



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

KARINA GOMES ANGILELLI

**DIFUSÃO MULTICOMPONENTE NO PROCESSO DE  
DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA DE PEDAÇOS DE MELÃO:  
INFLUÊNCIA DO COEFICIENTE DE PELÍCULA.**

KARINA GOMES ANGILELLI

**DIFUSÃO MULTICOMPONENTE NO PROCESSO DE  
DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA DE PEDAÇOS DE MELÃO:  
INFLUÊNCIA DO COEFICIENTE DE PELÍCULA.**

Dissertação apresentada ao Departamento de  
Química da Universidade Estadual de Londrina  
para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dionisio Borsato

Londrina  
2013

KARINA GOMES ANGILELLI

**DIFUSÃO MULTICOMPONENTE NO PROCESSO DE  
DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA DE PEDAÇOS DE MELÃO:  
INFLUÊNCIA DO COEFICIENTE DE PELÍCULA.**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina para obtenção do título de Mestre em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Dionisio Borsato  
UEL – Londrina - PR

---

Prof. Dr. Evandro Bona  
UTFPR – Campo Mourão - PR

---

Prof. Dr. Carlos Alberto P. da Camara  
UEL – Londrina - PR

Londrina, 04 de fevereiro de 2013.

## **Agradecimentos**

Aos professores do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, por me transmitirem, além de conhecimento, o amor e entusiasmo pela vida acadêmica.

Em especial, ao meu grande mestre e orientador Professor Dionisio Borsato, por toda a confiança, ensinamentos, amizade e por contribuir pro meu crescimento pessoal e profissional. À você, pai, meus sinceros agradecimentos.

À Professora Célia e seus alunos, pela ajuda com as análises microscópicas.

Aos colegas da turma de mestrado, pelo acolhimento, companheirismo e amizade.

Juliane e Hágata, que foram imprescindíveis na realização deste trabalho, à vocês meu agradecimento mais do que especial, meu carinho e meus votos de sucesso.

Aos meus pais e irmã por acreditarem incondicionalmente nos meus sonhos e apostarem nos meus objetivos.

Aos meus amigos, pela compreensão e apoio em todos os momentos.

### **Epígrafe**

“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais voltará ao seu tamanho original”. *Albert Einstein.*

ANGILELLI, Karina Gomes. **Difusão multicomponente no processo de desidratação osmótica de pedaços de melão:** Influência do coeficiente de película. 2012. 48f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

## RESUMO

Uma das principais causas da deterioração de alimentos frescos é a quantidade de água livre presente nos mesmos. A desidratação osmótica é uma alternativa para disponibilizá-los por um período mais longo de tempo, e consiste em submeter o alimento sólido a soluções aquosas de alta pressão osmótica para promover a diminuição da atividade da água no alimento. A modelagem da perda de água e o ganho de açúcares, durante o processo de desidratação, é de grande utilidade, pois pode ser utilizada como técnica preditiva das condições de operação e do tempo de duração do processo. As transferências de sacarose e fruto-oligossacarídeos (FOS) para pedaços de melão e de água para a solução osmótica, foram modeladas com base na 2ª Lei generalizada de Fick para difusão simultânea e resolvida por meio do método de elementos finitos utilizando o software COMSOL Multiphysics 3.2. Os coeficientes de difusão principais e cruzados, o coeficiente de transferência de massa e o número de Biot foram determinados, com a aplicação do método de otimização simplex, por meio da minimização dos erros percentuais. Os valores dos erros entre os dados experimentais e simulados foram de 3,50% para a sacarose, 1,17% para a água e 11,24% para o FOS, e o número de Biot otimizado foi 14,87, que indica a influência do filme formado na interface fruta/solução na difusão multicomponente. O resultado da simulação apresentou um bom ajustamento aos valores experimentais validando a capacidade preditiva do modelo empregado. O sistema desenvolvido para simular a difusão da água e dos solutos permitirá o controle e a modulação do conteúdo de açúcar e FOS nos pedaços de melão.

**Palavras-chave:** Desidratação osmótica, Otimização, Biot, Melão, Fruto-oligossacarídeos.

ANGILELLI, Karina Gomes. **Multicomponent diffusion during the osmotic dehydration process in melon pieces: Influence of the film coefficient.** 2012. 48f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

### **ABSTRACT**

A main cause of the deterioration of fresh food is the amount of free water present therein. Osmotic dehydration, which is a very useful technique for the preservation of fruits and vegetables, involves subjecting solid food to aqueous solutions that have high osmotic pressures to promote the reduction of water's activity in the food. The modelling of water loss and the gain of sugars during the dehydration process is useful because of the possibility of being used as a technique for predicting the operating conditions and the duration time of the process. The transfer of sucrose and fructo-oligosaccharides (FOS) to pieces of melon and water to the osmotic solution were modelled based on the generalised form of Fick's 2nd Law for simultaneous diffusion and resolved by the finite element method using the software package COMSOL Multiphysics 3.2. The primary diffusion coefficients, the crossed diffusion coefficients, the mass transfer coefficient and the Biot number were determined using the simplex optimisation method by minimising the percentage errors. The errors between the experimental and simulated values were 3.50% for sucrose, 1.17% for water and 11.24% for the FOS, and Biot number optimised was 14.87, which indicates the influence of the film interface formed in fruits/solution into multicomponent diffusion. The result of the simulation exhibited good fits to the experimental values, which validates the predictive ability of the model. The developed system for simulating the diffusion of water and solutes will enable control and modulation of the sugar and FOS content in pieces of melon.

**Key words:** Osmotic dehydration, Optimisation, Biot, Melon, Fructo-oligosaccharides.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> – Discretização de um domínio em subelementos tetraédricos que formam uma malha .....	15
<b>Figura 2</b> – Interpretação geométrica do simplex (a) para duas variáveis e (b) para três variáveis .....	17
<b>Figura 3</b> – Estrutura química dos principais frutooligossacarídeos: (A) 1-cestose, (B) nistose e (C) frutofuranosil nistose .....	18
<b>Figura 4</b> – Malha tetraédrica com as dimensões médias e orientação espacial utilizada .....	27
<b>Figura 5</b> – Erros percentuais da sacarose, água e FOS, quando comparados os valores de concentração obtidos por simulação e os experimentais .....	31
<b>Figura 6</b> – Coeficientes principais dos três componentes obtidos durante a otimização .....	32
<b>Figura 7</b> – Coeficientes cruzados dos três componentes obtidos durante a otimização .....	32
<b>Figura 8</b> – Valores para o número de Biot (adimensional) obtidos através do Simplex Super-Modificado .....	33
<b>Figura 9</b> – Perfil de distribuição das concentrações de sacarose, água e FOS durante a desidratação osmótica de pedaços de melão. Os pontos representam os dados experimentais e as linhas representam a simulação .....	35
<b>Figura 10</b> – Perfil de concentração de sacarose no melão após 28 horas de simulação do processo de difusão .....	36
<b>Figura 11</b> – Perfil de concentração de água no melão após 28 horas de simulação do processo de difusão .....	36
<b>Figura 12</b> – Perfil de concentração de FOS no melão após 28 horas de simulação do processo de difusão .....	37
<b>Figura 13</b> – Perfil de distribuição de concentração de sacarose no melão, durante 120 horas de simulação da difusão osmótica .....	38
<b>Figura 14</b> – Perfil de distribuição de concentração de água no melão, durante 120 horas de simulação da difusão osmótica .....	39
<b>Figura 15</b> – Perfil de distribuição de concentração de FOS no melão, durante 120 horas de simulação da difusão osmótica .....	39



**Figura 16** – Sequência do processo de plasmólise durante a desidratação osmótica. (a) tempo 0 (zero), (b) 2 minutos, (c) 4 minutos, (d) 6 minutos, (e) 11 minutos e (f) 15 minutos.....40

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Limite inferior e superior dos coeficientes de difusão ( $m^2.s^{-1}$ ) e do número de Biot de massa (adimensional) utilizados na otimização simplex. ....30
- Tabela 2** – Coeficientes de difusão, desvios obtidos, coeficiente de transferência de massa e número de Biot ajustados para o processo de desidratação osmótica de pedaços de melão .....34

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	11
1.1 Desidratação Osmótica Em Alimentos.....	11
1.2 DIFUSÃO E NÚMERO DE BIOT.....	12
1.3 MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS (MEF) .....	14
1.4 OTIMIZAÇÃO SIMPLEX .....	16
1.5 FRUTO-OLIGOSSACARÍDEOS .....	17
1.6 JUSTIFICATIVA .....	19
2 OBJETIVOS .....	21
2.1 OBJETIVO GERAL .....	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1 PREPARO DOS PEDAÇOS DE MELÃO.....	22
3.2 PREPARO DA SOLUÇÃO OSMÓTICA. ....	22
3.3 AMOSTRAGEM. ....	23
3.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS. ....	23
3.5 QUANTIFICAÇÃO DE FRUTO-OLIGOSSACARÍDEOS. ....	24
3.6 FORMULAÇÃO EM ELEMENTOS FINITOS (MEF).....	24
3.7 SIMULAÇÃO POR ELEMENTOS FINITOS.....	26
3.8 AJUSTE DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO E DO NÚMERO DE BIOT. ....	27
3.9 TESTE ESTATÍSTICO.....	28
3.10 MICROSCOPIA. ....	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
5 CONCLUSÕES .....	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	42

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um grande produtor de frutas, produtos altamente perecíveis, ocasionando perdas pós-colheita elevadas, principalmente quando não se conta com um sistema de transporte, embalagem e armazenamento adequados. Por ser um país tropical, apresenta clima quente e úmido na maior parte de sua extensão, fator que dificulta ainda mais a preservação de alimentos no decorrer da cadeia de distribuição. Uma das principais causas da deterioração de alimentos frescos e também conservados é a elevada atividade de água dos mesmos. A desidratação como método de processamento de alimentos é uma alternativa para disponibilizá-los por um período mais longo de tempo, agregar valor ao produto e atingir outro tipo de mercado consumidor (MANNHEIM et al.,1994).

### 1.1 Desidratação Osmótica Em Alimentos

A pesquisa e desenvolvimento de métodos de preservação de alimentos concentram-se nos processos durante os quais a estrutura do produto não é alterada e o seu valor nutricional é mantido (FITO et al. 2001). A aplicação da desidratação osmótica de frutas e, em menor escala, de vegetais tem recebido atenção, nos últimos anos, como uma técnica para a produção de alimentos de umidade intermediária ou como um pré-tratamento para outros processos. Esta técnica pode anteceder o congelamento, liofilização, secagem a vácuo e secagem a ar, a fim de reduzir o consumo de energia ou danos causados pelo calor (PONTING, 1973; DIXON; JEN, 1977; HAWKES; FLINK,1978; NANJUNDASWAMY et al.,1978; SAGAR; SURESH, 2010).

A desidratação osmótica envolve a imersão de alimentos, inteiros ou em pedaços, em soluções aquosas (sais ou açúcares) de alta concentração para promover a redução da atividade da água presente no alimento. A diferença de pressão osmótica entre os dois meios é a força-motriz que resulta na difusão da água em direção a solução (GANJLOO et al., 2012).

No caso de frutas, vêm sendo utilizadas soluções de sacarose, com concentrações de 50 a 70° Brix (SAGAR; SURESH, 2010).

Neste processo, há no mínimo dois fluxos simultâneos: a penetração dos solutos da solução no material, e o fluxo de água do material para a solução (YAO; LE MAGUER, 1997). É um processo complexo de transferência de massa contra-corrente entre o tecido vegetal e a solução hipertônica. A influência das principais variáveis do processo, tais como: concentração e composição da solução osmótica, temperatura, tempo de imersão, procedimentos realizados como pré-tratamentos, agitação, natureza do alimento e sua geometria, relação de volume entre a solução e a amostra, no mecanismo de transferência de massa e na qualidade do produto, têm sido estudados intensivamente (AKTAS et al., 2006).

Este tipo de desidratação tem atraído grande atenção, devido as suas vantagens, incluindo a melhor retenção de cor e sabor, a necessidade de menos energia quando comparado com a secagem com ar quente convectiva e menores danos térmicos já que temperaturas mais baixas são utilizadas permitindo a retenção de nutrientes (BCHIR et al, 2012; SAGAR; SURESH, 2010). Porém, apesar de todas essas vantagens, suas aplicações comerciais ainda são limitadas (LAZARIDES et al., 1995; RAOULT-WACK, 1994).

## 1.2 DIFUSÃO E NÚMERO DE BIOT

Vários estudos de difusão em alimentos, utilizando as leis de Fick para sistemas binários e ternários, vêm sendo desenvolvidos como na desidratação osmótica de pedaços de carne, de tecidos biológicos de plantas, de abóboras, de tomates, de abacaxis e de cubos de melão (DIXON; JEN, 1977; TELIS et al., 2004; TELES et al., 2006; BORSATO et al., 2009).

Muitos modelos de perda de água e ganho de soluto estão baseados na hipótese que a transferência de massa pode ser descrita pela equação de difusão de Fick (2ª lei) em regime não estacionário. A equação de Fick estabelece uma relação entre o fluxo dos componentes e os gradientes de

concentração (GHEZ, 1988; RAOULT-WACK, 1994). Uma grande variedade de soluções para a 2ª lei de Fick é apresentada por CRANK (1975) e soluções análogas, para problemas de transferência de calor, que via de regra são rapidamente convertidas em soluções para a 2ª lei de Fick, podem ser encontradas no trabalho de Carslaw e Jaeger (1959). Soluções particulares dependem de condições iniciais e das condições de contorno.

De qualquer modo, as idéias e teorias sobre a difusão estão bem estabelecidas (CRANK, 1975; GEANKOPLIS, 1972) e novas aplicações têm possibilitado modelagens de transferência de massa em processos alimentares (ZORRILLA; RUBIOLO, 1994; LOMBARDI; ZARITZKY, 1996; BORSATO et al., 2011).

Schwartzberg e Chao (1982) estudaram a difusividade de solutos em sólidos, particularmente em alimentos e géis. Biosólidos alimentares contêm uma matriz insolúvel onde uma solução está ocluída por onde ocorre, primeiramente, a difusão. Entretanto, a modelagem matemática da difusão considera a concentração do soluto em sólidos homogêneos. Esta concentração geralmente pode ser avaliada através da 2ª lei de Fick, utilizando-se um coeficiente aparente de difusão do soluto no líquido presente na matriz. A transferência de substância da superfície para o centro de um alimento sólido, com estrutura celular, pode ser acompanhada tanto no espaço extracelular como pelo intercâmbio através da parede e membrana celulares (LE MAGUER, 2003).

Na desidratação osmótica ocorre a transferência de soluto para dentro e uma migração de água para fora da matriz sólida. Quando um fluido está em contato com uma superfície sólida forma-se um filme na interface entre os dois meios. Se entre a superfície e o fluido existe uma transferência de massa, o fluxo tem que atravessar a camada estacionária que atua como uma resistência (SCHWARTZBERG; CHAO, 1982, CHIRALT; FITO, 2003).

Portanto, este processo de desidratação pode ser composto por uma série de mecanismos de transferência de massa sendo necessário levar em consideração as resistências à difusividade mássica, tanto interna quanto externa. Tais hipóteses, comumente empregadas, são quantificadas pelo número de Biot de massa (SCHWARTZBERG; CHAO, 1982). De acordo com estes autores, valores elevados do número de Biot (maiores que 200)

indicam que a resistência interna é limitante e, a medida que este valor diminui, aumenta a resistência externa evidenciando uma interferência da camada mais próxima de solução no processo de difusão (SCHWARTZBERG; CHAO, 1982; RAKOTONDRAMASY-RABESIAKAA et al., 2010).

### 1.3 MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS (MEF)

Com a disponibilidade de computadores com processadores de alta velocidade os pesquisadores e projetistas têm a oportunidade de simular um processo na sua forma mais próxima da realidade. O conjunto de técnicas numéricas atualmente empregado é o de elementos finitos.

As principais vantagens do método de elementos finitos são:

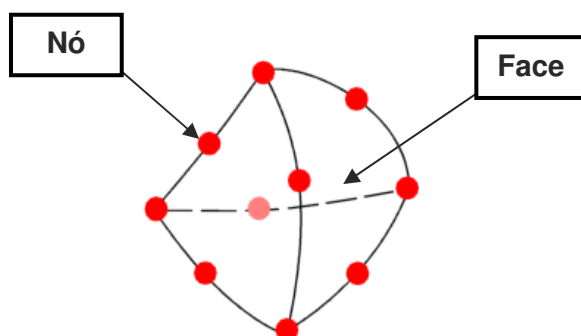
- A variação espacial das propriedades materiais pode ser manipulada com relativa facilidade;
- Regiões irregulares podem ser modeladas com grande precisão;
- O método é o mais indicado para problemas não lineares;
- As dimensões dos elementos podem ser facilmente alteradas;
- A interpolação espacial é muito mais realista e os problemas com as mais diversas condições de contorno podem ser facilmente trabalhados (PURI; ANANTHESWARAN, 1993).

Vários autores investigaram a transferência de calor e/ou massa em alimentos aplicando a formulação de elementos finitos (ZANGH et al., 1984; LOMAURO; BAKSHI, 1985; CHANDRA; SINGH, 1995). O método de elementos finitos (MEF) é um conjunto de técnicas eficientes que obtém soluções numéricas de equações diferenciais. O MEF pode ser aplicado para se obter soluções para equações que aparecem nos mais variados campos das ciências e em particular nos problemas de engenharia, física e química (CHUNG, 1978; ZIENKIEWICZ; MORGAN, 1983). O método é geral, no que diz respeito à geometria e às propriedades dos materiais. Corpos mais complexos e irregulares, compostos por diferentes materiais são facilmente representados,

pois formas irregulares podem ser aproximadas em razão de cada elemento poder ser diferente (CHUNG, 1978).

A confiabilidade da solução obtida usando o MEF está diretamente relacionada com a discretização do modelo, que deve representar o problema físico considerado (LYRA, 1993).

A discretização pode ser realizada através da partição do domínio  $\Omega$  em subdomínios denominados elementos finitos e, em cada elemento finito, as variáveis do problema são interpoladas localmente. A interpolação global será formada por sobreposição dos elementos, resultando, no caso, um sistema de equações diferenciais ordinárias (LYRA, 1993). A Figura 1 mostra um exemplo de discretização de um domínio, para uso do MEF.



**Figura 1.** Discretização de um domínio em sub-elementos tetraédricos que formam uma malha.

A solução desse sistema, após a inserção das condições de contorno, é obtida por um processo implícito de diferenças finitas e fornece os valores das concentrações nos nós dos elementos. Por interpolação local é possível determinar os perfis de concentração em qualquer parte (ponto) do sólido em qualquer tempo (CHUNG, 1978).

O uso de softwares que se baseiam nesta ferramenta é feito por profissionais das mais diversas áreas, que incluem construção civil, produção de biomateriais, mecanismos hidráulicos entre outros. O COMSOL



Multihysics<sup>®</sup> é um programa que aplica o MEF para resolver questões em uma vasta área de abrangência, solucionando os sistemas com rapidez.

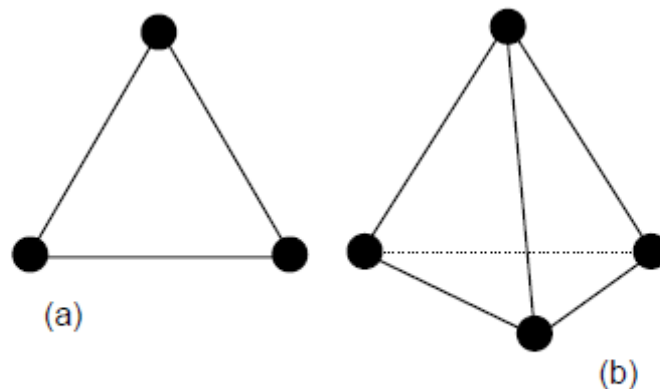
Para auxiliar na modelagem dos processos de difusão têm sido aplicados métodos de otimização, que são processos de ajuste para os fatores que os influenciam na tentativa de produzir a melhor resposta (BORSATO et al, 2011).

#### 1.4 OTIMIZAÇÃO SIMPLEX

Os métodos de otimização, segundo Burton e Nickless (1987), surgiram com a necessidade de se descrever em termos matemáticos ou regras a complexidade dos sistemas que ocorrem na prática. Muitos desses processos práticos são influenciados por mais de um fator e tenta-se buscar uma combinação de fatores que otimize o sistema ou conduza a uma melhor resposta (MORGAN et al., 1990). Porém o sucesso de um método de otimização depende da sua eficácia para encontrar o ótimo corretamente (HEDLUND; GUSTAVSSON, 1999). Os processos de otimização são divididos em etapas, caracterizadas por decisões sobre a função a ser observada, pela determinação dos fatores que influenciam significativamente a resposta e, por fim, pela otimização propriamente dita das variáveis selecionadas (EIRAS; ANDRADE, 1996).

O desenvolvimento de novos produtos, além de considerações técnicas, legais e mercadológicas, requer também processos de otimização que possam buscar melhores condições de processamento e formulação, com alta qualidade e baixo custo. No decorrer dos anos, vários métodos de otimização foram desenvolvidos (EIRAS; ANDRADE, 1996).

Uma proposta inovadora, conhecida por simplex, foi apresentada por Spendley et al. (1962). O simplex é uma figura regular que se desloca sobre uma superfície, de modo a evitar regiões de resposta não satisfatória. No espaço n-dimensional o simplex é um poliedro com faces planas contendo n+1 vértices, onde n é o número de variáveis, contínuas ou discretas, independentes (Figura 2).



**Figura 2.** Interpretação geométrica do simplex (a) para duas variáveis e (b) para três variáveis.

O método é um procedimento recorrente, que tende a levar o simplex a um valor ótimo através da reflexão de pontos específicos. Uma vez nas vizinhanças do ótimo, o simplex pode sofrer contração com o objetivo de determinar uma posição mais precisa (BEVERIDGE; SCHECHTER, 1987). O simplex é de fácil implantação nos processos automatizados. Sua aplicação é relativamente fácil e rápida, e permite, com boa margem de segurança, localizar a região ótima, apesar de não oferecer informações claras com respeito ao comportamento das variáveis (EIRAS; ANDRADE, 1996). Segundo Nakai *et al.* (1984), a otimização simplex é um procedimento automatizável para planejamentos experimentais seqüenciais. Uma vez estabelecidos os parâmetros para a condição inicial, novas seqüências experimentais são sugeridas pelo algoritmo. Assim, todos os experimentos podem ser orientados automaticamente em direção ao ótimo.

Uma variação do método de otimização Simplex, denominada Simplex Super Modificado, é apresentada com detalhes em Bona *et al.* (2000).

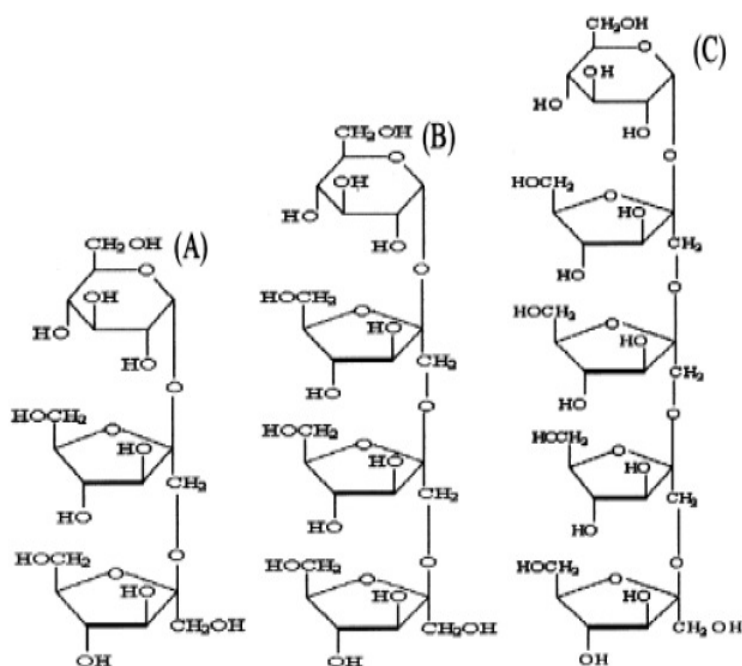
## 1.5 FRUTO-OLIGOSSACARÍDEOS

Comumente, a desidratação osmótica é realizada utilizando-se apenas sacarose como agente desidratante, contudo, em resposta à grande demanda dos consumidores por alimentos mais saudáveis (alimentos

funcionais) e de menor valor calórico, um grande número de adoçantes alternativos têm surgido desde os anos 80, e grande parte deles são oligossacarídeos. Os fruto-oligossacarídeos (FOS) se destacam, e são importantes principalmente por suas propriedades funcionais, mais do que pela sua doçura (PASSOS; PARK, 2003).

Este grupo de açúcares pode ser facilmente obtido pela hidrólise da inulina, presente naturalmente na chicória entre outros vegetais, ou por fermentação microbiana. À sua ingestão atribuem-se diversos efeitos benéficos à saúde, como por exemplo, prevenção de cáries dentárias, redução nos níveis séricos de colesterol total e lipídeos e estímulo do crescimento de bifidobactérias no trato digestivo (PASSOS; PARK, 2003).

Os fruto-oligossacarídeos (FOS) são oligômeros de frutose contendo de 2 a 10 monômeros na cadeia. Os três fruto-oligossacarídeos mais comuns são a 1 - cestose, nistose e frutofuranosil nistose, contendo 2, 3 e 4 monômeros de frutose respectivamente (Figura 3).



**Figura 3.** Estrutura química dos principais fructooligossacarídeos: (A) 1-cestose, (B) nistose e (C) frutofuranosil nistose (PASSOS; PARK, 2003).

Existem vários estudos que comprovam os efeitos benéficos da ingestão de FOS. Esses açúcares não convencionais foram classificados como auxiliares do trato intestinal, pois eles melhoram o metabolismo de *Bifidobacteria* e diminuem o pH do intestino grosso, destruindo bactérias putrefativas (HARTEMINK et al., 1997). O estímulo ao crescimento de probióticos, principalmente Bifidus e Acidophilus, que ocorre ao mesmo tempo que inibição do crescimento de microrganismos patogênicos, como *Escherichia coli* e *Clostridium perfringens*, levam a um equilíbrio da microbiota, promovendo uma série de benefícios ao organismo (YAMASHITA et al., 1984; SPIEGEL et al., 1994). Entretanto, as doses de ingestão diária de FOS devem ser bem observadas para evitar desconfortos intestinais, uma vez que a ingestão exagerada desse açúcar está associada a ocorrência de flatulências (PASSOS; PARK, 2003).

Oligofrutoses e inulina têm sido incorporados a diversos tipos de alimentos, principalmente em produtos de panificação de baixa caloria, por melhorar os aspectos sensoriais e reológicos (SILVA, 2008).

## 1.6 JUSTIFICATIVA

No Brasil, existe uma grande variedade de frutas, entre elas o melão que apresenta sabor atrativo e alto teor de água. No norte do estado do Paraná, vêm sendo cultivadas variedades de melões de alto valor comercial principalmente por seu sabor diferenciado.

A proposta de realizar a desidratação osmótica é uma alternativa de destinação às frutas que saem do campo com maior grau de amadurecimento e que se deteriorariam antes de chegar à mesa do consumidor. A partir deste processo pode-se gerar um novo produto cuja comercialização representaria menores prejuízos à cadeia de distribuição da fruta (TELES et al., 2006).

Visando ainda atender a demanda do consumidor por produtos mais saudáveis, seria interessante agregar um alimento pré-biótico, no caso os fruto-oligossacarídeos, ao novo produto gerado, que poderia ter a alegação de

propriedade funcional, de acordo com a legislação brasileira de alimentos da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (TELES et al., 2006).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a difusão multicomponente que ocorre durante a desidratação de pedaços de melão (*Cucumis melo L.*), utilizando uma solução de alta pressão osmótica composta por fruto-oligossacarídeos e sacarose.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a modelagem matemática da difusão multicomponente durante a desidratação osmótica em pedaços de melão;
- Aplicar o Método de Elementos Finitos para simulação do processo de difusão;
- Validar as respostas obtidas por simulação através de comparação com dados experimentais;
- Calcular o número de Biot e o coeficiente de transferência de massa no filme formado sobre a superfície da fruta;
- Incorporar um componente funcional ao alimento, reduzindo os teores de sacarose agregados à fruta, por meio de um procedimento simples e pouco oneroso.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PREPARO DOS PEDAÇOS DE MELÃO.

Os melões, produzidos em Assaí-PR, foram descascados e cortados em fatias, na região central, onde o diâmetro e o teor de açúcar não variam de maneira considerável. Este procedimento foi realizado para que se obtivessem unidades com maior semelhança possível. Posteriormente, para melhor aproveitamento, foram cortados troncos de pirâmide de base retangular, com volume médio igual a  $4,19 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ . E, assim que cortados, os pedaços de fruta foram imediatamente imersos na solução osmótica, para que não perdessem água antes de se iniciar o processo de desidratação osmótica.

#### 3.2 PREPARO DA SOLUÇÃO OSMÓTICA.

A solução osmótica foi preparada com concentração de 60 °Brix composto por 42% de sacarose comercial e 18% de FOS OrafatiP95 Beneo. As concentrações de cada açúcar foram determinadas a partir de testes preliminares e levaram em consideração as solubilidades e as quantidades máximas e mínimas de inserção do FOS em alimentos (BORSATO, 2011).

Como a solução aquosa apresentou densidade maior que os pedaços de melão, foi utilizado um suporte reticulado de polietileno para garantir que as amostras permanecessem imersas durante todo o processo de desidratação permitindo, com isso, manter as mesmas condições de contorno em todas as faces.

O estudo da desidratação osmótica foi feito em solução estática com densidade de  $1,23 \text{ g cm}^{-3}$ , pH em torno de 7 e viscosidade de 71,8 mPa.s, em recipiente fechado para evitar a evaporação, mantida sob refrigeração para a manutenção da temperatura de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  durante todo o processo.

A proporção fruta:solução, durante a imersão, foi de 1:25 para garantir que a concentração da solução osmótica permanecesse constante ao longo do processo, mesmo frente a saída de água oriunda da fruta.

O teor de açúcares (Brix) da solução foi medido no início do processo e periodicamente durante o tempo de imersão, para se confirmar que a concentração permanecia inalterada.

### 3.3 AMOSTRAGEM.

As amostras dos troncos de pirâmides de melões foram coletadas (em triplicatas), nos seguintes tempos: 1, 3, 5, 7, 10, 13, 15, 18, 21, 25 e 28 horas de imersão. Além disso, foram coletadas amostras de melão antes de serem colocadas na solução para que se quantificassem os açúcares e água originalmente presentes na fruta.

Todas as amostras foram medidas e pesadas após serem coletadas, as dimensões médias dos pedaços de melão foram, posteriormente, utilizadas durante a simulação do processo.

Assim que coletadas, pesadas e medidas, 1 g seguiu para extração e posterior análise de fruto-oligossacarídeos, e o restante era novamente pesado sendo encaminhado para a análise de umidade.

### 3.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.

A umidade foi determinada através de secagem em estufa a 105<sup>0</sup>C até peso constante (RICHARDSON, 1985; AOAC, 1984), com a amostra recém retirada da solução osmótica.

Para a análise do teor total de açúcares dissolvidos, ou Brix, foi utilizado refratômetro Abbe tipo WYA modelo 2WA-J (BORSATO et al., 2009). A cada amostra coletada, uma pequena gota era extraída e imediatamente analisada.



### 3.5 QUANTIFICAÇÃO DE FRUTO-OLIGOSSACARÍDEOS.

Para a quantificação de fruto-oligossacarídeos foi utilizado o kit enzimático Megazyme (Método AOAC 999.03/ Método AACC 32.32) contendo sacarase, frutanas, amostra controle de frutanas, amostra controle de sacarose e solução padrão de D-frutose (AOAC, 1984).

As amostras para essa análise foram obtidas a partir da extração a quente de 1 g da fruta desidratada. A temperatura e agitação foram mantidas por 15 min, para que os fruto-oligossacarídeos fossem totalmente extraídos.

Após o resfriamento, as amostras foram filtradas e o volume normalizado para 100 mL. Este material foi processado com os reagentes do kit enzimático e as absorvâncias medidas em 410 nm. Uma tabela contida no próprio kit foi utilizada para converter os valores obtidos em concentração de fruto-oligossacarídeos.

Dos teores de açúcares totais foram descontados os valores correspondentes a concentração de FOS em cada amostra.

### 3.6 FORMULAÇÃO EM ELEMENTOS FINITOS (MEF).

Com o intuito de simplificar a modelagem do processo a partir da formulação por elementos finitos algumas considerações foram propostas. A primeira delas é a de que a difusão do soluto ocorreu em um pedaço de fruta tridimensional que ocupa um volume  $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ , associado a um conjunto de coordenadas em  $x, y, z$ . Ou seja, sendo desprezadas as possíveis alterações no volume dos sólidos durante a desidratação.

A segunda hipótese admitida é a de que os coeficientes de difusão, ou difusividade mássica, são constantes em relação à concentração, independentemente da posição no sólido e do tempo de imersão. Esta consideração está associada à homogeneidade das amostras estudadas.

E, por fim, considerou-se que o processo predominante na mobilidade do solvente e solutos foi a difusão e que o processo ocorre em

condições praticamente isotérmicas.

A partir destas considerações as concentrações de sacarose  $C_1(x, y, z, t)$ , de água  $C_2(x, y, z, t)$  e de FOS  $C_3(x, y, z, t)$  em um determinado ponto  $P(x, y, z) \in \Omega$  e num tempo definido  $t$ , podem ser calculadas com base nas equações de Onsager (ONSAGER, 1945) como descritas a seguir (equação 1):

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_1}{\partial t} &= D_{11}\nabla^2 C_1 + D_{12}\nabla^2 C_2 + D_{13}\nabla^2 C_3 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} &= D_{21}\nabla^2 C_1 + D_{22}\nabla^2 C_2 + D_{23}\nabla^2 C_3 \\ \frac{\partial C_3}{\partial t} &= D_{31}\nabla^2 C_1 + D_{32}\nabla^2 C_2 + D_{33}\nabla^2 C_3\end{aligned}\quad \text{Equação 1}$$

Em que  $D_{ii}$  são as coeficientes de difusão principais,  $D_{ij}$  são os coeficientes de difusão cruzados e  $\nabla^2(\cdot) = \nabla \cdot \nabla(\cdot)$  é o operador laplaciano. Na desidratação as condições iniciais no biossólido são dadas de acordo com a equação 2:

$$\begin{aligned}C_1(x, y, z, 0) &= C_{1,0} \\ C_2(x, y, z, 0) &= C_{2,0} \\ C_3(x, y, z, 0) &= C_{3,0}\end{aligned}\quad x, y, z \in \Omega \quad \text{Equação 2}$$

Com  $C_{1,0}$ ,  $C_{2,0}$  e  $C_{3,0}$  são conhecidas.

Para as condições de contorno no processo de difusão sem agitação temos as seguintes equações:

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_1(\pm R, t)}{\partial n} &= \frac{Bi}{\alpha} [C_1 - C_{1,s}] \\ \frac{\partial C_2(\pm R, t)}{\partial n} &= \frac{Bi}{\alpha} [C_2 - C_{2,s}] \\ \frac{\partial C_3(\pm R, t)}{\partial n} &= \frac{Bi}{\alpha} [C_3 - C_{3,s}]\end{aligned}\quad \text{Equação 3}$$

Onde  $\Omega$  é o conjunto de pontos que descrevem a superfície de contorno do sólido;  $C_{1,s}$ ,  $C_{2,s}$  e  $C_{3,s}$  as concentrações dos solutos que estão diretamente em contato com a superfície do pedaço de melão;  $\partial/\partial n$ , o operador de derivada normal;  $a$  é a metade da largura no eixo  $z$  e  $Bi$  é o número de Biot de massa que expressa a razão entre a resistência interna e a resistência externa a transferência de massa (SCHWARTZERG; CHAO, 1982).

Conhecendo-se o valor do coeficiente de difusão ( $D_{ii}$ ) o termo  $h_m$ , que é o coeficiente de transferência de massa na película, que se forma ao redor do pedaço de melão, pode ser determinado a partir da equação 4 (SCHWARTZERG; CHAO, 1982).

$$Bi = \frac{h_m \cdot m \cdot a}{D_{ii}} \quad \text{Equação 4}$$

Em que  $m$  corresponde à razão entre as concentrações do componente de difusão na fruta e na solução, no infinito.

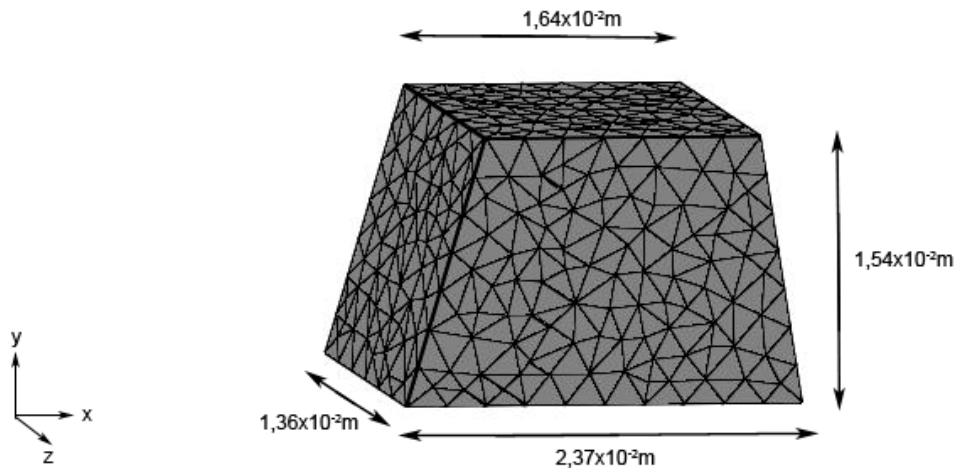
### 3.7 SIMULAÇÃO POR ELEMENTOS FINITOS.

Para simulação do processo de desidratação osmótica foi utilizado o software COMSOL Multiphysics 3.2 baseado no Método de Elementos Finitos (COMSOL, 2005).

A simulação foi realizada utilizando-se uma malha tetraédrica gerada automaticamente, sendo composta por 5440 elementos com 24948 graus de liberdade. Além disso, assumiu-se volume constante da amostra durante todo o processo.

O COMSOL® foi utilizado no módulo de transferência de massa com análise transiente. A Figura 4 mostra o sólido gerado pelo software com o domínio já subdividido na malha de elementos finitos tetraédricos e as

dimensões médias utilizadas. As dimensões utilizadas no desenho foram obtidas a partir das medidas realizadas durante o procedimento experimental.



**Figura 4.** Malha tetraédrica com as dimensões médias e orientação espacial utilizada.

### 3.8 AJUSTE DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO E DO NÚMERO DE BIOT.

Para que o programa simule a transferência de massa e calcule as concentrações em função do tempo e posição, é necessário fornecer os coeficientes de difusão, e demais parâmetros envolvidos no processo.

Os coeficientes de difusão, principais e cruzados bem como o número de Biot foram ajustados através do método de otimização simplex super-modificado (SPENDLEY *et al.*, 1962; NELDER *et al.*, 1965; WALTERS *et al.*, 1999).

Os dados resultantes da simulação foram comparados às concentrações obtidas experimentalmente. Os três valores dos erros (respostas) foram codificados de zero a um e transformados, por meio da função de desejabilidade, representada por uma média geométrica dos três valores obtidos (DERRINGER; SUICH, 1980). O conjunto que apresentou o maior erro foi substituído por um novo conjunto de valores gerados pelo

simplex. A sequência de etapas foi iterada até que os valores sugeridos pelo algoritmo se estabilizassem.

### 3.9 TESTE ESTATÍSTICO.

A comparação entre concentrações de sacarose, água e FOS simuladas e experimentais foi feita por meio do erro percentual, como forma de avaliar a qualidade do ajustamento (TELIS et al., 2004).

$$\%Erro = 100 \sum_{i=1}^N \left[ \frac{|\bar{C}_{calc} - \bar{C}_{exp}|}{\bar{C}_{calc}} \right] \frac{1}{N}$$

Equação 5

onde:  $\bar{C}_{calc}$  = concentração média estimada pela solução numérica;

$\bar{C}_{exp}$  = concentração experimental média;

N = número de observações consideradas.

### 3.10 MICROSCOPIA.

Para o preparo do material de análise foi aplicada a técnica de esfregação onde as lâminas histológicas são friccionadas contra pedaços de fruta, até que uma camada fina do alimento ficasse retido na superfície.

A amostra de melão foi recoberto com solução osmótica idêntica à utilizada durante o processo de difusão e as lâminas cobertas com lamínulas. As imagens foram observadas em fotomicroscópio Zeiss Axiophot durante 15 minutos, com captura sucessiva de imagens utilizando o programa AxioVision 4.7.2 com objetiva de 10X.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores correspondentes ao teor de umidade, de açúcares e de fruto-oligossacarídeos nos pedaços de melão, antes de iniciar o processo de desidratação osmótica foram, respectivamente, de 87,44%, 10,66% e 1,90%.

Todas as amostras coletadas tiveram as dimensões medidas e não foram verificadas contrações significativas das dimensões e volumes dos sólidos durante a desidratação. Esta constatação valida a condição simplificadora empregada, que trata o pedaço de melão como um sólido de volume fixo igual a  $R^3$  durante todo o processo de desidratação osmótica.

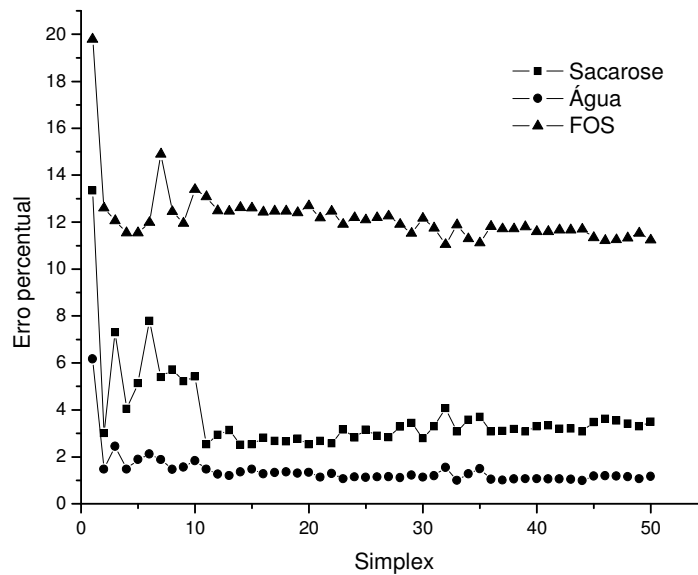
Tendo os valores das concentrações dos três componentes de difusão obtidos experimentalmente, foi dado início ao processo de otimização dos coeficientes de difusão e número de Biot de massa. Com a malha tetraédrica (Figura 4), fornecida pelo programa computacional, e o esquema de discretização temporal, as simulações foram conduzidas utilizando-se o conjunto de coeficientes sugerido pelo algoritmo de otimização.

O método partiu de uma figura plana de 11 vértices, ou seja,  $n+1$  sendo  $n$  o número de variáveis. Como o simplex super-modificado é um método com restrições, os limites inferiores e superiores de cada parâmetro foram estabelecidos baseados em dados da literatura (BORSATO et al., 2009) e ensaios preliminares que indicaram que as convergências para os valores de coeficientes de difusão se davam nas faixas indicadas na Tabela 1. Quanto mais restrita a faixa de limites mais rapidamente se dá a convergência na otimização das variáveis.

**Tabela 1.** Limite inferior e superior dos coeficientes de difusão ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) e do número de Biot de massa (adimensional) utilizados na otimização simplex.

<b>Variável independente</b>	<b>Limite inferior</b>	<b>Limite superior</b>
$D_{11} \times 10^{11}$	17,8	23,8
$D_{22} \times 10^{11}$	14,3	19,0
$D_{33} \times 10^{11}$	7,14	13,1
$D_{12} \times 10^{11}$	1,19	4,76
$D_{13} \times 10^{11}$	2,38	7,14
$D_{21} \times 10^{11}$	2,38	5,95
$D_{23} \times 10^{11}$	2,38	4,76
$D_{31} \times 10^{11}$	1,19	2,38
$D_{32} \times 10^{11}$	1,19	2,38
Biot	10	100

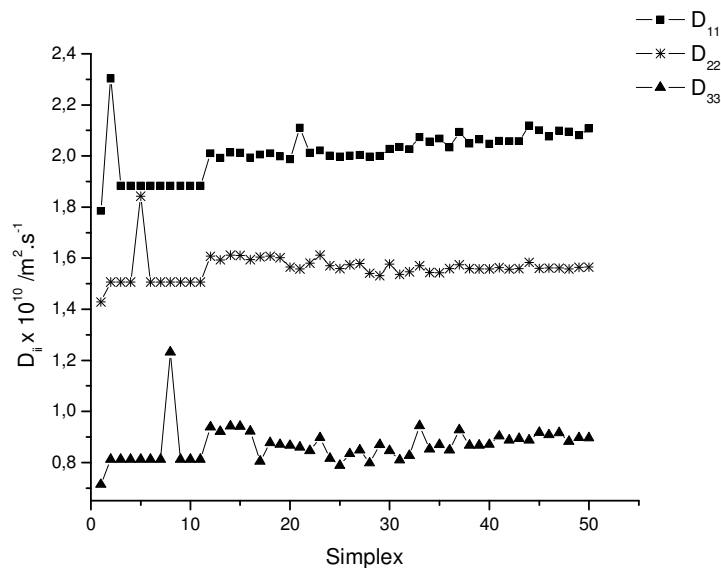
O algoritmo de otimização propôs combinações entre as variáveis que foram utilizadas pelo software através do MEF. O método iterativo foi mantido até que o menor erro fosse alcançado e os valores sugeridos para os coeficientes, principais e cruzados, e Biot se mantivessem estáveis. A Figura 5 mostra que os erros se estabilizaram a partir do simplex de número 45.



**Figura 5.** Erros percentuais da sacarose, água e FOS, quando comparados os valores de concentração obtidos por simulação e os experimentais.

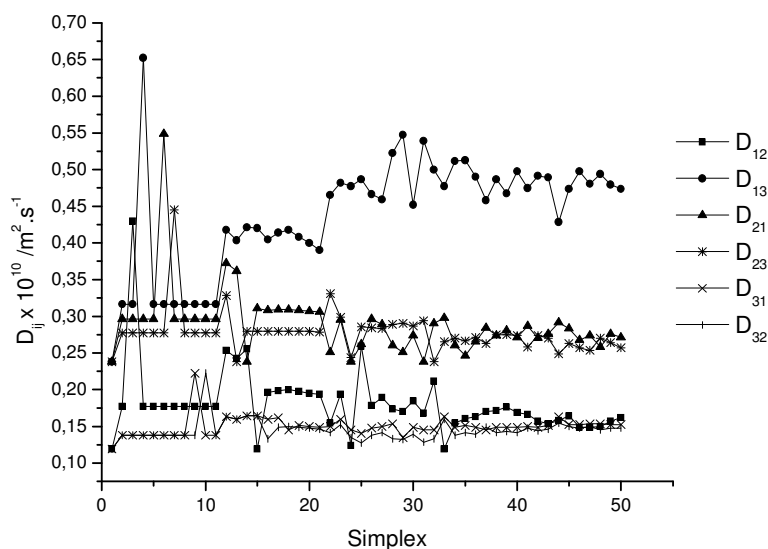
A estabilização dos valores para os três coeficientes principais ( $D_{11}$ ,  $D_{22}$ ,  $D_{33}$ ) pode ser observada na Figura 3. O coeficiente de difusão da sacarose em soluções aquosas muito diluídas, a 20 °C, é o dobro do verificado no sólido alimentar (os valores otimizados são apresentados na Tabela 2). O pedaço de melão apresenta uma porosidade, tortuosidade e componentes que interferem na difusão de solutos no líquido imobilizado da matriz sólida. Estes fatores interferem na difusão resultando em coeficientes efetivos menores do que aqueles verificados em soluções aquosas muito diluídas (LE MAGUER et al, 2003). Além disso, podemos verificar que o coeficiente de difusão do FOS, por se tratar de uma molécula mais complexa e de maior massa molar, é menor que o da sacarose.





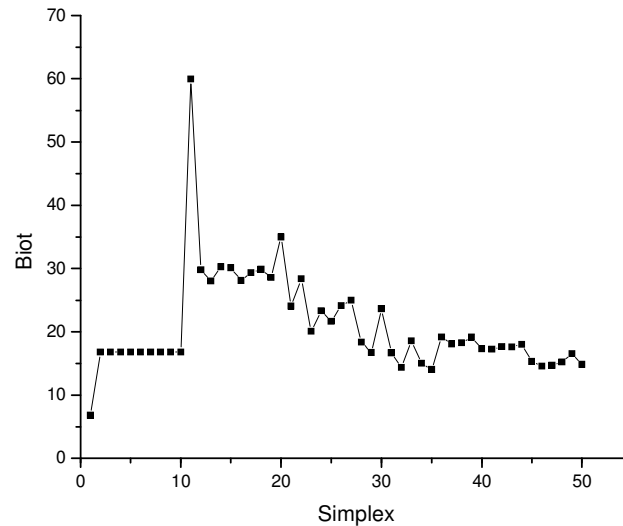
**Figura 6.** Coeficientes principais dos três componentes obtidos durante a otimização.

Os coeficientes cruzados, como era esperado, apresentaram valores menores que os principais e, além disso, como representam a interação entre os solutos e solvente, só se estabilizaram nos simplex finais (Figura 7). A análise dos coeficientes cruzados mostra que o FOS exerce uma maior influência na difusão da sacarose e da água.



**Figura 7.** Coeficientes cruzados dos três componentes durante o processo de otimização.

A estabilização do valor do número de Biot durante a otimização está apresentada na Figura 8.



**Figura 8.** Valores para o número de Biot (adimensional) obtidos através do Simplex Super-modificado.

A estabilização conjunta dos 9 coeficientes de difusão e do número de Biot aconteceu após 50 iterações. Os valores ótimos obtidos, bem como o coeficiente de transferência de massa do soluto na película, determinado a partir dos valores do número de Biot e dos coeficientes de difusão principais otimizados (equação 4), podem ser observados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Coeficientes de difusão, desvios obtidos, coeficiente de transferência de massa e número de Biot ajustados para o processo de desidratação osmótica de pedaços de melão.

	Sacarose	Água	FOS
Coeficientes principais ( $m^2s^{-1}$ )	$21,07 \times 10^{-11}$ ( $D_{11}$ )	$15,60 \times 10^{-11}$ ( $D_{22}$ )	$8,96 \times 10^{-11}$ ( $D_{33}$ )
Coeficientes cruzados ( $m^2s^{-1}$ )	$1,62 \times 10^{-11}$ ( $D_{12}$ )	$2,71 \times 10^{-11}$ ( $D_{21}$ )	$1,52 \times 10^{-11}$ ( $D_{31}$ )
	$4,74 \times 10^{-11}$ ( $D_{13}$ )	$2,57 \times 10^{-11}$ ( $D_{23}$ )	$1,48 \times 10^{-11}$ ( $D_{32}$ )
Erros	3,50%	1,17%	11,24%
$h_m$ ( $m.s^{-1}$ )*	$4,62 \times 10^{-7}$	$3,42 \times 10^{-7}$	$1,96 \times 10^{-7}$
Biot*		14,87	

\* valores relativos ao eixo z.

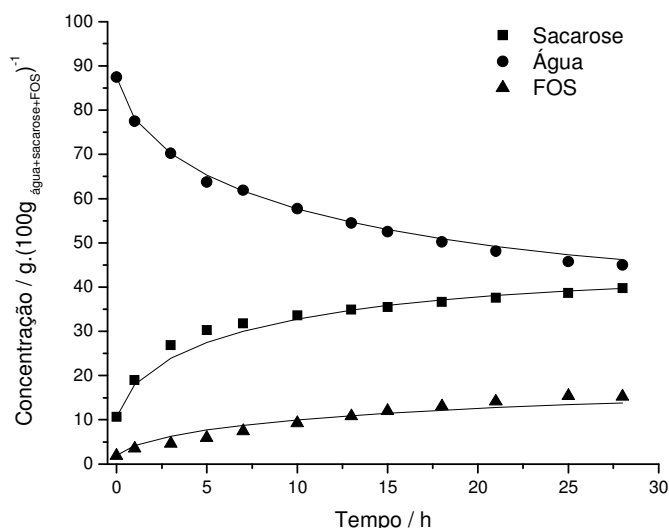
O valor dos erros entre os dados experimentais e simulados foi de 3,5% para a sacarose, 1,2% para a água e 11,2% para o FOS. Tais erros podem ser considerados aceitáveis, pois Ferrari e Hubinger (2008) quando determinaram os coeficientes efetivos de difusão para água e sacarose, na desidratação osmótica de cubos de melão, utilizando o modelo de Fick, obtiveram erro médio relativo entre 3,0 e 16,3% para perda de água e 3,1 e 25,0% para o ganho de açúcar.

Segundo Schwartzerg e Chao (1982), se o número de Biot de massa for maior que 200 o processo de difusão é limitado pela transferência interna de massa. Porém, para problemas mais complexos como aqueles verificados na difusão multicomponente, frequentemente se considera a influência da resistência externa em virtude da formação de um filme superficial. O valor otimizado para o número de Biot (Tabela 2) indica a influência da resistência oferecida pelo filme no processo de difusão em estudo.

Esta resistência, verificada na interface fruta-solução, pode estar associada a viscosidade da solução osmótica (71,8 mPa.s) que é maior que a viscosidade de uma solução aquosa de sacarose a 60 % cujo valor é de 58,5 mPa.s (LIDE, D. 1998). Além disso, o coeficiente de transferência de

massa ( $h_m$ ) calculado para o FOS é aproximadamente 2,4 e 1,8 vezes menor que os valores observados para a sacarose e água, respectivamente, indicando uma menor mobilidade do FOS através do filme.

A Figura 9 mostra, ao longo do tempo, o perfil de difusão da sacarose, do FOS e da água, com os valores das concentrações obtidos experimentalmente e com os obtidos por meio da aplicação do programa COMSOL Multiphysics 3.2, utilizando os valores dos coeficientes de difusão, principais e cruzados e do número de Biot otimizados no processo de desidratação em estudo (Tabela 2). A Figura mostra que grande perda de água e ganho de solutos, nos tecidos da polpa do melão, foram verificados nas primeiras horas do processo de desidratação.

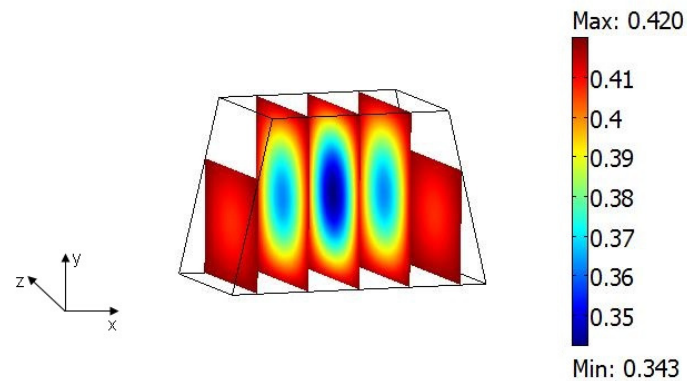


**Figura 9.** Perfil de distribuição das concentrações de sacarose, água e FOS durante a desidratação osmótica de pedaços de melão. Os pontos representam os dados experimentais e as linhas representam a simulação.

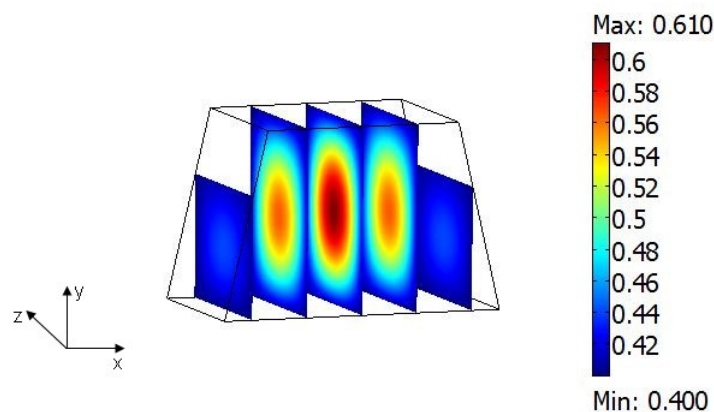
Um gráfico de fatias (slice plot) mostrando o perfil de distribuição da sacarose, água e FOS, ao longo da matriz do pedaço de melão, após 28 horas de simulação da imersão na solução osmótica, pode ser observado na Figura 10.

Nestes perfis obtidos por meio do aplicativo COMSOL Multiphysics, com os coeficientes e número de Biot otimizados, é possível notar a relação inversa entre os movimentos dos açúcares e da água gerado pelo gradiente de concentração. Enquanto a sacarose e o FOS migram da solução

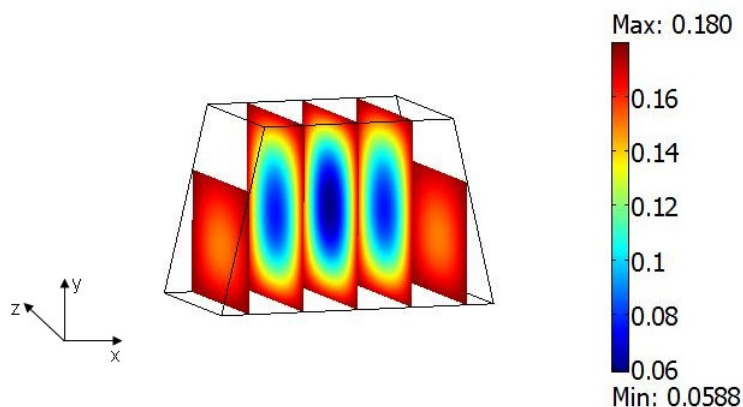
para a matriz, tornando suas concentrações maiores nas regiões mais externas, a água migra do interior da fruta para o meio externo. Assim que os pedaços de fruta são retirados da solução osmótica inicia-se um processo de distribuição dos solutos, onde a difusão ocorre somente no interior do bio-sólido até que as concentrações se tornem homogêneas em toda a sua extensão.



**Figura 10.** Perfil de concentração de sacarose no melão, após 28 horas de simulação do processo de difusão.



**Figura 11.** Perfil de concentração de água no melão, após 28 horas de simulação do processo de difusão.



**Figura 12.** Perfil de concentração de FOS no melão, após 28 horas de simulação do processo de difusão.

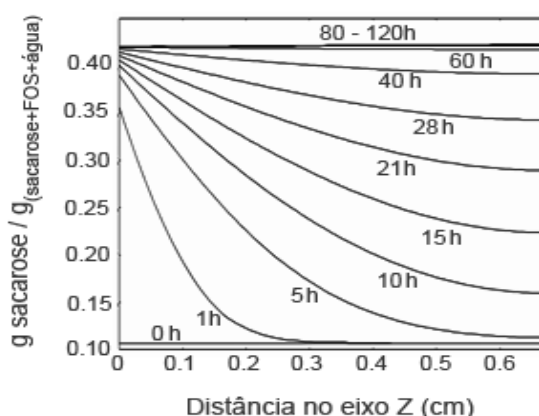
As Figuras 13, 14 e 15 mostra os perfis de distribuição da sacarose, água e FOS, respectivamente, ao longo do eixo z, durante 120 horas de simulação do processo de desidratação osmótica de pedaços de melão. A medida que o tempo de simulação do processo de desidratação aumenta o perfil de concentração tende ao valor das condições de contorno estabelecidas pela equação 2, isto é, 42 % de sacarose, 40% de água e aproximadamente 18% de FOS.

Devido a condição de contorno, estabelecida pela equação 3, em que se observa a influência do número de Biot, a maior concentração dos solutos foi encontrada nas bordas da amostra, na maior parte da simulação do processo. O mesmo acontece, contudo de maneira inversa, quando se leva em consideração a perda do solvente.

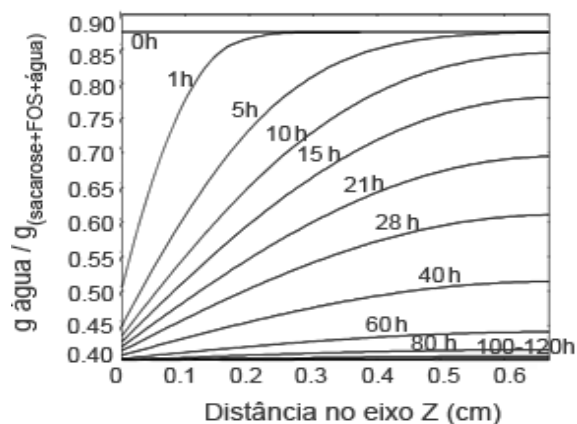
Inicialmente, as concentrações nas bordas não atingem as condições de contorno devido a influência da película formada na interface. No filme temos um fluxo de soluto em direção ao sólido e um fluxo de água em direção à solução. Isto cria um gradiente de concentração no filme fazendo com que o teor de soluto na borda do sólido seja inferior às condições de contorno estabelecidas. À medida que o tempo de desidratação aumenta, a concentração dos solutos no filme tende a se igualar a da solução, e com isso a condição de contorno é atingida também nas bordas do sólido.

Pode-se observar que após 80 horas de simulação do processo de difusão, a sacarose atingiu a concentração das condições de contorno, ou seja,  $42 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$  de solução (Figura 13) enquanto que a água atinge o limite imposto pelas condições de contorno após 100 horas de simulação (Figura 14). Isto se deve ao fato do coeficiente de difusão da sacarose ser 35% maior que aquele verificado para a água. A Figura 15 mostra que, mesmo após 120 horas, o FOS não atinge o limite de concentração do contorno, chegando neste tempo a 98% da concentração máxima ( $18\% \text{ m/m}$ ). Como já foi discutido anteriormente o FOS apresentou o menor coeficiente de difusão efetivo, possivelmente em virtude da maior complexidade da molécula quando comparada às estruturas da água e da sacarose (PASSOS; PARK, 2003).

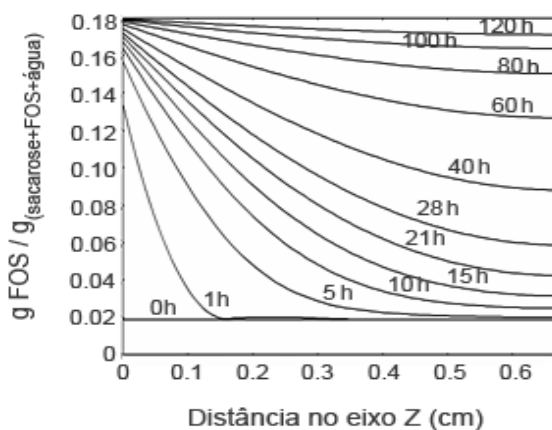
De acordo com a legislação brasileira, para um alimento ter alegação da propriedade funcional por adição de fruto-oligossacarídeos é necessário que ele tenha no mínimo 3g do ingrediente, se o alimento for sólido, por porção diária de consumo. Porém seu consumo não deve ultrapassar a quantidade de 30g de ingestão diária (BRASIL, 2008). Portanto, a modulação do processo, por meio da simulação em elementos finitos, permite estabelecer um teor deste componente que garanta as suas propriedades funcionais e que não ultrapasse os limites estabelecidos pela legislação.



**Figura 13.** Perfil de distribuição de concentração de sacarose no melão, durante 120 horas de simulação da difusão osmótica.



**Figura 14.** Perfil de distribuição de concentração de água no melão, durante 120 horas de simulação da difusão osmótica.

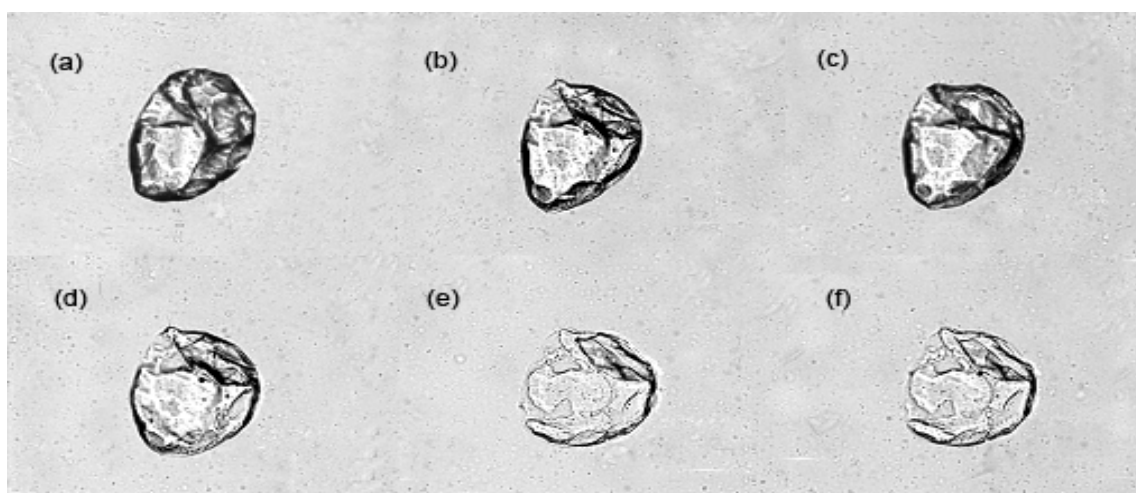


**Figura 15.** Perfil de distribuição de concentração de FOS no melão, durante 120 horas de simulação da difusão osmótica.

Com a realização da foto microscopia foi possível avaliar os efeitos físicos que a solução osmótica promove nos tecidos do alimento. A Figura 16 mostra uma célula do parênquima da polpa do melão Net que foi tratada com a mesma solução osmótica utilizada na desidratação e monitorada via foto-microscopia durante 15 minutos. É possível observar o efeito de plasmólise ocasionado pela pressão osmótica externa. De acordo com Yao (1997), quando um material celular é imerso em uma solução osmótica, os solutos penetram primeiro ao longo do volume extracelular. As propriedades seletivas da membrana celular restringem a entrada parcial ou total do soluto



no volume intracelular (dependendo das características do soluto), permitindo à água passar mais facilmente. O aumento na concentração do soluto no volume extracelular altera o equilíbrio e induz um fluxo de água através da membrana no sentido do volume intracelular para o extracelular. A partir desse momento, a célula inicia um processo de fragmentação do protoplasto formando subprotoplastos e, em tempos mais avançados a célula sofre lise sendo seu interior ocupado parcialmente pelos solutos.



**Figura 16.** Sequência do processo de plasmólise durante a desidratação osmótica. (a) tempo 0 (zero), (b) 2 minutos, (c) 4 minutos, (d) 6 minutos, (e) 11 minutos e (f) 15 minutos.

## 5 CONCLUSÕES

A otimização simplex acoplado às funções de desejabilidade mostrou-se uma ferramenta eficaz na busca dos principais parâmetros envolvidos no processo de difusão durante a desidratação osmótica de pedaços de melão.

As considerações propostas inicialmente, para simplificação da modelagem da difusão, foram válidas visto a concordância entre as concentrações simuladas e as experimentais.

Os coeficientes de difusão otimizados descrevem a difusão multicomponente de modo satisfatório, sendo o FOS o componente de difusão determinante, uma vez que seu coeficiente de difusão apresentou o menor valor entre as variáveis estudadas. O número de Biot calculado evidencia que o filme formado na interface solução/fruta interfere na difusão dos componentes através da superfície do bio-sólido alimentar.

Os valores das concentrações obtidos pela simulação mostraram-se coerentes e convergentes com os resultados experimentais, validando a aplicação do MEF para a desidratação osmótica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKTAS, T.; FUJII, S.; KAWANO, Y.; YAMAMOTO, S. Effect of some osmotic pre-drying treatments on drying kinetics, desorption isotherms and quality of vegetables. In I. Farkas (Ed.), **Proceedings of the 15th international drying symposium**, p. 877 – 883, 2006. Gödöllő, Hungary: Szent István University Publisher.

A.O.A.C. - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 15 a ed. Washington, 1984.

BCHIR, B.; BESBES, S.; KAROUI, R.; PAQUOT, M.; HATTIA, H.; BLECKER, C. Osmotic dehydration kinetics of pomegranate seeds using date juice as an immersion solution base. **Food and Bioprocess Technology**. v. 5, n. 3, p. 999 – 1009, 2012.

BEVERIDGE, G. S. G.; SCHECHTER, R. S. **Optimization theory and practice**. Tokyo: Mac Graw-Hill & Sons, 1970, 773p.

BRASIL. Resolução nº 19, de 30 de abril de 1999. Regulamento de procedimentos para registro de alimento com alegação de propriedades funcionais e ou de saúde em sua rotulagem. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, seção 1, p. 11, 3 mai. 1999.

BONA, E.; BORSATO, D.; SILVA, R. S. S. F.; HERRERA, R. P.; Aplicativo para otimização empregando o método simplex seqüencial. **Acta Scientiarum**, 22, 1201-1206, 2000.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; NÓBREGA, M. M.; MOREIRA, M. B.; SILVA, R. S. S. F.; BONA, E. Modelagem e simulação da desidratação osmótica em pedaços de abacaxi utilizando o método de elementos finitos. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2109 - 2113, 2009.

BORSATO, D.; ANDRADE, C. G. T. J.; PACCOLA, P. P. A.; PINA, M. V. R.; ORIVES, J. R.; SPACINO, K. R. Modelagem e simulação da difusão multicomponente durante a desidratação osmótica em pedaços de melão. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 22, n. 3, p. 379 -389, 2011.

BURTON, K. W. C.; NICKLESS, G. Optimization via Simplex, Part I. Background, Definitions and a Simple Application, **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 1, n.2, p. 135-149, 1987.

CARSLAW, H. S. & JAEGER, J. C. **Conduction of Heat in Solids**, 2ed, Oxford: University Press, 1959, 510p.

CHANDRA, P. K.; SINGH, R. P. **Applied numerical methods for food and agricultural engineers**. Boca Raton: CRC Press Inc, 1995, 500p.

CHIRALT, A.; FITO, P. Transport Mechanisms in Osmotic Dehydration: The Role of the Structure. **Food Science and Technology International**. v. 9, n. 3, p. 179 – 186, 2003.

CHUNG, T. J. **Finite Element Analysis in Fluid Dynamics**. New York: McGraw-Hill, 1978, 378p.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. London: Oxford University Press, 1975. 414p.

COMSOL MULTIPHYSICS. Version 3.2 for Windows (2005) Stockholm.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214-219, 1980.

DIXON, G. M.; JEN, J. J. Changes of sugar and acid of osmotic dried apple slices. **Journal of Food Science**, v. 42, n. 4, p. 1126–1131, 1977.

EIRAS, S.; ANDRADE J. C. O uso do simplex modificado como estratégia de otimização em química analítica. **Química Nova**, v. 19, n. 1, p.25-29, 1996.

FITO, P.; CHIRALT, A.; BETORET, M.; GRAS, M.; CHÁFER, M.; MARTINEZ-MONZÓ J.; ANDRÉS, A; VIDAL, D. Vacuum impregnation and osmotic dehydration in matrix engineering: Application in functional fresh food development. **Journal of Food Engineering**, v. 49, n. 2-3, p. 175-183, 2001.

GANJLOO, A.; RAHMAN, R. A.; BAKAR, J.; OSMAN, A.; BIMAKR, M. Kinetics Modeling of Mass Transfer Using Peleg's Equation During Osmotic Dehydration of Seedless Guava (*Psidium guajava* L.): Effect of Process Parameters. **Food and Bioprocess Technology**. v. 5, n. 6, p. 2151 – 2159, 2012.

GEANKOPLIS, C. J. **Mass Transport Phenomena**. Columbus: Ohio State Univ. Bookstores Edwards Brothers Inc., 1972. 495p.

GHEZ, R. **A primer of diffusion problems**, New York: John Wiley & Sons, 1988. 243p.

HARTEMINK, R.; VANLAERE, K. M. J.; ROMBOUTS, F. M. Growth of enterobacteria on fructo-oligosaccharides. **Journal of Applied Microbiology**, v. 83, n. 3, p. 367-374, 1997.

HAWKES, J.; FLINK, J. M. Osmotic concentration of fruit slices prior to freeze dehydration. **Journal of Food Process**, v. 2, n. 4, p. 265-284, 1978.

HEDLUND, P.; GUSTAVSSON, A. Design and evaluation of effective modified simplex method. **Analytica Chimica Acta**, v. 391, n. 3, p.257-267, 1999.

LAZARIDES, H. N.; KATSANIDES, E.; NICOILAIDES, A. Mass transfer kinetics during pre-concentration aiming at minimal solute uptake. **Journal of Food Engineering**, v. 25, n. 2, p. 151 - 166, 1995.

LE MAGUER, M.; SHI, J.; FERNANDEZ, C. Mass Transfer Behavior of Plant Tissues during Osmotic Dehydration. **Food Science and Technology International**. v. 9, n. 3, p. 187 – 192, 2003.

LIDE, D.R. Handbook of Chemistry and Physics. 78ed. CRC Press: New York, 1997-1998. p. 6-200.

LOMAURO, G. L.; BAKSHI, A.S. Finite Element Analysis of Moisture Diffusion in Stored Foods. **Journal of Food Science**. v. 50, n. 2, p. 392 - 396, 1985.

LOMBARDI, A.M.; ZARITZKI, N.E. Simultaneous diffusion of citric acid and ascorbic acid in prepeeled potatoes. **Journal of Food Process Engineering**. v. 19, n. 1, p. 27-48, 1993.

LYRA, P. R. M. Finite elements analysis of parabolic problems:combined influence of adaptive mesh refinement and automatic time step control. **Revista Brasileira de Ciências Mecânicas**. v. 15, n. 2, p.172-198, 1993.

MANNHEIM, C. H.; LIU, J. X.; GILBERT, S. G. Control of water in foods during storage. **Journal of Food Engineering**, v. 22, n. 1-4 , p. 509-532, 1994.

MORGAN, E.; BURTON, K. W.; NICKLESS, G. Optimization using the super modified simplex method. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 8, n. 2, p. 97-107, 1990.

NAKAI, S.; KOIDE, R.; EUGESTER, K. A. A new mapping super-simplex optimization for food products and process development. **Journal of Food Science**, v. 49, n. 4, p. 1143-1148, 1984.

NANJUNDASWAMY, A. M.; RADHAKRISHNAIAH SETTY, G.; BALACHANDRAN, C.; SAROJA, S.; MURTHY REDDY, K. B. S. Studies on development of new categories of dehydrated product from indigenous fruit. **Indian Food Packer**, v. 22, n. 1, p. 91–93, 1978.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. **The Computer Journal**, v. 7, n. 4, p. 308-312, 1965.

ONSAGER, L. Theories and problems of liquid diffusion. **Annals of the New York Academy of Science**, v. 46, 241-265, 1945.

PASSOS, L. M. L.; PARK, Y. K. Fruto-oligossacarídeo: implicações na saúde humana e utilização em alimentos. **Ciência Rural**, v. 33, n. 2, p. 385-390, 2003.

PONTING, J. D. Osmotic dehydration of fruits: recent modifications and applications. **Process Biochemistry**, v. 8, n. 12, p. 18 - 20, 1973.

PURI, V. M.; ANANTHESWARAN, R. C. The finite-element method in food processing: a review. **Journal of Food Engineering**. v. 19, n. 3, p. 247-274, 1993.

RAKOTONDRAMASY-RABESIAKA, L.; HAVET, J-L; PORTE, C; FAUDUET, H. Estimation of effective diffusion and transfer rate during the protopine extraction process from *Fumaria officinalis* L. **Separation and Purification Technology**. v. 76, n. 2, p. 126 - 131, 2010.

RAOULT-WACK, A. L. Recent advances in the osmotic dehydration of foods. **Trends in Food Science & Technology**, v. 5, n. 8, p. 255-260, 1994.

RICHARDSON, G. H. **Standard Methods for Examination of Dairy Products**. 5ed. Washington: American Public Health Association, 1985, 412p.

SAGAR, V. R., SURESH, P. K. Recent advances in drying and dehydration of fruits and vegetables: a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 1, p. 15 - 26, 2010.

SCHWARTZBERG, H. G.; CHAO, R. Y. Solute diffusivities in leaching process **Food Technology**. v. 36, n. 2, p. 73, 1982.

SILVA, C.E.V. **Produção enzimática de fruto oligossacarídeos (FOS) por leveduras a partir do melão de cana-de-açúcar**. 2008. 52f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2008.

SPENDLEY, W.; HIMSWORTH, F. R.; HEXT, G. R. Sequential application of simplex designs in optimization and evolutionary operation. **Technometrics**, v. 4, n. 4, p. 441 - 461, 1962.

SPIEGEL, J. E. et al. Safety and benefits of fructooligosaccharides as food ingredients. **Food Technology**, v. 48, n. 1, p. 85-89, 1994.

TELES, U. M.; FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, S.; LIMA, A. S.; MAIA, G. A.; FIGUEIREDO, R. W. Optimization of osmotic dehydration of melons followed by air-drying. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 41, n. 6, p. 674 - 680, 2006.

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**. v. 61, n. 2, p. 253-259, 2004.

TORREGGIANI, D. Osmotic dehydration in fruit and vegetable processing. **Food Research International**, v. 26, n. 1, p. 59-68, 1993.

WALTERS, F. H.; MORGAN, S. L.; PARKES, L. R.; DEMING, S. N. **Sequential simplex optimization**. Karskrona: Licensed electronic reprint by Multisimplex AB, 1999. 403p.

YAMASHITA, K.; KAWAI, K.; ITAKAMURA, M. Effects of fructooligosaccharids on blood-glucose and serum lipids in diabetic subjects. **Nutrition Research**, v. 4, n. 6, p. 961-966, 1984.



YAO, Z. LE MAGUER, M. Analysis of mass transfer in osmotic dehydration based on profiles of concentration, shrinkage, transmembrane flux and bulk flow velocity in the domain of time and space. **Journal of Food Process Engineering**, v. 20, n. 5, p. 401-414, 1997.

ZHANG, T ; BAKSHI, A. S.; GUSTAFSON, R.J.; LUND, D.B. Finite element analysis of nonlinear water diffusion during rice soaking. **Journal of Food Science**. v. 49, n. 1, p. 246-250, 1984.

ZIENKIEWICZ, O. C.; MORGAN, K. **Finite elements and approximation**. New York: John Wiley & Sons, 1983, 328p.

ZORRILLA,S. E.; RUBIOLLO,A.C. A model for using the diffusion cell in the determination of multicomponent diffusion coefficients in gels or foods. **Chemical Engineering Science**. V. 49, n. 13, p. 2123 - 2128, 1994.