

ESTUDO E MODELAGEM DA CINÉTICA DE DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA DO MAMÃO FORMOSA (*Carica papaya L.*)

Abstract
25482

A. A. El-Aouar¹, P. M. Azoubel² e F. E. X. Murr³

1 - Departamento de Engenharia de Alimentos – FEA / UNICAMP

Cidade Universitária “Zeferino Vaz”, Barão Geraldo, CEP: 13083-970 – Campinas – SP – Brasil
Telefone: (0xx19) 3788-4057 – Fax: (0xx19) 3788-4027 – Email: anoar@ceres.fea.unicamp.br

2 - Departamento de Engenharia de Alimentos – FEA / UNICAMP

Cidade Universitária “Zeferino Vaz”, Barão Geraldo, CEP: 13083-970 – Campinas – SP – Brasil
Telefone: (0xx19) 3788-4057 – Fax: (0xx19) 3788-4027 – Email: pazoubel@ceres.fea.unicamp.br

3 - Departamento de Engenharia de Alimentos – FEA / UNICAMP

Cidade Universitária “Zeferino Vaz”, Barão Geraldo, CEP: 13083-970 – Campinas – SP – Brasil
Telefone: (0xx19) 3788-4057 – Fax: (0xx19) 3788-4027 – Email: fexmurr@ceres.fea.unicamp.br

RESUMO – O presente trabalho teve como objetivo estudar e ajustar a cinética do processo de desidratação osmótica de cubos de mamão formosa (*Carica papaya L.*), assim como avaliar a qualidade do produto final. O tratamento osmótico foi conduzido a 30°C, com agitação 110rpm, utilizando-se dois tipos de soluções de sacarose 70°Brix: a primeira contendo lactato de sódio 2,4% p/p e ácido láctico 0,1M e a segunda com lactato de sódio 2,4% p/p e ácido cítrico 0,1M. A condição contendo ácido cítrico apresentou valor de perda de água (WL) ligeiramente superior ao encontrado para a contendo ácido láctico. Comportamento contrário ocorreu para o ganho de sólidos (SG). O ajuste dos dados experimentais foi realizado através do modelo difusional, para geometria cúbica, e de um modelo empírico de dois parâmetros. Os coeficientes de difusividade efetiva de água (D_{ef}) variaram de 1,27 a $5,03 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. A qualidade da fruta após processamento foi avaliada através de análises de vitamina C, carotenóides totais, acidez e pH.

PALAVRAS-CHAVE: mamão; desidratação osmótica; difusividade efetiva.

ABSTRACT - This work had as objective the study of kinetics and mathematical modeling of osmotic dehydration process of papaya cubes (*Carica papaya L.*), as well as evaluate the quality of the final product. The osmotic treatment was carried out for 30°C, with agitation 110rpm, with two types of 70°Brix sucrose solutions: solution containing sodium lactate 2,4% w/w and lactic acid 0,1M and another one with sodium lactate 2,4% w/w and citric acid 0,1M. The condition containing citric acid had a water loss (WL) value lightly superior to the found for the condition containing lactic acid. Opposite behavior happened for the solid gain (SG). The modeling of experimental data was accomplished by the difusional model, for cubic geometry, and an empirical two parameters one. The water effective difusivity coefficients (D_{ef}) varied from 1,27 to $5,03 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. The quality of fruit after processing was evaluated by vitamin C, total carotenoid, acidity and pH analysis.

KEYWORDS: papaya; osmotic dehydration, effective difusivity.

1. INTRODUÇÃO

Uma das principais causas da deterioração de alimentos frescos e também conservados é a quantidade de água livre presente nos mesmos (Mannheim *et al.*, 1994). Portanto, faz-se necessária a utilização de métodos ou combinação destes a fim de que o

alimento se torne estável à deterioração química e microbiana (Labuza, 1980).

O processo de desidratação osmótica é considerado um método capaz de obter um produto de boa qualidade mediante redução de sua umidade, sem mudança de fase durante o processo (Lenart, 1996).

A desidratação osmótica é uma técnica bastante útil na concentração de frutas e vegetais, submetendo o alimento sólido, inteiro ou em pedaços, a soluções aquosas (sais ou açúcares) de alta pressão osmótica para que se verifique, de fato, a remoção da água não ligada presente no alimento. No caso de frutas, vêm sendo comumente usadas soluções de sacarose, com concentrações de 50 a 70 °Brix (Torreggiani, 1993).

Algumas das vantagens de se utilizar o processo de desidratação por osmose são a capacidade de conferir à fruta maior qualidade à sua textura, proporcionar uma maior retenção das vitaminas, intensificação do *flavor* e estabilidade na cor (Karathanos e Hostaropoulos, 1995).

As frutas tropicais, como o mamão, por exemplo, são bastante conhecidas em todas as partes do mundo. As perdas de frutas em vários países em desenvolvimento ficam entre 10 e 40% devido à necessidade de uma melhor conservação (Palou *et al.*, 1993).

Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo estudar e ajustar o processo de desidratação osmótica de cubos de mamão formosa (*Carica papaya L.*), bem como avaliar a qualidade do produto final mediante análises de vitamina C, carotenóides totais, acidez e pH.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados mamões da variedade formosa, observando-se critérios de grau de maturação (pela avaliação da textura e cor da casca), mesmo tamanho e forma com o objetivo de se padronizar a matéria-prima.

Os frutos foram descascados manualmente até a remoção completa das cascas. As sementes foram removidas e a polpa foi cortada em cubos de aresta 20 mm.

A composição centesimal da fruta *in natura* foi determinada de acordo com Ranganna (1977).

Para a desidratação osmótica foram preparadas soluções de sacarose em água destilada para uma concentração de sólidos solúveis de 70 °Brix. A estas soluções foram adicionadas quantidades adequadas de sal e ácido desejados. A concentração das soluções foi verificada através de um refratômetro.

Os cubos de mamão, previamente pesados e identificados, foram colocados em frascos de aproximadamente 250 ml, juntamente com a solução osmótica. Foi utilizada uma proporção fruta:solução de 1:10, a fim de se garantir que a concentração da solução osmótica permanecesse constante ao longo do processo.

As amostras foram levadas a uma incubadora, com controle de agitação (110 rpm) e temperatura (30°C). Estas foram retiradas em tempos de 15, 45, 90, 150, 240, 420, 720, 1440, 2160, 2880 minutos, totalizando 48 horas de experimento, momento em que se obteve o equilíbrio dinâmico para ambas as condições.

Após serem retiradas da incubadora, os cubos da fruta foram lavados com água destilada, para se remover o excesso de solução desidratante, drenados e finalmente pesados. Todas as determinações foram feitas em triplicata.

2.2. Cinética de desidratação

A cinética de desidratação foi estudada pelo acompanhamento da perda de água (WL) e ganho de sólidos (SG). A perda de água foi calculada pela Equação 1:

$$WL(\%) = 100 \frac{(E_0 - E_t)}{M_0} \quad (1)$$

Onde:

WL = perda percentual e água em relação à massa inicial;

E_0 = conteúdo inicial de água no produto (kg);

E_t = conteúdo de água no produto a um tempo t (kg)

M_0 = massa inicial de produtos (kg).

Para o ganho de sólidos (SG), utilizou-se a Equação 2:

$$SG(\%) = 100 \frac{(ms_t - ms_0)}{M_0} \quad (2)$$

Onde:

SG = ganho percentual de sólidos em relação à massa inicial do produto (%);

ms_0 = matéria seca inicial (kg);

ms_t = matéria seca em um tempo t (kg);

M_0 = massa de produtos no tempo inicial (kg).

2.3. Ajuste matemático do processo

Para estudar a cinética de desidratação osmótica, fez-se uso da Teoria Difusional, a qual se baseia na equação da difusão líquida (Segunda Lei de Fick), onde o fluxo de massa é proporcional ao gradiente de concentração dentro do sólido. Crank (1975) propôs uma solução analítica para a Lei de Fick, considerando distribuição de umidade inicial uniforme e ausência de qualquer resistência térmica para uma placa plana infinita.

Fazendo-se uma adaptação da solução obtida por Crank (1975), admitindo que uma geometria retangular corresponde a uma sobreposição de três placas planas com dimensões características a , b e c (Treybal, 1981), chega-se à Equação 3, para uma geometria cúbica, ou seja, com a , b e c iguais:

$$\left[\frac{X_t - X_e}{X_0 - X_e} \right]_{a,b,c} = \left[\frac{8}{\pi^2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp \left[-(2i+1)^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{4L^2} \right] \right]^3 \quad (3)$$

Onde:

X_t = umidade média no tempo (t) (kg/kg ms);

X_e = umidade de equilíbrio (kg/kg ms);

X_0 = umidade inicial (kg/kg ms);

D_{ef} = difusividade efetiva (m^2/s);

t = tempo (s);

L = dimensão característica (meia aresta do cubo) (m).

Azuara *et al.* (1992) encontraram uma equação capaz de prever a cinética de desidratação osmótica, bem como a determinação do ponto final de equilíbrio, sem a necessidade de se chegar, de fato, ao

equilíbrio, utilizando apenas um curto período de processo. Partindo de um balanço de massa no material que sofre desidratação, chega-se a seguinte Equação 4 para a perda de água do produto (WL):

$$WL = \frac{S_1 t (WL_{\infty})}{1 + S_1 t} \quad (4)$$

Os valores de S_1 (constante relacionada à perda de água) e WL_{∞} (situação de equilíbrio) podem ser encontrados a partir da linearização da Equação 4:

$$\frac{t}{WL} = \frac{1}{S_1 (WL_{\infty})} + \frac{t}{WL_{\infty}} \quad (5)$$

Crank (1975), baseado na Segunda Lei de Fick para uma placa plana em contato com uma quantidade infinita de solução, considerando regime transiente e curtos períodos de tempo, chegou a Equação 6:

$$\frac{WL_t}{WL_{\infty}} = 2 \left(\frac{D_{ef} t}{\pi L^2} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Onde:

WL_t = quantidade de água deixando o sólido no tempo t (%);

WL_{∞} = quantidade de água deixando o sólido depois de um tempo infinito (%).

Baseados nas Equações 4 e 6, Azuara *et al.* (1992) obtiveram uma equação capaz de calcular a difusividade efetiva para a perda de água, considerando uma geometria similar a uma placa plana infinita (Equação 7):

$$D_{ef} = \frac{\pi t}{4} \left[\left(\frac{S_1 L}{1 + S_1 t} \right) \left(\frac{WL_{\infty}^{mod}}{WL_{\infty}^{exp}} \right) \right]^2 \quad (7)$$

Onde:

WL_{∞}^{mod} = valor no equilíbrio obtido pela Equação 5;

WL_{∞}^{exp} = valor no equilíbrio obtido experimentalmente.

Rearranjando a Equação 6 para uma geometria cúbica, isto é, considerando a dimensão característica como sendo a aresta

do cubo, e substituindo-a à Equação 4, chegamos à Equação 8:

$$D_{ef} = \frac{\pi}{4t^{1/3}} \left[\left(\frac{S_1 L^3}{1 + S_1 t} \right) \left(\frac{WL_{\infty}^{mod}}{WL_{\infty}^{exp}} \right) \right]^{2/3} \quad (8)$$

A difusividade referente ao processo é calculada fazendo-se uma média aritmética dos valores de difusividade encontrados para cada tempo (Equação 9):

$$\overline{D_{ef}} = \frac{\sum_{i=1}^n D_{ef(i)}}{N} \quad (9)$$

Onde:

$\overline{D_{ef}}$ = difusividade efetiva média;

$D_{ef(i)}$ = difusividades efetivas para cada tempo;

N = número de pontos experimentais utilizados para o cálculo.

O erro relativo médio (P) foi calculado através da Equação 10 (Lomauro *et al.*, 1985) a fim de avaliar se os modelos utilizados foram ou não preditivos ($P < 10\%$).

$$P = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|V_p - V_o|}{V_o} \quad (10)$$

Onde:

P = desvio relativo médio (%);

V_p = valores preditos pelo modelo;

V_o = valores observados experimentalmente;

N = número de pontos experimentais.

2.4. Qualidade do produto final

A qualidade do produto final foi avaliada fazendo-se análises de vitamina C, carotenóides totais, acidez e pH para 4 horas de processo, período em que foram observadas as maiores taxas de remoção de água.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Composição da fruta

A Tabela 1 mostra a caracterização físico-química do mamão formosa *in natura*:

Tabela 1 – Caracterização da fruta *in natura*.

Análise	Valor médio
Conteúdo de umidade (b. úmida %)	87,73
Acidez (% ácido cítrico)	0,12
Açúcares redutores (%)	10,16
Açúcares totais (%)	10,19
Carotenóides totais (µg/g)	37,02
Vitamina C (mg/100g ác. ascórbico)	71,31
pH	5,75

3.2. Cinética de desidratação

A Figura 1 mostra dados da perda de água para as duas soluções estudadas, durante 48 horas de processo. Observa-se que as maiores taxas de perda de água aconteceram nas duas primeiras horas de processo, para ambas as soluções. Os valores de perda de água foram ligeiramente superiores para a condição contendo ácido cítrico.

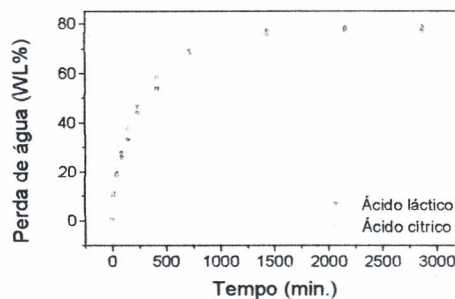


Figura 1 – Perda de água em função do tempo para as soluções osmóticas com ácido láctico e cítrico.

Assim também, a Figura 2 mostra o ganho de sólidos durante 48 horas de processo. O ganho de sólidos aconteceu mais intensamente na primeira hora do processo, chegando ao equilíbrio pouco tempo depois.

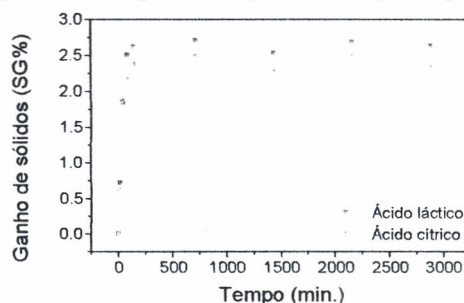


Figura 2 – Ganho de sólidos em função do tempo para as soluções osmóticas com ácido láctico e cítrico.

Através das Figuras 1 e 2, observa-se que o fluxo de perda de água foi bem superior

ao de ganho de sólidos. Isto mostra a eficiência do processo osmótico a altas concentrações (70°Brix), uma vez que se pretende preservar ao máximo as características sensoriais da fruta fresca.

3.3. Ajuste matemático

Em relação ao ajuste matemático dos dados de cinética de desidratação osmótica, a Figura 3 mostra o ajuste feito utilizando-se o modelo difusional de Fick, para ambas as condições osmóticas.

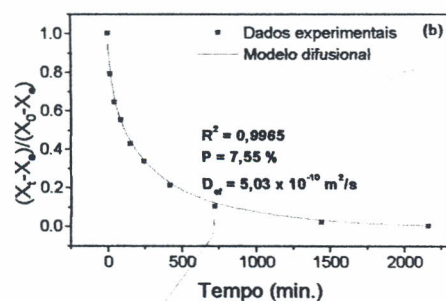
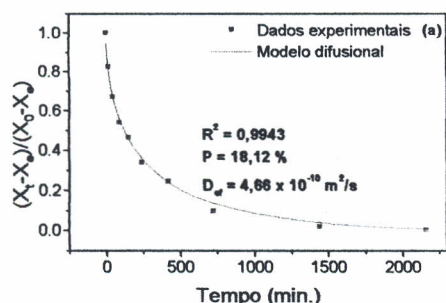


Figura 3 – Ajuste feito pelo modelo difusional para as condições contendo (a) ácido láctico e (b) ácido cítrico.

Pela Figura 3, percebe-se que a condição de desidratação contendo ácido cítrico apresentou uma difusividade efetiva de água ligeiramente superior a contendo ácido láctico, o que confirma os resultados mostrados pela Figura 1.

Os valores de erro relativo médio obtidos na Figura 3 mostram que apenas o ajuste feito para a condição contendo ácido cítrico foi considerado preditivo ($P < 10\%$).

A Figura 4 mostra, o ajuste feito utilizando-se o modelo proposto por Azuara e seus colaboradores, para as condições contendo ácido láctico e cítrico.

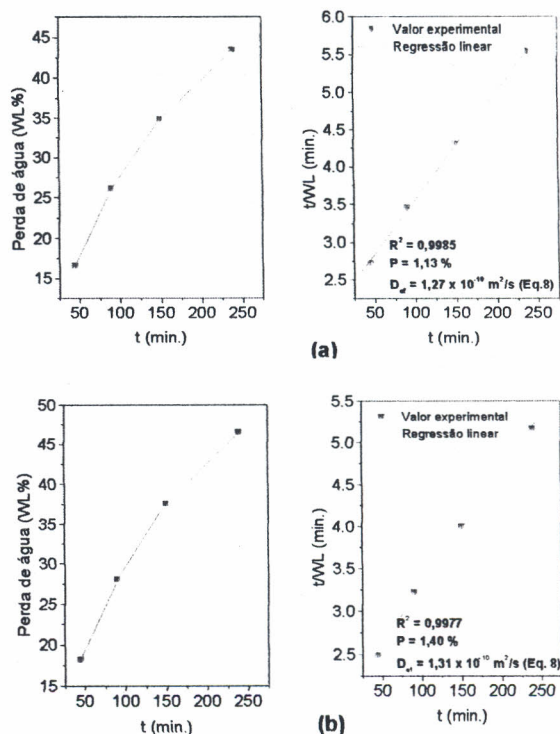


Figura 4 – Modelo de Azuara e colaboradores para as condições contendo (a) ácido láctico e (b) cítrico.

De acordo com a Figura 4, observa-se o mesmo comportamento obtido na Figura 3 para a difusividade efetiva de água.

Os valores de erro relativo médio encontrados na Figura 4 são bastante reduzidos quando comparados aos obtidos pela Figura 3. Isto indica que o modelo empírico de Azuara e colaboradores conseguiu prever melhor a cinética de desidratação osmótica do mamão formosa.

A Tabela 2 mostra dados de perda de água no equilíbrio calculados pelo modelo e obtidos experimentalmente.

Tabela 2 – Dados de perda de água no equilíbrio experimentais e calculados pelo modelo de Azuara e colaboradores.

Amostra	W_{∞}^{mod} (%)	WL_{∞}^{exp} (%)	P (%)
Sol. c/ ác. láctico	69,93	76,31	8,36
Sol. c/ ác. cítrico	73,53	78,49	6,32

Pela Tabela 2 percebe-se que, mesmo utilizando pontos da porção inicial da curva de cinética de desidratação, o modelo empírico

proposto por Azuara e colaboradores conseguiu predizer com bastante fidelidade o ponto final de equilíbrio com respeito à perda de água.

3.4. Qualidade do produto processado

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos para as análises de vitamina C, carotenóides totais, acidez e pH para 4 horas de processamento, para ambas as condições de desidratação e para a fruta fresca.

Tabela 3 – Análise de qualidade do produto processado.

Amostra	Vit. C (mg/100g ms)	Carot. (mg/100g ms)	Acidez (% ác. cítrico)	pH
<i>In natura</i>	581,17	30,17	0,12	5,75
C/ ác. láctico	558,54	29,67	0,70	3,57
C/ ác. cítrico	561,17	29,41	1,02	3,06

De acordo com a Tabela 3 percebe-se que as perdas de vitamina C e carotenóides foram mínimas para ambas as condições. Tal fato pode ter ocorrido devido à introdução de aditivos (ácidos cítrico e láctico; lactato e sódio) nas soluções osmóticas, prevenindo com isso a degradação por oxidação. Segundo Calil e Aguiar (1999), tais aditivos são comumente utilizados na indústria de alimentos pelo seu alto poder antioxidante, retendo a vitamina C e prevenindo a descoloração da fruta, que seria uma medida indireta do teor de carotenóides.

Com relação à acidez, nota-se que, apesar de os ácidos estarem na mesma concentração (0,1M) na solução osmótica, apresentaram valores distintos. Tal fato provavelmente se deve à natureza dos ácidos. O ácido láctico é um mono ácido enquanto que o cítrico é um tri ácido. Isto implica dizer que o caráter ácido para o cítrico é maior que o do láctico, o que pode explicar os valores obtidos. Como um dos objetivos deste trabalho é o de conservar ao máximo as características naturais da fruta, a melhor condição para consumo foi a contendo ácido láctico, uma vez que apresentou valor de acidez mais próximo da fruta *in natura*.

Pela Tabela 3, a fruta desidratada com ácido cítrico mostrou-se mais ácida. Torrezan (1996) afirma que o limite de crescimento de microrganismos varia numa faixa ampla que vai de 1 a 11. Muitos microrganismos têm o seu pH ótimo perto da neutralidade e crescem entre pH 5,4 e 6,3. Por exemplo, as bactérias acéticas possuem pH ótimo entre 5,4 e 6,3 e as lácticas entre 5,5 e 6,0. Para alimentos, a principal linha de demarcação de pH é o valor de 4,5. Observando os valores obtidos, chega-se à conclusão de que, para ambas as condições, os valores encontram-se abaixo deste limite.

Considerando que a característica sensorial do mamão, com relação ao sabor, é de fruta não-ácida, a condição mais adequada para a sua desidratação osmótica foi a contendo ácido láctico.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para a desidratação osmótica do mamão formosa mostraram que a solução desidratante contendo ácido cítrico apresentou maior perda de água que a contendo ácido láctico. Comportamento contrário aconteceu com o ganho de sólidos.

O modelo difusional, para geometria cúbica, mostrou-se preditivo apenas para a condição de desidratação contendo ácido cítrico. O modelo empírico mostrou-se bastante preditivo, apresentando valores de erro relativo médio aceitáveis e, sendo assim, foi considerado como o que melhor descreveu a cinética de desidratação osmótica do mamão formosa.

Principalmente em função dos valores de acidez encontrados, foi escolhida a condição contendo ácido láctico como sendo a mais adequada à desidratação osmótica do mamão formosa.

5. REFERÊNCIAS

- AZUARA, E.; CORTÉS, R.; GARCIA, H. S.; BERISTAIN, C. I. Kinetic model for osmotic dehydration and its relationship

- with Fick's second law. *International Journal of Food Science and Technology*, n. 27, p. 409 – 418, 1992.
- CALIL, R. M. & AGUIAR, J. A. *Aditivos nos Alimentos*. 139p., São Paulo – SP, 1999.
- CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*, 2ª ed. S.I Claredon Press Oxford, 414p., 1975.
- KARATHANOS, V. T. & HOSTAROPOULOS, A. E. Air-drying kinetics of osmotically dehydrated fruits. *Drying Technology*. v.13, n. 5-7, p. 1503 – 1521, 1995.
- LABUZA, T. P. The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. *Food Technology*, abril, p. 36 – 41, 1980.
- LENART, A. Osmo-convective drying of fruits and vegetables: Technology and application. *Drying Technology*, v. 14, n. 2, p. 391 – 413, 1996.
- LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUSA, T. P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: fruit, vegetable and meat products. *Lebensmittel – Wissenschaft and Technologies*. v.18, p. 112 – 122, 1985.
- MANNHEIM, C. H.; LIU, J. X.; GILBERT, S. G. Control of water in foods during storage. *Journal of Food Engineering*, n. 22, p. 509 – 532, 1994.
- PALOU, E.; LÓPEZ-MALO, A.; ARGAIZ, A.; WELTI, J. Osmotic dehydration of papaya. Effect of syrup concentration. *Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, v. 33, n. 6, p. 621 – 630, 1993.
- RANGANNA, S. *Manual of Analysis of Fruit and Vegetables Products*. New Delhi: Mc – Graw Hill Publishing Company, 634p., 1977.
- TORREGGIANI, D. Osmotic dehydration in fruit and vegetable processing. *Food Research International*, v. 26, p. 59 – 68, 1993.
- TORREZAN, R. *Preservação de polpa de goiaba por métodos combinados*. Campinas, 1996, 211p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

TREYBAL, R. E. Drying. In: *Mass – Transfer Operations*. 3ª ed. New York, McGraw-Hill, 784p., 1981.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem pelo valioso apoio financeiro dado pela **FAPESP**, sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.