

DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA DE ACEROLAS (*Malpighia emarginata* D.C) : ESTIMAÇÃO DE DIFUSIVIDADE MÁSSICA EFETIVA

Mirtes Aparecida da Conceição Silva

UFPB/LES Cidade Universitária, Caixa Postal 5115, CEP: 58071-530, João Pessoa/PB
mirtesacs@yahoo.com.br

Cristiane Kelly Ferreira da Silva

UFPB/LES Cidade Universitária, Caixa Postal 5115, CEP: 58071-530, João Pessoa/PB
criskfsilva@yahoo.com.br

Zaqueu Ernesto da Silva

UFPB/LES Cidade Universitária, Caixa Postal 5115, CEP: 58071-530, João Pessoa/PB
zaqueu@les.ufpb.br

Manuella Pereira de Andrade

UFPB/LES Cidade Universitária, Caixa Postal 5115, CEP: 58071-530, João Pessoa/PB
andrademanuella@yahoo.fr

José Pereira Alencar Júnior

UFPB/LES Cidade Universitária, Caixa Postal 5115, CEP: 58071-530, João Pessoa/PB
jpereira1503@gmail.com

Resumo: *Este artigo apresenta a solução de um problema inverso de estimação de parâmetros que envolve transferência de massa em um processo de Desidratação Osmótica de frutas esféricas, em particular, da acerola (*Malpighia emarginata* D.C.). O presente problema de estimação de parâmetros é resolvido através da minimização da norma dos mínimos quadrados utilizando o algoritmo de minimização Levenberg-Marquardt, usando somente dados experimentais do processo de desidratação Osmótica numa solução de sacarose a 65°Brix. O objetivo foi identificar a difusividade mássica efetiva (Def) no interior da fruta. A equação resultante do balanço de concentração é resolvida através de técnica analítica para obter a distribuição transiente da concentração de massa líquida no interior da fruta, que pode ser utilizada com a lei de Fick para determinar a difusão de massa em qualquer ponto do meio.*

Palavras-chave: *difusividade mássica efetiva, transferência de massa, problema inverso, levenberg-marquardt.*

1-INTRODUÇÃO

A acerola (*Malpighia emarginata* D.C) destaca-se pelo elevado teor de ácido ascórbico, sendo também rica em outros nutrientes como carotenóides, tiamina, riboflavina e niacina, além de apresentar sabor e textura agradáveis ao paladar do consumidor e características antioxidantes.

O cultivo da acerola no Brasil destaca-se principalmente pela adaptação da planta ao clima tropical e subtropical. Segundo SILVA, (1998), a acerola é uma fruta largamente cultivada na região Nordeste do Brasil e possui um teor de umidade em base úmida em torno de 90%, e é facilmente perecível, necessitando de um processo que possibilite sua armazenagem por maior período de tempo em condições ideais de modo que não se deteriore sob a ação de fungos e outros microorganismos que agem nos materiais armazenados com teores de umidade elevados.

Dentre os métodos de conservação de alimentos conhecidos, a secagem é um dos mais antigos a ser utilizado. Este método reduz o peso do produto, conseqüentemente diminui o custo com transporte, e melhora a conservação do produto. A desidratação osmótica de frutas utilizada como pré-tratamento no processo de secagem favorece a obtenção de condições ótimas de processamento, além de minimizar os danos causados pelo calor a cor, a textura e ao sabor, e diminui o escurecimento enzimático. Esse processo baseia-se na imersão do produto, em uma solução hipertônica cuja atividade de água é menor do que a atividade de água do produto, e tem como aspecto principal efetuar simultaneamente uma redução da quantidade de água no alimento e uma incorporação de outros sólidos, sem necessidade de energia térmica para promover a transferência de massa.

Um dos problemas básicos da desidratação de alimentos tem sido a taxa lenta de remoção de umidade durante a maior parte do tempo do processo de secagem. A fina camada de cera que envolve a película da acerola é um problema de grande importância para a obtenção do produto desidratado (Silva, 1998). Segundo Fiozeze (2004), essa membrana

praticamente impermeável, dificulta o fluxo de massa. Nesse caso, as possíveis soluções para esse problema é a remoção total da casca por tratamentos químicos (NaOH, HCl, etc), ou por tratamentos físicos como aquecimento rápido do fruto em água em ebulição, e imersão imediata em água fria, o choque térmico faz com que a casca se rompa, facilitando sua retirada manual.

O tratamento físico apresenta melhores resultados em termos de perda de água, ganho de sólidos e cor, além disso, esse processo não deixa resíduos químicos no produto.

O fenômeno de transferência de massa por difusão em produtos alimentares tem recebido atenção de diversos grupos de pesquisas ao longo dos anos devido à presença desse fenômeno em muitas aplicações práticas que envolvem adição ou remoção de massa, como por exemplo, durante processos de secagem. Para calcular as taxas de difusão de massa de tais fenômenos, pode-se utilizar a Lei de Fick a qual define uma importante propriedade da matéria, a saber, o coeficiente de difusão binária ou difusividade mássica efetiva. Entretanto, para que a Lei de Fick seja utilizada é necessário se conhecer a distribuição da concentração no interior do produto a qual é determinada a partir da solução de equação apropriada de difusão de massa associada com as condições de contornos e iniciais existentes.

A medida local da difusividade mássica é praticamente impossível em particular para pequenas frutas submetidas a um processo de desidratação osmótica. O objetivo deste trabalho é determinar o coeficiente de difusividade mássica efetiva através da solução de um problema inverso de difusão de massa. A idéia principal do método aplicado é determinar experimentalmente a evolução temporal da umidade do produto durante uma simples operação de desidratação osmótica. O coeficiente de difusão de massa é, então, estimado utilizando o método de Levenberg - Marquardt de minimização da norma dos mínimos quadrados.

2-PROBLEMA DIRETO

O problema físico trata de uma experiência de desidratação osmótica de acerola por imersão em uma solução de sacarose 65° Brix à temperatura ambiente e sem agitação. A acerola é tratada como geometria esférica e está inicialmente a temperatura e teor de umidade uniforme. A equação diferencial parcial que governa o mecanismo de difusão de massa no interior da amostra é dada por:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla(D_{ef} \cdot \nabla X) \quad (1)$$

Em coordenadas esféricas a equação (1) pode ser escrita em termos de r, θ e ϕ , como:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{ef} r^2 \frac{\partial X}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D_{ef} \sin \theta \frac{\partial X}{\partial \theta} \right) + \frac{D_{ef}}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 X}{\partial \phi^2} \right\} + n \quad (2)$$

Assumindo que a difusão ocorre somente na direção radial e que não há geração de massa, a equação fica reduzida à forma:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{ef} r^2 \frac{\partial X}{\partial r} \right) = \frac{\partial X}{\partial t} \quad (3)$$

As condições físicas existentes nos contornos e inicial são as seguintes:

Condição inicial

$$X = X_0 \quad t = 0, \quad 0 < r < R \quad (4)$$

Condições de contornos

$$\frac{\partial X}{\partial r} = 0 \quad t > 0, \quad r = 0 \quad (5)$$

$$X = X_{eq} \quad t > 0, \quad r = R \quad (6)$$

A solução da equação (3), aplicando as condições (4-6) é obtida analiticamente pelo método de separação de variáveis considerando as seguintes hipóteses simplificativas:

- difusividade mássica constante;
- difusão radial;

- os efeitos da pressão, da temperatura são desprezíveis.
- ausência de geração de massa.
- amostra homogênea.
- raio constante

A solução analítica nos possibilita encontrar a evolução temporal da umidade média, dada pela seguinte expressão:

$$Y = \frac{\bar{X} - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \frac{6}{p^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-n^2 \cdot p^2 \cdot D_{ef} \cdot \frac{t}{r_1^2}\right) \quad (7)$$

Onde:

- Y: Adimensional de Umidade
 \bar{X} : Umidade média no tempo (t) (kg H₂O/ kg massa seca)
 X_{eq}: Umidade de equilíbrio (kg H₂O/ kg massa seca)
 X₀: Umidade Inicial (kg H₂O/ kg massa seca)
 D_{ef}: Difusividade mássica efetiva (m²/s)
 t: tempo (s)
 r₁: raio médio da amostra (m)

A umidade de equilíbrio é obtida experimentalmente, através da seguinte fórmula:

$$X_{eq} = \frac{(m_{eq} - m_s)}{m_s} \quad (8)$$

onde:

- m_{eq}: massa da amostra no equilíbrio
 m_s: massa seca da amostra

2.1 Cinética da Desidratação Osmótica

A cinética da desidratação osmótica foi estudada pelo acompanhamento da perda de água e da perda de peso. O teor de umidade em base úmida é dado pela equação (9):

$$X_u = \frac{(P_i - P_f)}{P_i} \quad (9)$$

A umidade em base seca é dada pela relação:

$$X_s = \frac{X_u}{(1 - X_u)} \quad (10)$$

Os teores de umidade definidos acima são expressos em decimal.

A perda percentual de água (com base na massa inicial do produto) é definida por:

$$PA(\%) = \frac{(P_0 \times X_0) - (P_t \times X_t)}{P_0} \quad (11)$$

O ganho percentual de sólidos (com base na massa inicial do fruto) é dado por:

$$G_s(\%) = \frac{(P_t \times B_t) - (P_0 \times B_0)}{P_0} \quad (12)$$

A perda percentual de peso é dada por:

$$Pp(\%) = \frac{(P_0 - P_t)}{P_0} \times 100 \quad (13)$$

Onde:

P _i :	Peso antes do tratamento
P _f :	Peso após o tratamento
X _u :	Umidade em base úmida
X _s :	Umidade em base seca
PA(%):	Perda percentual de água
P ₀ :	Peso do fruto no tempo t=0, em gramas
P _t :	Peso do fruto após o tratamento
X ₀ :	Umidade do fruto no tempo t=0
X _t :	Umidade do fruto após tratamento
Gs(%):	Ganho percentual de sólidos
B ₀ :	Percentual de sólidos solúveis do fruto no tempo t = 0
B _t :	Percentual de sólidos solúveis do fruto após o tratamento
Pp(%):	Perda percentual de peso

3-PROBLEMA INVERSO

Para o problema inverso de interesse aqui, a difusividade mássica efetiva D_{ef} , é considerada como um parâmetro desconhecido enquanto que todos os outros parâmetros utilizados na solução do problema direto são conhecidos. Para determinar a difusividade mássica aparente D_{ef} , consideramos que D_{ef} é constante para uma determinada temperatura, além disso, são utilizados dados experimentais da evolução transiente do teor de umidade (Y_i), quando o produto é submetido a um processo de desidratação osmótica. O subscrito i refere-se ao tempo no qual as medições foram realizadas ($i = 1, \dots, m$). A metodologia de estimação usada é fundamentada na minimização da norma dos mínimos quadrados.

$$\mathbf{S}(\mathbf{P}) = [\mathbf{Y} - \mathbf{X}(\mathbf{P})]^T [\mathbf{Y} - \mathbf{X}(\mathbf{P})] \quad (14)$$

Onde,

$\mathbf{P} [P_1, P_2, P_3, \dots, P_N]$, é chamado de vetor dos parâmetros desconhecidos. $[\mathbf{Y} - \mathbf{X}(\mathbf{P})]^T$ é dado por $[\mathbf{Y} - \mathbf{X}(\mathbf{P})]^T = [(\bar{Y}_1 - \bar{X}_1)(\bar{Y}_2 - \bar{X}_2) \dots (\bar{Y}_i - \bar{X}_i)]$, onde $(Y_i - X_i)$ é o vetor linha que contém as diferenças entre o teor de umidade obtido experimentalmente no tempo t_i e aquele estimado a partir de um modelo teórico.

A versão do método de Levenberg-Marquardt foi aplicada para a solução do problema inverso de estimação de parâmetro. A solução para o vetor \mathbf{P} é encontrada iterativamente usando o seguinte procedimento:

$$\mathbf{P}^{r+1} = \mathbf{P}^r + \left[(\mathbf{J}^r)^T \mathbf{J}^r + \mu \mathbf{I} \right]^{-1} (\mathbf{J}^r)^T [\mathbf{Y} - \mathbf{X}(\mathbf{P}^r)] \quad (15)$$

Onde \mathbf{J} é a matriz dos coeficientes de sensibilidades, dada como:

$$\mathbf{J}(\mathbf{P}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial X_1^T}{\partial P_1} & \dots & \frac{\partial X_1^T}{\partial P_N} \\ \cdot & \dots & \dots \\ \frac{\partial X_1^T}{\partial P_1} & \dots & \frac{\partial X_1^T}{\partial P_N} \end{bmatrix} = \left[\frac{\partial \mathbf{X}^T(\mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}} \right] \quad (16)$$

O termo $\mu \mathbf{I}$ é um regulador de instabilidade introduzido devido ao mau condicionamento característico do problema. Isto evita que a matriz $\mathbf{J}^T \mathbf{J}$ seja não singular no início da iteração, assim, o procedimento tem a convergência lenta do método do passo descendente. O processo iterativo é concluído se a norma do gradiente de $\mathbf{S}(\mathbf{P})$ for

suficientemente pequena, ou se a mudança no vetor de parâmetros $\mathbf{P}^{r+1} - \mathbf{P}^r$ for muito pequena. A subrotina MRQMIN.FOR do NUMERICAL RECIPES [Press et al, 1989] foi utilizada neste trabalho.

4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A acerola utilizada neste trabalho foi adquirida no mercado central de João Pessoa e os testes foram realizados no mesmo dia da aquisição da fruta. Para a preparação da solução osmótica foi utilizado açúcar cristalizado granulado, adquirido no mercado local. A metodologia utilizada seguiu as etapas citadas abaixo:

- Seleção e Lavagem
- Determinação do raio médio e do °Brix
- Pesagem
- Branqueamento
- Pesagem
- Preparo da solução Osmótica
- Imersão na solução Osmótica
- Pesagem até peso constante

A escolha da concentração da solução osmótica (65° Brix) foi baseada no trabalho de SOUZA e outros (2003) que verificaram que tal fator influenciou no transporte de massa durante a desidratação osmótica de bananas processadas, encontrando os melhores resultados para perda de água na concentração de 65° Brix. El-Aquar (2003) também cita que as concentrações das soluções de sacarose comumente usadas na desidratação osmótica de frutas variam de 50 a 70° Brix.

A escolha da proporção fruto: solução (1:10) foi influenciada por ALVES(2003) e Fioreze (2004) que constataram que quanto maior a quantidade de xarope em relação a amostra melhor. Uma pequena quantidade de xarope com relação à amostra significa uma diluição da mesma devido à saída de água do produto para a solução, e retirada de solutos dessa solução, devido a migração para o interior do produto, desacelerando o processo osmótico.

5-RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1-Experimental

O tratamento Osmótico foi realizado nos tempos de zero até 720 minutos com medições efetuadas a cada intervalo de 60 minutos e o comportamento dos percentuais de: ganho de sólidos, perda de água e perda de peso são apresentados na fig. (1) abaixo:

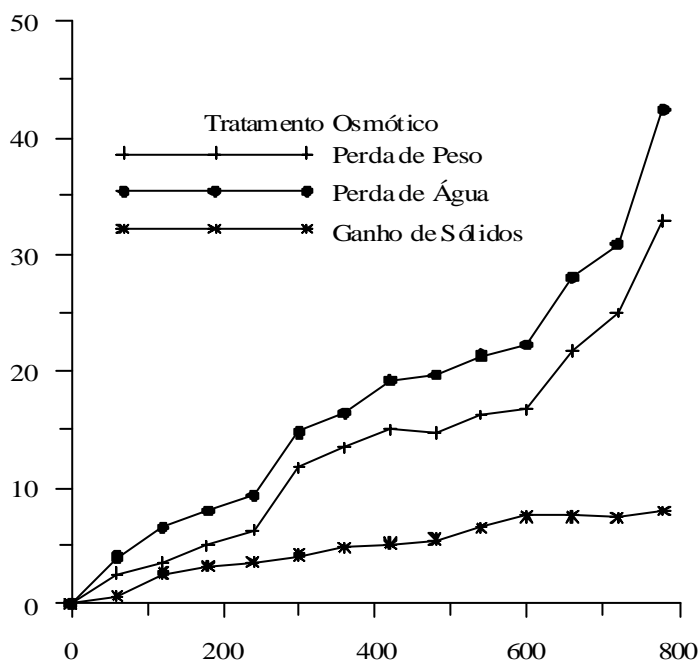


Figura 1: Dados Obtidos na desidratação osmótica

A Fig. (1) mostra a evolução dos percentuais de ganho de sólidos, perda de água e perda de peso que ocorrem durante o tratamento osmótico. O ganho de sólidos é dependente do peso e do teor de sólidos solúveis (°Brix) antes e após o tratamento, a perda de água é dependente do peso e do seu percentual de umidade antes e após o tratamento, enquanto a perda de peso é dependente apenas do peso inicial e do peso após o tratamento.

Na tabela 01, abaixo, são apresentados os valores da análise estatística efetuada.

Tabela 01: Análise Estatística

Parâmetro	Erro padrão (%)	Desvio Padrão	Intervalo de Confiança a 95%
Perda de Peso	2,481	9,283	5,359
Perda de água	3,079	11,520	6,65
Ganho de Sólidos	0,684	2,558	1,477

A Fig. (2) mostra a evolução temporal do teor de umidade obtido experimentalmente durante a desidratação osmótica e o modelo teórico avaliado do modelo matemático utilizando o valor da difusividade mássica efetiva estimada ($1,604 \times 10^{-10} \pm 0,001377 \times 10^{-10}$) da solução do problema inverso de difusão de massa.

O comportamento das curvas mostra a consistência entre o modelo teórico estabelecido a partir da Lei de Fick e a experiência de desidratação osmótica. Além disso, o valor da difusividade mássica efetiva calculada está perfeitamente dentro da ordem de grandeza disponível na literatura, além de apresentar uma incerteza muito pequena.

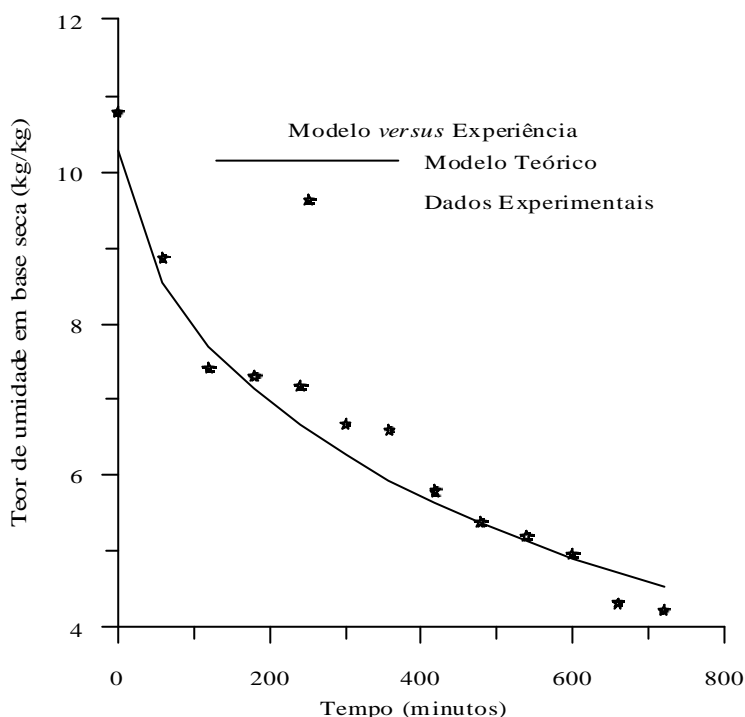


Figura 2: Resultados Teóricos X Experimentais

6- CONCLUSÕES

Esse trabalho apresentou uma solução de um problema inverso de difusão de massa. A difusão de massa foi por hipótese, modelado com a Lei de Fick. O Método de estimação de parâmetros, utilizado foi o algoritmo de minimização de Levenberg-Marquardt. Os resultados obtidos mostram que é possível através de uma experiência simples obter valores da difusividade mássica efetiva ($1,604 \times 10^{-10} \pm 0,001377 \times 10^{-10}$) com boa precisão e bom acordo com os valores consagrados em Literatura.

7- AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro.

8- REFERÊNCIAS

Alves, D.G. 2003, "Obtenção de acerola em passa utilizando processos combinados de desidratação Osmótica e Secagem", tese apresentada a faculdade de Engenharia de Alimentos, FEA, Campinas, Brasil.

Borges, S.V; Menegalli, F.C. 1993, "Influência da Desidratação Osmótica sobre a Cinética de Secagem de Manga", Campinas, Brasil.

De Souza, P.H.M; Maia, G. A; Souza Filho, M.S.M.; Figueiredo, R.W.; Nassu, R.T., 2003, "Influência da Concentração e da Proporção Fruto: Xarope na Desidratação de Bananas Processadas", Ciência e Tecnologia de Alimentos, Vol.23, Campinas, Brasil.

El-Aquar, Â. A; Murr, F.E.X. 2003, "Estudo e Modelagem da Cinética de Desidratação Osmótica do Mamão Formosa (Carica Papaya L.)", Ciência e tecnologia de Alimentos, Vol.23, nº 1, Campinas, Brasil.

Fioreze, R. 2004, "Princípios de Secagem de produtos Biológicos", João Pessoa: Editora Universitária/UFPB.

Gomes, P.M. A; Figueiredo, R.M.F; Queiroz, A.J.M. 2002, "Caracterização e Isotermas de adsorção de Umidade da Polpa de Acerola em pó", Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Vol.4, Nº2, Campina Grande, Brasil, pp.157-165.

Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A. and Vetterling, W.T., 1989, "Numerical recipes – the art of scientific computing (FORTRAN Version)", Cambridge University Press, Cambridge.

Proceedings of of the thermal conductivity components, in: Proceedings of 34th ASME NHT Conference, Pittsburgh, Pennsylvania, August 20-22, 2000

Silva, V.A., 1998, "Efeito de Pré-Tratamentos Químicos na Taxa de Secagem de acerola em Monocamada", Dissertação de Mestrado, Campina Grande, Brasil.

Souza Neto, M. A; Souza Filho, M.S.M; Lima, J.R; Maia, G.A. 2004, "Processo Agroindustrial: obtenção de um Produto de Manga por Desidratação Osmótica e Complementação de Secagem em Estufa, Embrapa-Fortaleza, Ce, Brasil".

9-DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

OSMOTIC DEHYDRATION OF WEST INDIAN CHERRY FRUIT (*Malpighia emarginata* D.C) : DIFFUSIVITY ESTIMATION BY EFFECTIVE MASS

Mirtes Aparecida da Conceição Silva

UFPB/LES Cidade Universitária, Caixa Postal 5115, CEP: 58071-530, João Pessoa/PB
mirtesacs@yahoo.com.br

Cristiane Kelly Ferreira da Silva

UFPB/LES Cidade Universitária, Caixa Postal 5115, CEP: 58071-530, João Pessoa/PB
criskfsilva@yahoo.com.br

Zaqueu Ernesto da Silva

UFPB/LES Cidade Universitária, Caixa Postal 5115, CEP: 58071-530, João Pessoa/PB
zaqueu@les.ufpb.br

Manuella Pereira de Andrade

UFPB/LES Cidade Universitária, Caixa Postal 5115, CEP: 58071-530, João Pessoa/PB
andrademanuella@yahoo.fr

José Pereira Alencar Júnior

UFPB/LES Cidade Universitária, Caixa Postal 5115, CEP: 58071-530, João Pessoa/PB
jpereira1503@gmail.com

Abstract: *This article presents the solution of an inverse problem of estimate of parameters that involves mass transfer in a process of osmotic dehydration of spherical fruits, in matter, of the west Indian Cherry fruit (*Malpighia emarginata* D.C.). The present problem of estimate of parameters is solved through the minimization of the norm of the square minima using the minimization algorithm Levenberg-Marquardt, using only experimental data of the process of osmotic dehydration in a sucrose solution to 65°Brix. The objective was to identify the mass diffusion coefficient (D_{eff}) inside the fruit. The resulting equation of the concentration swinging is solved through analytic technique to obtain the distribution transient of the concentration of liquid mass inside the fruit that can be used with the law of Fick to determine the mass diffusion in any point of the middle.*

Keywords: Mass effective diffusivity, mass transfer, inverse problem, *Levenberg-marquardt*.