em Função da Concentração e do Encolhimento para Secagem de Vegetais

Para descrever matematicamente a secagem no período de taxa decrescente, o tratamento matemático será bastante semelhante ao já proposto para a desidratação osmótica. O sistema será considerado um binário, constituído de espécies k (A e S). A espécie A é representada pela água e a espécie S incluirá todos os sólidos insolúveis que constituem a estrutura sólida do sistema vegetal, como compostos celulósicos, amido e proteína, e também sólidos solúveis originais que não são capazes de deixar o sistema, como sais, açúcares e ácidos.

Assim como na modelagem matemática da desidratação osmótica, será utilizada uma coordenada móvel que se movimenta junto com a matriz (os sólidos S, ou seja, $\vec{v}_S$), escrevem-se as equações relativamente a esta velocidade, e a equação da continuidade para a água resulta em:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_A \vec{v}_S) = -\vec{\nabla} \cdot \left[-\frac{\rho D_{AS} \vec{\nabla} \omega_A}{(1 - \omega_A)} \right] \quad (1)$$

onde D_{AS} é a difusividade da água no meio sólido, relativa à coordenada fixa. Como a medida realizada na maioria dos ensaios de secagem é o conteúdo de água em termos de *fração mássica* e não de concentração volumétrica, é interessante expressar a equação em fração mássica. O conteúdo de água em base seca pode ser dado segundo:

$$X^* = \frac{\rho_A}{\rho_S} \quad (2)$$

Logo:

$$\rho_S \left[\frac{\partial X^*}{\partial t} + \vec{v}_S \cdot \vec{\nabla} X^* \right] = \vec{\nabla} \cdot (\rho_S D_{AS} \vec{\nabla} X^*) \quad (3)$$

A partir daqui considerar-se-á apenas o caso unidimensional, tanto no transporte quanto no encolhimento. A equação (3) em termos de coordenadas materiais, considerando-se nula a velocidade da espécie S, passa a ser:

$$\rho_S \frac{\partial X^*}{\partial t} = \frac{1}{s^* L^0} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\rho_S D_{AS} \frac{1}{s^* L^0} \frac{\partial X^*}{\partial \xi} \right) \quad (4)$$

$$\text{Onde } s^* = \frac{\rho_s^0}{\rho_s} = \frac{V}{V^0} \quad (5)$$

Define-se então um adimensional de concentração:

$$C = \frac{X^*}{X_0^*} \quad (6)$$

onde X^* é dado pela equação (2) e X_0^* representa o conteúdo de água em base seca nas condições iniciais (ρ_a^0 / ρ_s^0). Substituindo-se as equações (5) e (6) em (4) obtém-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{(L^0)^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(D_{AS} \frac{1}{(s^*)^2} \frac{\partial C}{\partial \xi} \right) \quad (7)$$

Condição inicial e de contorno:

A condição inicial de secagem, na maçã fresca ou pré-tratada, é sempre reduzida à unidade:

$$C^0(\xi) = 1, \quad 0 < \xi \leq \infty \quad (8)$$

Devido à velocidade do ar de secagem elevada, a resistência externa é negligenciada. Portanto, a condição de interface foi representada pela condição de equilíbrio do tecido, tratado ou não, com as condições do ar de secagem:

$$C(0) = C^{eq}, \quad \zeta = 0 \quad (9)$$

A maçã foi considerada um meio semi-infinito. Portanto, numa distância suficientemente grande $\partial C / \partial \zeta|_{\zeta=\infty} = 0$.

Para a obtenção de $\rho_A^0(\zeta)$, $\rho_S^0(\zeta)$ e $X^0(\zeta)$ relativos à condição inicial das maçãs pré-tratadas, perfis de concentração de água foram obtidos em trabalho prévio (MONNERAT et al., 2005).

Funções continuamente diferenciáveis foram ajustadas aos perfis de concentração de água e de sólidos não aquosos para descrição de $\rho_A^0(\zeta)$, $\rho_S^0(\zeta)$ e $X^0(\zeta)$.

Para determinar os valores de D_{AS} a partir das equações (6), (7) e (8), utilizou-se o método implícito de diferenças finitas de Crank-Nicolson (Ames, 1977). O encolhimento foi explicitamente representado, no modelo, como uma função da umidade em base seca, através de uma função linear (RODRIGUES, 2003), que considera uma faixa de umidade desde valores baixíssimos até a umidade do tecido in natura. Com o intuito de representar a deformação real durante a secagem, quando a maçã era pré-tratada, utilizou-se a razão

$$\frac{s^*[X(\zeta)] \text{ (coeficiente de encolhimento no tempo } t)}{s^*[X^0(\zeta)] \text{ (coeficiente de encolhimento no tempo } t = 0)} \quad (10)$$

onde o coeficiente de encolhimento, calculado em cada posição da rede, era dividido por seu correspondente coeficiente calculado após a desidratação osmótica, que representa a condição inicial da subsequente secagem.

A variação do coeficiente de difusão com a concentração foi descrita de acordo com uma equação polinomial de terceiro grau equação (11):

$$D_{eff} = D_0(aX^3 + bX^2 + cX + 1)$$

Os coeficientes D_0 , a , b e c foram determinados a partir dos perfis de concentração determinados experimentalmente, através da minimização da soma do quadrado de cada resíduo relativo (diferença entre valor observado e calculado, dividida pelo valor observado). Para encontrar o melhor ajuste, uma seqüência de incrementos foi aplicada a cada um dos quatro parâmetros.