

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Tratamento térmico de polpa de acerola via aquecimento ôhmico

- Tese de Doutorado -

Giovana Domeneghini Mercali

Porto Alegre

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Tratamento térmico de polpa de acerola via aquecimento ôhmico

Giovana Domeneghini Mercali

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para
para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Fenômenos de Transporte e Operações
Unitárias

Orientadores:

Prof.^a Dr.^a Ligia Damasceno Ferreira Marczak

Prof.^a Dr.^a Isabel Cristina Tessaro

Porto Alegre

2013

Dedico este trabalho ao meu esposo, Eddie, aos meus pais, Gervásio e Egide, a minha irmã, Gabriele, e as minhas tias, Idene e Terezinha, pelo constante estímulo, pelo apoio incondicional, pelo carinho e companheirismo.

Agradecimentos

Às minhas orientadoras, Lígia Damasceno Ferreira Marzack e Isabel Cristina Tessaro, por mostrarem-me o caminho a seguir, motivando-me e auxiliando-me ao longo deste trabalho.

A todos os professores que me impulsionaram na vida acadêmica e ao Departamento de Engenharia Química pela disponibilidade da utilização da estrutura física dos laboratórios.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS e a CNPq pela oportunidade de aprimoramento científico.

À colega Júlia Sarkis pela parceria na execução deste trabalho e por ser uma companheira durante todo o doutorado.

Aos colegas de laboratório pela ajuda e pelos agradáveis momentos que passamos juntos.

À Débora Pez Jaeschke, bolsista de Iniciação Científica, pelo auxílio na execução dos experimentos.

Aos colegas da Pós-Graduação pela convivência e amizade durante todo o curso.

À Ohio State University e aos professores Sudhir Sastry e Steven Schwartz pelo apoio durante a realização do doutorado sanduíche.

Aos amigos que conheci em Columbus e Wooster pela acolhida durante a minha estada nos Estados Unidos.

À minha família, em especial minhas tias, Idene e Terezinha, e minha irmã, Gabriele, por sempre me apoiarem nos momentos difíceis, estando ao meu lado no dia a dia de muito trabalho.

Ao meu esposo, Eddie, por estar sempre ao meu lado amando-me e apoiando-me em cada passo dado.

Aos meus pais, Gervásio e Égide, pelo apoio constante e por darem-me ensinamentos com base firme nos princípios de ética, que levarei sempre ao longo da minha vida.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado *Tratamento térmico de polpa de acerola via aquecimento ôhmico*, elaborada por Giovana Domeneghini Mercali, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Cristianini

Prof.^a Dr.^a Eunice Valduga

Prof. Dr. Caciano Pelayo Zapata Noreña

Resumo

Este trabalho aplicou uma tecnologia alternativa para a obtenção de polpa de acerola pasteurizada com alto valor agregado mediante a aplicação de uma técnica promissora de processamento, o aquecimento ôhmico. O objetivo principal foi estudar essa tecnologia, avaliando sua aplicabilidade no tratamento térmico de alimentos líquidos e também a influência das variáveis de processo sobre a degradação de compostos nutricionais da polpa. Inicialmente, foram determinadas algumas propriedades físicas de polpa de acerola - tais como massa específica, condutividade elétrica, calor específico, difusividade térmica e condutividade térmica - para posterior utilização desses dados em estudos envolvendo a modelagem do processo de aquecimento ôhmico. Os resultados obtidos demonstram que é possível a utilização das propriedades físicas da água, uma vez que os valores encontrados experimentalmente são muito próximos aos valores tabelados para a água pura. Na sequência, um sistema de aquecimento ôhmico em escala de bancada foi projetado, construído e validado. Foi realizada uma avaliação dos parâmetros críticos de processo durante a operação do sistema de aquecimento ôhmico. Após a construção de três células ôhmicas, o aparato desenvolvido tornou-se adequado para a realização de estudos e testes envolvendo o tratamento térmico de polpas de frutas. Em seguida, foram realizados estudos avaliando a degradação da vitamina C, de antocianinas e também perdas de cor em polpa de acerola após o tratamento térmico da mesma pela aplicação do processo de aquecimento ôhmico e aquecimento convencional (aquecimento por transferência de calor em célula encamisada). Nesses estudos foram analisadas diferentes condições de processamento, visando uma maior conservação dos compostos nutricionais. No primeiro estudo, a tecnologia de aquecimento ôhmico foi estudada através de um planejamento fatorial onde o teor de sólidos totais da polpa (2 a 8%) e a tensão (120 a 200 V) do sistema de aquecimento foram as variáveis avaliadas. Ambas variáveis influenciaram significativamente a degradação do ácido ascórbico. A tensão exerceu efeito positivo, ou seja, um aumento da tensão promoveu um aumento da degradação do composto. Por outro lado, a variável teor de sólidos exerceu um efeito negativo sobre a variável de resposta. A comparação com o processo convencional de pasteurização demonstrou que o aquecimento ôhmico, quando realizado com baixos valores de tensão, apresenta valores de degradação ácido ascórbico bastante semelhantes aos do aquecimento convencional. Contudo, altos valores de tensão promoveram uma maior degradação de composto. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento de reações eletroquímicas quando elevados gradientes de tensão são utilizados; essas reações catalisam as vias de degradação do ácido ascórbico na presença de oxigênio. No segundo estudo conduzido, foi avaliado o efeito da frequência do campo elétrico (10 a 10^5 Hz) na degradação do ácido ascórbico e na alteração de cor da polpa de acerola durante o aquecimento ôhmico comparativamente ao aquecimento convencional. Os resultados demonstraram que a utilização de baixa frequência (10 Hz) resultou em maior taxa de degradação de ácido ascórbico e maiores alterações de coloração devido a reações eletroquímicas. O aquecimento ôhmico utilizando frequência acima de 100 Hz e a tecnologia convencional apresentaram taxas de degradação de ácido ascórbico e alterações de cor similares, indicando que acima de 100 Hz as reações eletroquímicas são minimizadas e o principal mecanismo de degradação é a oxidação. O aumento da frequência para valores acima de 100 Hz não afetou a cinética de degradação de ácido ascórbico e as mudanças de cor. Esse comportamento foi observado mesmo em altas frequências onde não há tempo suficiente para a polarização de equilíbrio ser

estabelecida e, portanto, as moléculas não são capazes de se reorientar no campo elétrico variando rapidamente. No terceiro estudo, foi investigada a influência da presença de sólidos quando se utiliza diferentes frequências de campo elétrico por meio da comparação da cinética de degradação de ácido ascórbico na polpa e no soro (obtido por centrifugação da polpa). Os resultados mostraram um comportamento distinto da cinética de degradação entre a polpa e o soro na faixa de frequências entre 10 e 1000 Hz, indicando que a presença de partículas sólidas pode afetar tanto as taxas de aquecimento no meio circundante, como também o processo de polarização estimulado pelo campo elétrico oscilante. Os sólidos insolúveis presentes na polpa podem participar de interações que restringem as orientações dipolares, afetando o tempo de relaxamento das moléculas. Estes fenômenos podem ter influenciado a capacidade de doar hidrogênio em reações de oxidação. Por fim, um estudo avaliando o efeito do aquecimento ôhmico e convencional sobre a cinética de degradação de antocianinas monoméricas de polpa de acerola em temperaturas variando de 75 a 90 °C foi conduzido. Os resultados indicaram mecanismos de degradação similares visto que as constantes de velocidade foram estatisticamente semelhantes em todas as temperaturas, os parâmetros termodinâmicos apresentaram valores aproximados para ambas as tecnologias de aquecimento e o valor de energia de ativação para os dois processos foi equivalente. De um modo geral, os resultados obtidos no presente trabalho demonstraram que o aquecimento ôhmico pode ser visto como uma tecnologia potencial para o tratamento térmico dos alimentos que contêm níveis significativos de antocianinas e ácido ascórbico. Para tanto, é necessário a utilização de materiais adequados na confecção dos eletrodos e sensores de temperatura e também a utilização frequências de campo elétrico mais elevadas, para evitar a ocorrência de reações eletroquímicas. Os estudos que avaliaram os efeitos não térmicos associados com a passagem de eletricidade pelo alimento na degradação dos compostos bioativos demonstraram que a utilização de corrente elétrica alternada acima de 100 Hz não influencia na degradação desses compostos.

Abstract

The aim of the present work was to develop an alternative method for pasteurization of acerola pulp using a promising processing technology: ohmic heating. The main objective was to study this technology, to evaluate its applicability for the heat treatment of liquid foods and also to study the influence of process parameters on the degradation of the nutritional compounds of the pulp. Initially, some physical properties of the acerola pulp - such as density, electrical conductivity, specific heat, thermal diffusivity and thermal conductivity - were determined for subsequent studies aiming to model the ohmic heating process. The results showed that the thermophysical properties of the pulp are close to the thermophysical properties of the pure water. Further, a bench scale ohmic heating system that operates in batch mode, was designed, built and validated. An assessment of the critical process parameters during operation of the ohmic heating system was performed. After the construction of three ohmic cells, the apparatus developed was appropriate to run experiments for the heat treatment of fruit pulps and juices. In addition, studies were conducted to evaluate vitamin C and anthocyanins degradation, as well as loss of color, in acerola pulp after heat treatment by ohmic and conventional heating (heat transfer in jacketed cell). Different processing conditions were investigated to enhance preservation of the nutritional compounds. In the first study, the ohmic heating technology was studied using a Central Composite Rotatable Design in which the variables evaluated were the total solids content of the pulp (2 – 8 g/100g) and the heating voltage (120 – 200 V). Both variables significantly influenced the degradation of ascorbic acid. The voltage gradient had a positive effect, i.e., an increase in the voltage gradient lead to an increase in the ascorbic acid degradation. Moreover, the solids content negatively affected the dependent variable. Ohmic heating, when performed with low voltage gradients, exhibited ascorbic acid degradation similar to conventional heating. However, high voltage gradients increased ascorbic acid degradation. This behavior may be explained by the increase of electrochemical reactions when using high voltage gradients, which can adversely affect the ascorbic acid and catalyze the degradation pathways in the presence of oxygen. In the second study, the effect of the electric field frequency (from 10 to 10^5 Hz) on ascorbic acid degradation and color changes in acerola pulp during ohmic heating was evaluated and this technology was compared with the conventional heating process. Low electric field frequency (10 Hz) showed higher ascorbic acid degradation and higher color changes probably due to occurrence of electrochemical reaction. Ohmic (above 100 Hz) and conventional heating processes showed similar degradation rates of ascorbic acid. This might be an indication that above 100 Hz the electrochemical reactions were probably minimized and the mainly mechanism of degradation is the oxidation. The increase of the field frequency (above 100 Hz) during ohmic heating did not affect the degradation kinetics of ascorbic acid. This was observed even at high frequencies where the molecules are not able to reorient in the rapidly varying electric field and there is no time for an equilibrium polarization to be established. The third study investigated the influence of the presence of solids when different frequencies were used by comparing the degradation kinetics of the pulp and the serum (obtained by pulp centrifugation). A distinct behavior between the degradation kinetics of the pulp and the serum in the range of frequencies between 10 and 1000 Hz indicates that the presence of solids may have an influence on ascorbic acid degradation. The presence of solid particles might affect both the heating rates in the surrounding medium and the polarization process stimulated by the oscillating electric field. The pulp had insoluble solids which may

have participated on bonding interactions that restrict the dipolar orientations affecting the relaxation time of the molecules. These phenomena may have influenced the hydrogen-donating capability in oxidation reactions. Finally, a study to evaluate the effect of ohmic and conventional heating on the degradation kinetics of monomeric anthocyanins of acerola pulp at temperatures ranging from 75 to 90 °C was conducted. The results indicate similar mechanisms of degradation when using ohmic and conventional heating since the rate constants were statistically similar in all temperatures evaluated, all thermodynamic parameters showed close values for both heating technologies and ohmic and conventional heating showed the same value of activation energy. Overall ohmic heating can be seen as a potential technology for heat treatment of foods containing significant levels of anthocyanins and ascorbic acid. Therefore, it is importance to use either inert coatings on electrodes and sensors, and high frequency electric currents to control electrochemical reactions. Studies to evaluate the “non-thermal” effects associated with using electricity during a thermal process showed that the passage of alternating electric current through the product (above 100 Hz) did not influence the degradation of bioactive compounds, since comparative results between this technology and conventional heating were similar.

Sumário

Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Acerola: características físico-químicas e propriedades físicas.....	5
2.1 Revisão bibliográfica.....	6
2.1.1 Acerola	6
2.1.2 Determinação de propriedades físicas em alimentos	13
2.2 Material e Métodos.....	20
2.2.1 Polpa de acerola	21
2.2.2 Análises físico-químicas	22
2.2.3 Análises físicas.....	23
2.2.4 Tratamento estatístico	27
2.3 Resultados e Discussão	28
2.3.1 Caracterização físico-química da polpa de acerola.....	28
2.3.2 Determinação das propriedades físicas da polpa de acerola	29
2.4 Conclusões.....	38
2.5 Referências bibliográficas	39
Capítulo 3 - Aquecimento ôhmico	45
3.1 Revisão bibliográfica e fundamentos teóricos	45
3.1.1 Conceitos.....	47
3.1.2 Princípio.....	49
3.1.3 Histórico.....	51
3.1.4 Configurações	53
3.1.5 Fatores críticos do processo	55
3.2 Material e métodos	63
3.2.1 Construção e calibração do sistema de aquecimento ôhmico	63
3.2.2 Investigação das causas de formação de bolhas.....	69
3.2.3 Influência da concentração de sólidos totais na condutividade elétrica.....	73
3.3 Resultados e discussão	73
3.3.1 Construção e validação do aquecedor ôhmico	73
3.3.2 Investigação das causas de formação de bolhas.....	79
3.3.3 Influência da concentração de sólidos totais na condutividade elétrica.....	95

3.4 Conclusões	98
3.5 Referências bibliográficas	101
Capítulo 4 - Estudo da degradação de vitamina C em polpa de acerola durante tratamento térmico	105
4.1 Revisão bibliográfica e fundamentos teóricos	105
4.1.1 Vitamina C: estrutura e propriedades gerais.....	105
4.1.2 Degradação da vitamina C durante o aquecimento ôhmico	109
4.2 Artigo - <i>Study of vitamin c degradation in acerola pulp during ohmic and conventional heat treatment</i>	112
4.2.1 Introduction	113
4.2.2 Materials and methods.....	115
4.2.3 Results and discussion	119
4.2.4 Conclusion	126
4.3 Artigo - <i>Ascorbic acid degradation and color changes in acerola pulp during ohmic heating: effect of electric field frequency.</i>	126
4.3.1 Introduction	127
4.3.2 Materials and methods.....	129
4.3.3 Results and discussion	134
4.3.4 Conclusion	143
4.4 Artigo - <i>Ascorbic acid degradation in acerola pulp and acerola serum during ohmic heating: effect of electric field frequency and solids content.</i>	144
4.4.1 Introduction	145
4.4.2 Materials and methods.....	147
4.4.3 Results and discussion	150
4.4.4 Conclusion	155
4.5 Referências bibliográficas	156
Capítulo 5 - Estudo da degradação de antocianinas em polpa de acerola durante tratamento térmico	163
5.1 Revisão bibliográfica e fundamentos teóricos	163
5.2 Artigo: <i>Degradation kinetics of anthocyanins in acerola pulp: Comparison between ohmic and conventional heat treatment</i>	166
5.2.1 Introduction	167

5.2.2 Materials and methods	168
5.2.3 Results and discussion	173
5.2.4 Conclusion	179
5.3 Referências bibliográficas	180
Capítulo 6 - Considerações finais.....	184
Anexo A.....	189
Anexo B.....	211
Anexo C.....	237

Lista de figuras

Figura 2.1 – Produção brasileira de acerola por região em 1996.	7
Figura 2.2 – Estrutura dos frutos: (e) epicarpo; (m) mesocarpo; (ec) endocarpo; (s) semente. .	8
Figura 2.3 – Fluxograma simplificado do processamento de polpa de acerola pasteurizada congelada.	12
Figura 2.4 – Fluxograma do processo para obtenção de polpa de acerola congelada.	22
Figura 2.5 – Fotografia do calorímetro construído para execução dos experimentos.	24
Figura 2.6 – Amostras de polpa de acerola dispostas em embalagens de polietileno.	24
Figura 2.7 – Fotografia do aparato experimental para determinação da difusividade térmica: (a) célula de cobre e termopar; (b) célula fechada.	25
Figura 2.8 – Massa específica da polpa de acerola em função da temperatura para diferentes teores de sólidos totais.	30
Figura 2.9 – Curva de contorno para a massa específica da polpa de acerola em função da temperatura e do teor de sólidos totais.	32
Figura 2.10 – Condutividade elétrica da polpa de acerola em função da temperatura para diferentes teores de sólidos totais.	33
Figura 2.11 – Curva de contorno para a condutividade elétrica da polpa de acerola em função da temperatura e da concentração de sólidos totais.	35
Figura 3.1 – Diagrama esquemático mostrando o princípio de funcionamento do aquecimento ôhmico.	50
Figura 3.2 – Configurações utilizadas no processo de aquecimento ôhmico: (a) batelada, (b) transversal e (c) colinear. Adaptado de Goullieux e Pain (2005).	54
Figura 3.3 – Cenários de aquecimento: (a) partícula de menor condutividade elétrica em cenário bypass; e (b) partícula de maior condutividade elétrica em cenário de enfraquecimento de campo. Adaptado de Sastry e Salengke (1998).	61
Figura 3.4 – Cenários de enfraquecimento do campo pela presença de sólidos aglomerados (mais condutivo do fluido) de forma a ocupar parte da seção transversal da tubulação. Adaptado de Sastry e Salengke (1998).	62
Figura 3.5 – Diagrama esquemático do sistema de aquecimento ôhmico (T = sensor de temperatura; VT = medidor de tensão e A = medidor de corrente elétrica).	64
Figura 3.6 – Interface gráfica do software para aquisição de dados.	65

Figura 3.7 – Fotografia das células ôhmicas: (a) célula #1 e (b) célula #2.....	67
Figura 3.8 – Fotografia (a) da célula ôhmica #3 e (b) do sistema de agitação e resfriamento.	67
Figura 3.9 – Fotografia do sistema de aquecimento ôhmico com mesa agitadora.	68
Figura 3.10 – Fluxograma de operação para obtenção de polpa de acerola desaerada.....	70
Figura 3.11 – Diagrama esquemático que mostra o posicionamento dos sensores de temperatura no interior da células ôhmicas: (a) célula #1, (b) célula #2 e (c) célula #3.	72
Figura 3.12 – Condutividade elétrica em função da temperatura para polpa de acerola medida em condutivímetro e em aquecedor ôhmico: célula ôhmica #1.....	76
Figura 3.13 – Condutividade elétrica em função da temperatura para polpa de acerola medida em condutivímetro e em aquecedor ôhmico: célula ôhmica #2.....	78
Figura 3.14 – Condutividade elétrica em função da temperatura para polpa de acerola medida em condutivímetro e em aquecedor ôhmico: célula ôhmica #3.....	78
Figura 3.15 – Condutividade elétrica em função da temperatura durante o aquecimento ôhmico de polpas não desaerada e desaeradas por diferentes intervalos de tempo.	80
Figura 3.16 – Condutividade elétrica em função da temperatura durante o aquecimento ôhmico de polpas não desaeradas (ND) e desaeradas por diferentes processos: ultrassom e vácuo (U+B) e ultrassom, vácuo e aquecimento (U+B+A).....	81
Figura 3.17 – Condutividade elétrica em função da temperatura durante o aquecimento ôhmico de polpa de acerola com adição de diferentes concentrações do antiespumante A. ...	83
Figura 3.18 – Condutividade elétrica em função da temperatura durante o aquecimento ôhmico de polpa de acerola com adição de diferentes concentrações do antiespumante B. ...	83
Figura 3.19 – Condutividade elétrica em função da temperatura durante o aquecimento ôhmico (utilizando célula ôhmica #2) de polpa de acerola com adição de goma xantana.	84
Figura 3.20 – Medidas de temperatura em dois pontos (centro e lado) da célula ôhmica #1 durante aquecimento ôhmico de solução salina 0,16M.	86
Figura 3.21 – Medidas de temperatura em dois pontos (centro e lado) da célula ôhmica #1 durante aquecimento ôhmico de polpa de acerola.	87
Figura 3.22 – Perfil de temperatura em dois pontos (centro e lado) da célula ôhmica #2 durante aquecimento ôhmico de solução NaCl 0,16M.	89
Figura 3.23 – Perfil de temperatura em dois pontos (centro e lado) da célula ôhmica #2 durante aquecimento ôhmico de polpa de acerola.	90

Figura 3.24 – Perfil de temperatura em dois pontos da célula ôhmica #3 durante o aquecimento de polpa de acerola com diferentes teores de sólidos totais: (a) 2%; (b) 5%; e (c) 8%.....	91
Figura 3.25 – Perfil de temperatura durante o aquecimento ôhmico utilizando a célula ôhmica #2 com e sem agitação para a polpa de acerola com 2% de sólidos totais para diferentes tensões: (a) 65 V; (b) 93V; e (c) 120 V.....	93
Figura 3.26 – Perfil de temperatura durante o aquecimento ôhmico utilizando a célula ôhmica #2 com e sem agitação para a polpa de acerola com 5% de sólidos totais para diferentes tensões: (a) 65 V; (b) 93V; e (c) 120 V.....	94
Figura 3.27 – Perfil de temperatura durante o aquecimento ôhmico utilizando a célula ôhmica #2 com e sem agitação para a polpa de acerola com 8% de sólidos totais para diferentes tensões: (a) 65 V; (b) 93V; e (c) 120 V.....	95
Figura 3.28 – Condutividade elétrica em função da temperatura durante o aquecimento ôhmico (célula #2) para polpa de acerola com diferentes concentrações de sólidos totais.....	96
Figura 3.29 – Temperatura em função do tempo de aquecimento ôhmico (célula #2) para polpa de acerola com diferentes teores de sólidos totais.....	98
Figura 4.1 – Estrutura do ácido L-ascórbico, ácido L-dehidroascórbico e suas formas isoméricas. Fonte: Gregory (1996).....	106
Figura 4.2 – Reação de oxidação do L-ácido ascórbico. Adaptado de Hernández <i>et al.</i> (2006a).....	107
Figure 4.3 – Schematic diagram of the ohmic heating setup.	116
Figure 4.4 – Schematic diagram of the ohmic heating setup (VT = voltage measurement; A = current transformer; T = temperature sensor).....	130
Figure 4.5 – Thermal histories of acerola pulp during the conventional and ohmic heating treatments.	130
Figure 4.6 – Thermal degradation of ascorbic acid during the ohmic and conventional heating processes. The standard deviations were lower than 3%.	135
Figure 4.7 – a^* values of acerola pulp during the ohmic and conventional heating treatments. The standard deviations were lower than 6%.....	139
Figure 4.8 – b^* values of acerola pulp during the ohmic and conventional heating treatments. The standard deviations were lower than 6%.....	140

Figure 4.9 – L^* values of acerola pulp during the ohmic and conventional heating treatments. The standard deviations were lower than 6%	140
Figure 4.10 – ΔE^* values of acerola pulp during the ohmic and conventional heating treatments. The standard deviations were lower than 6%	143
Figure 4.11 – Schematic diagram of the ohmic heating setup (VT = voltage measurement; A = current transformer; T = temperature sensor).	148
Figure 4.12 – Thermal degradation of ascorbic acid of acerola pulp during the ohmic and conventional heating processes. The standard deviations were lower than 3%	151
Figure 4.13 – Thermal degradation of ascorbic acid of acerola serum during the ohmic and conventional heating processes. The standard deviations were lower than 3%	152
Figura 5.1 – Cátion flavílico. R_1 e $R_2 = -H, -OH$ ou $-CH_3$, $R_3 =$ açúcares, $R_4 = -H$ ou açúcares. Fonte: Fennema (2010).	164
Figura 5.2 – Estrutura das principais antocianidinas. Fonte: Fennema (2010).	165
Figure 5.3 – Time-temperature histories in the conventional and ohmic heating processes for experiments carried out at (a) 75 and (b) 90 °C.	170
Figure 5.4 – Thermal degradation of anthocyanins during ohmic and conventional heating processes at 75 e 80 °C.	174
Figure 5.5 – Thermal degradation of anthocyanins during ohmic and conventional heating processes at 85 e 90 °C.	175

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Composição nutricional da acerola <i>in natura</i> e do suco natural de acerola.	9
Tabela 2.2 – Características da polpa de acerola.....	11
Tabela 2.3 – Lotes de polpas de acerola utilizados durante a condução dos experimentos.	21
Tabela 2.4 – Caracterização da polpa de acerola.....	29
Tabela 2.5 – Regressão múltipla linear dos resultados de massa específica da polpa de acerola.	31
Tabela 2.6 – Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a condutividade elétrica da polpa de acerola.....	34
Tabela 2.7 – Valores teóricos e experimentais para o calor específico da água a 40 °C.	36
Tabela 3.1 – Valores de condutividade elétrica ($S\ m^{-1}$) a 25 °C para as soluções de NaCl medidas em condutímetro (<i>CM</i>) e no aquecedor ôhmico (<i>OH</i>).	74
Tabela 3.2 – Valores de condutividade elétrica ($S\ m^{-1}$) a 25 °C para as soluções de Na_3PO_4 medidas em condutímetro (<i>CM</i>) e no aquecedor ôhmico (<i>OH</i>)..	74
Tabela 3.3 – Gradientes de temperatura entre o centro e o lado da célula obtidos durante o aquecimento ôhmico com e sem agitação de polpa de acerola com diferentes teores de sólidos totais.	94
Tabela 3.4 – Parâmetros do modelo linear condutividade elétrica – temperatura para diferentes teores de sólidos totais das amostras de polpa de acerola.	97
Table 4.1 – Experimental design for ohmic heating experiments.	117
Table 4.2 – Initial and final ascorbic acid content and the degradation percentage obtained after the ohmic heating process.	119
Table 4.3 – Analysis of the perturbation of the response variables (D_{AA} and D_{VTC}) caused by the factors during the ohmic heating process.	121
Table 4.4 – Initial and final vitamin C content and the degradation percentage obtained after the ohmic heating process.	122
Table 4.5 – AA/DHA ratio before and after the heat treatment by the ohmic heating process.	123
Table 4.6 – Initial and final ascorbic acid and vitamin C content and the degradation percentage obtained for experiments conducted by conventional heating.	124
Table 4.7– Nutritional properties of acerola pulp.....	134

Table 4.8 – Statistical parameters of the first-order model that describes ascorbic acid degradation during ohmic and conventional heating.	136
Table 4.9 – Kinetic parameters of the first-order model for ascorbic acid degradation in acerola pulp during ohmic and conventional heating.	137
Table 4.10 – Kinetic parameters of the first-order model for color changes (a^* and b^* parameters) in acerola pulp during ohmic and conventional heating.	142
Table 4.11 – Kinetic parameters of the first-order model for color changes (L^* parameter) in acerola pulp during ohmic and conventional heating.	143
Table 4.12 – Kinetic parameters of the first-order model for ascorbic acid degradation in acerola pulp and acerola serum during ohmic and conventional heating.	153
Table 5.1 – Statistical parameters of the kinetic models that describe anthocyanin degradation during ohmic and conventional heating.	176
Table 5.2 – Parameters of the first-order model for anthocyanin degradation in acerola pulp during ohmic and conventional heating.	177
Table 5.3 – The activation energy (E_a) obtained for anthocyanin degradation during ohmic and conventional heating.	178
Table 5.4 – Thermodynamic parameters obtained for anthocyanin degradation during ohmic and conventional heating.	179

Lista de símbolos e abreviaturas

<i>A</i>	área da seção transversal da amostra (m ²)
<i>AA</i>	ácido ascórbico
b.u.	base úmida
b.s.	base seca
<i>C</i>	concentração (mg/100g)
<i>CM</i>	condutivímetro
<i>c_p</i>	calor específico (kJ kg ⁻¹ °C ⁻¹)
<i>D</i>	degradação (%) ou tempo de redução decimal (min)
<i>DCG</i>	ácido 2, 3 – dicetogulônico
<i>DHA</i>	ácido dehidroascórbico
<i>dT/dz</i>	gradiente de temperatura na direção <i>z</i>
<i>E</i>	campo elétrico (V cm ⁻¹) ou erro médio (%)
<i>E_a</i>	energia de ativação (J mol ⁻¹)
<i>Fo</i>	número de Fourier
<i>FQ</i>	frequência elétrica (Hz)
<i>h</i>	constante de Planck (6,6262 x 10 ⁻³⁴ J s)
<i>H_k</i>	capacidade calorífica (J °C ⁻¹)
<i>I</i>	corrente elétrica (A)
<i>k</i>	constante de velocidade (min ⁻¹)
<i>k_B</i>	constante de Boltzman (1,3806 x 10 ⁻²³ J K ⁻¹)
<i>L</i>	espaço entre os eletrodos ou comprimento da amostra (m)
<i>m</i>	massa (g ou kg) ou constante de proporcionalidade (°C ⁻¹)
<i>n</i>	número de observações
<i>p</i>	número de parâmetros
<i>OH</i>	aquecimento ôhmico
<i>Q</i>	taxa de calor (J s ⁻¹)
<i>r_e</i>	resistividade do material (Ω m)
<i>R</i>	resistência elétrica (Ω), raio da amostra (m)
<i>SC</i>	<i>solids content</i> (g/100g)
<i>T</i>	temperatura (°C ou K)
<i>TE</i>	tensão elétrica através da amostra (V)
<i>TTS</i>	teor de sólidos totais (g/100g)
<i>t</i>	tempo (s)
<i>t_{1/2}</i>	tempo de meia-vida (min)
<i>VT</i>	<i>voltage</i> (V)
<i>x₁, x₂ e x₃</i>	variáveis independentes
<i>y e z</i>	coordenadas espaciais do sistema cartesiano
<i>y_i</i>	variável de resposta

ΔG	variação de energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1})
ΔH	variação de entalpia (kJ mol^{-1})
ΔS	variação de entropia (J mol^{-1})

Símbolos Gregos

χ^2	Chi-quadrado
ρ	massa específica (kg m^{-3})
k	condutividade térmica ($\text{W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
σ	condutividade elétrica (S m^{-1})
α	difusividade térmica ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)
β_n	coeficientes de regressão multilinear

Subscritos

a	amostra
exp	experimental
$pred$	predito
t	qualquer tempo t
0	inicial
Ref	referência
AA	ácido ascórbico
DHA	ácido dehidroascórbico
VTC	vitamina C
i	inicial
f	final
e	equilíbrio

Capítulo 1 - Introdução

A acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) é um fruto que se destaca por seu reconhecido valor nutricional, principalmente como fonte de vitamina C, vitamina A, compostos antocianicos, ferro, cálcio e vitaminas do complexo B. Nos últimos anos, ela vem sendo explorada comercialmente com boa aceitação no mercado, devido, especialmente, ao seu elevado teor de ácido ascórbico, associado ao sabor, aroma e textura agradáveis.

A acerola é um fruto de alta perecibilidade, tornando necessário o desenvolvimento de alternativas para seu processamento, visando tanto a conservação, como a obtenção de produtos com maior valor agregado. Este fruto possui grande capacidade de aproveitamento industrial, característica que viabiliza a elaboração de vários produtos. No Brasil, a acerola vem sendo consumida tanto *in natura*, como sob a forma de sucos, geleias, sorvetes, xaropes, licores, doces em calda, entre outros produtos.

Neste contexto, produtos processados, como polpa congelada, polpa concentrada e acerola em pó passaram a ter importância econômica em várias regiões do Brasil. A indústria de polpas de frutas tem se expandido muito nos últimos anos, notadamente no nordeste brasileiro. A produção de polpa é uma atividade rentável e de grande importância, pois permite que a fruta perecível, produzida na safra, seja armazenada e reprocessada em períodos mais propícios.

Em relação aos problemas que as técnicas tradicionais de produção de polpas acarretam aos produtos, a preservação dos constituintes nutricionais representa um dos maiores desafios. A industrialização envolve, geralmente, etapas de tratamento térmico que podem reduzir a qualidade organoléptica e nutricional do produto. Ao longo dos anos,

novas tecnologias de processo têm surgido para reduzir ou mesmo eliminar a exposição do fruto ao calor. A aplicação do aquecimento ôhmico para pasteurização da polpa é uma alternativa que pode ser empregada, pois este processo resulta em um rápido aquecimento com menor dano térmico às substâncias termolábeis, tais como as vitaminas e os pigmentos.

O aquecimento ôhmico foi uma tecnologia utilizada no século XIX para a pasteurização de leite que não obteve sucesso por limitações técnicas. Porém, devido aos avanços na tecnologia de materiais e de processos, nos últimos 20 anos este processo tem sido amplamente estudado como uma moderna alternativa para o tratamento térmico de alimentos. Devido a suas características, é visto como uma tecnologia promissora no processamento de alimentos líquidos contendo partículas suspensas e/ou com alta viscosidade, os quais apresentam dificuldades de serem processados pelas técnicas tradicionais de processamento térmico.

O aquecimento ôhmico é um processo que consiste na passagem de corrente elétrica alternada através de um alimento, transformando energia elétrica em térmica, promovendo, assim, um aumento de temperatura em seu interior. A principal vantagem do aquecimento ôhmico é a rapidez e uniformidade do aquecimento, traduzindo-se na minimização de perdas ao nível estrutural, nutricional e sensorial. Além disso, a aplicação dessa tecnologia em alimentos com elevada viscosidade ou alimentos contendo partículas suspensas é particularmente interessante uma vez que as fases líquidas e sólidas podem apresentar a mesma taxa de aquecimento, evitando, assim, o sobreaquecimento das partículas maiores em zonas mais externas.

Este trabalho visou desenvolver uma tecnologia para a obtenção de polpa de acerola pasteurizada com preservação do teor de vitamina C e antocianinas através da utilização do processo de aquecimento ôhmico. Dessa forma, buscou-se gerar produtos com alto valor agregado, uma vez que essa tecnologia proporciona uma maior preservação das características nutricionais e dos atributos sensoriais em relação às técnicas tradicionais de processamento de polpa de frutas. Como consequência, pretende-se elevar o padrão de qualidade obtido pelas indústrias brasileiras no processamento de polpas, fomentando um maior desenvolvimento do setor.

Dentro desse contexto, os objetivos específicos deste trabalho são:

- realização da caracterização físico-química da polpa de acerola e determinação de suas propriedades físicas, disponibilizando esses dados experimentais para futuros estudos de simulação e modelagem do processo de aquecimento ôhmico;
- construção e validação de um sistema de aquecimento ôhmico;
- avaliação dos parâmetros críticos de processo durante a operação do sistema de aquecimento ôhmico;
- avaliação da aplicabilidade do equipamento desenvolvido no tratamento térmico de alimentos líquidos;
- investigação da influência das variáveis do processo (tensão e frequência do campo elétrico) e das características do produto (teor de sólidos totais) sobre a degradação de compostos nutricionais da polpa de acerola, como a vitamina C e antocianinas.
- obtenção de polpa pasteurizada através de método de aquecimento convencional (aquecimento por transferência de calor em célula encamisada).
- comparação dos métodos de aquecimento ôhmico e convencional, avaliando a manutenção das propriedades nutricionais e dos atributos sensoriais.

O presente texto está estruturado da forma descrita a seguir.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão sobre os principais aspectos relacionados à acerola, assim como a caracterização físico-química da polpa utilizada para realização dos estudos experimentais. Além disso, neste capítulo é apresentada uma revisão de literatura e um estudo experimental sobre a determinação de algumas propriedades físicas da polpa de acerola: massa específica, condutividade elétrica, calor específico, difusividade térmica e condutividade térmica.

O Capítulo 3 aborda aspectos relacionados ao tratamento térmico de alimentos, com enfoque especial na utilização da tecnologia de aquecimento ôhmico. Uma revisão sobre conceitos, princípio, histórico e aplicações dessa tecnologia é apresentada. Em seguida, são descritas as etapas realizadas para a construção de um aquecedor ôhmico, bem como a metodologia utilizada para validação do aparato experimental e para avaliação da aplicação do sistema de aquecimento no tratamento de polpa de frutas.

O Capítulo 4 está relacionado com estudos envolvendo a degradação da vitamina C em polpa de acerola após tratamento térmico utilizando as tecnologias de aquecimento ôhmico e convencional. Neste capítulo, inicialmente há uma descrição das características e dos principais mecanismos de degradação desse composto e, na sequência, três estudos que avaliam a sua degradação utilizando ambas as tecnologias de aquecimento são apresentados.

No capítulo 5 é realizada uma revisão geral sobre antocianinas, abordando aspectos relacionados com a sua degradação durante o processamento de alimentos. Em seguida, é apresentado um estudo envolvendo a cinética de degradação de antocianinas em polpa de acerola durante tratamento térmico da mesma utilizando o processo de aquecimento ôhmico e convencional.

Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as considerações finais deste trabalho.

Capítulo 2 - Acerola: características físico-químicas e propriedades físicas

Este capítulo apresenta, inicialmente, uma revisão sobre as principais características da fruta acerola, abordando dados de produção e mercado, características físico-químicas e nutricionais, além de aspectos relativos à legislação, processamento e industrialização de produtos derivados deste fruto. Na sequência, é apresentada uma revisão sobre as propriedades físicas dos alimentos, com enfoque nas técnicas utilizadas para sua determinação. Em seguida, é descrita a metodologia empregada para a caracterização físico-química da polpa de acerola utilizada neste estudo, assim como a metodologia para determinação de algumas propriedades físicas. Por fim, são apresentados os resultados e as conclusões obtidas nesta etapa do trabalho.

O presente trabalho foi desenvolvido no LATEPA (Laboratório de Tecnologia e Processos em Alimentos) situado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, na cidade de Porto Alegre, Estado do Rio Grande do Sul, Brasil.

2.1 Revisão bibliográfica

2.1.1 Acerola

Histórico e aspectos socioeconômicos

A acerola (*Malpighia emarginata* D.C.), também conhecida por cereja-das-antilhas, tem sua origem nas ilhas do Caribe, norte da América do Sul e América Central (Marino Netto, 1986; Manica *et al.*, 2003; Soares Filho e Oliveira, 2003). O seu cultivo teve maior impulso a partir da descoberta do seu alto conteúdo de vitamina C em 1946. Sob o incentivo dessa descoberta, o plantio comercial da aceroleira teve início em Porto Rico, expandindo-se a seguir para Cuba, Flórida e Havaí. A acerola foi introduzida no Brasil em 1955 na cidade de Pernambuco, na Universidade Federal Rural, procedente de Porto Rico (Leal *et al.*, 1999; Manica *et al.*, 2003).

No Brasil, faltam dados estatísticos sistematizados sobre a cultura, produção e comercialização da acerola e de seus produtos (Leal *et al.*, 1999). O Censo agropecuário de 2006, realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), não apresenta dados relativos à produção de acerola. Dados levantados pelo Censo Agropecuário de 1996 mostram que o Brasil possuía, aproximadamente, 11.000 hectares de área plantada com essa frutífera. Estimou-se, em 1996, uma produção em torno de 33 mil toneladas de frutas por ano, com uma produtividade média de 10 toneladas hectare/ano. Na Figura 2.1 são apresentados dados sobre a produção brasileira de acerola, por região, em 1996. O Nordeste participava com aproximadamente 70% do total da produção brasileira, destacando-se como a região de maior produção (IBGE, 1996).

O mercado externo é o destino de cerca de 40% da produção brasileira de acerola. Algumas empresas têm exportado polpa pasteurizada congelada. Outros produtos exportados são a polpa concentrada, acerola em pó e acerola ultrafiltrada (Manica *et al.*, 2003). No Japão, a acerola é processada e utilizada na fabricação de vários produtos, como sucos, licores, bebidas, confeitos, chicletes, ketchup, entre outros. Na Europa, a acerola é usada basicamente

para enriquecer sucos e, nos EUA, a utilização tem sido maior na indústria farmacêutica (Musser, 1995; Manica *et al.*, 2003).

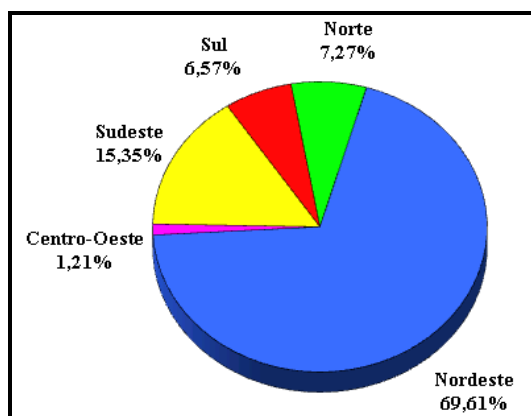


Figura 2.1 – Produção brasileira de acerola por região em 1996.

FONTE: IBGE - Censo Agropecuário, 1996. Consultado em 22/02/2010.

Características da planta e da fruta

A aceroleira é uma planta rústica e resistente, pertencente à família Malpighiaceae e ao gênero *Malpighia*, que se espalhou facilmente por várias áreas tropicais, subtropicais e até semiáridas. Esta família possui cerca de 63 gêneros e 850 espécies, das quais cerca de 30 espécies fazem parte do gênero *Malpighia* (Leal *et al.*, 1999; Oliveira *et al.*, 2003).

A classificação botânica da aceroleira é um assunto bastante controverso. Os nomes *Malpighia glabra* L., *Malpighia Punicolia* L. e *Malpighia Emarginata* D.C. são comumente utilizados para designar a aceroleira. No entanto, estudos demonstraram que *M. glabra* L. e *M. Punicolia* L. referem-se a uma mesma espécie, distinta da aceroleira, que produz pequenos frutos, insípidos e sem muito suco. A aceroleira, tal como é conhecida atualmente, corresponde à espécie *M. Emarginata* D.C., conforme Comitê Internacional de Recursos Genéticos de Plantas (Alves e Menezes, 1995; Oliveira *et al.*, 2003).

Os frutos de acerola, que podem ser arredondados, ovalados ou mesmo cônicos, são do tipo drupa tri-pirenóide com epicarpo fino, mesocarpo de células grandes e suculentas, conforme demonstrado na Figura 2.2. Em geral, as acerolas apresentam três sementes

pequenas, cada uma inclusa num caroço proeminente, reticulado e de textura apergaminhada (Leal *et al.*, 1999; Oliveira *et al.*, 2003).

A coloração passa de verde, quando em desenvolvimento, para amarelo-avermelhada e finalmente para vermelho-amarelada, vermelho-alaranjada ou vermelho-púrpura, de acordo com o conteúdo de antocianinas presentes. A polpa, que pode apresentar coloração amarela, laranja ou vermelha, representa, em média, de 70 a 80% do peso total do fruto.

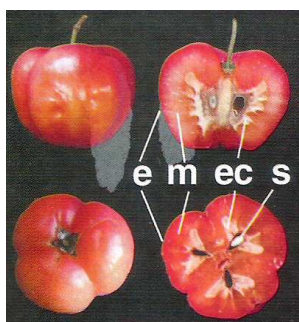


Figura 2.2 – Estrutura dos frutos: (e) epicarpo; (m) mesocarpo; (ec) endocarpo; (s) semente.

Fonte: Folegatti e Matsuura, 2003.

Composição, características físico-químicas e aspectos nutricionais

Na Tabela 2.1 está apresentada a composição nutricional de acerolas *in natura* e do suco de acerola não processado. A acerola é pobre em proteínas e lipídeos, como a maioria das frutas. Os constituintes presentes em maior quantidade na polpa são água (aproximadamente 90%) e carboidratos (Folegatti e Matsuura, 2003).

A acerola é uma excelente fonte de vitamina C, podendo apresentar, em sua composição, teores de até 4.000 mg de ácido ascórbico por 100 g de polpa (Folegatti e Matsuura, 2003). Além da vitamina C, a acerola apresenta-se como fonte razoável de pró-vitamina A, além de conter vitaminas do grupo B, como tiamina (B1), riboflavina (B2), piridoxina (B6) e niacina, ácido pantotênico, cálcio, ferro e magnésio. A composição nutricional da acerola *in natura* e do suco de acerola é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Composição nutricional da acerola *in natura* e do suco natural de acerola.

Nutrientes	Acerola <i>in natura</i>	Suco natural de acerola
Água (g/100g)	91,41	91,30
Energia (kcal/100g)	32	23
Proteína (g/100g)	0,40	0,40
Lipídeos Totais (g/100g)	0,30	0,30
Cinzas (g/100g)	0,20	0,20
Carboidratos por diferença (g/100g)	7,69	4,80
Fibra dietética total (g/100g)	1,1	0,3
Cálcio (mg/100g)	12	10
Ferro (mg/100g)	0,20	0,50
Magnésio (mg/100g)	18	12
Fósforo (mg/100g)	11	9
Potássio (mg/100g)	146	97
Sódio (mg/100g)	7	3
Vitamina C (mg/100g)	1.677,6	1.600
Tiamina (mg/100g)	0,020	0,020
Riboflavina (mg/100g)	0,060	0,060
Niacina (mg/100g)	0,40	0,4
Ácido pantotênico (mg/100g)	0,309	0,205
Vitamina B6 (mg/100g)	0,009	0,004
Vitamina A (IU)	767	509

Fonte: USDA (2003) apud Freitas *et al.* (2006).

Os sólidos solúveis totais têm sido utilizados como índice de maturidade para alguns frutos e indicam a quantidade de sólidos que se encontram dissolvidos no suco, sendo constituído na sua maior parte de açúcares. Na acerola, podem-se encontrar valores de até no máximo 12 °Brix, sendo a média em torno de 7 a 9 °Brix (Alves, 1996).

Pós-colheita, processamento e industrialização

A acerola é um fruto que apresenta uma intensa atividade metabólica e comportamento respiratório climatérico, como os demais frutos tropicais. Sua maturação se processa em curto espaço de tempo, havendo mudanças físicas, químicas e biológicas que deixam a fruta nas condições ideais para o consumo, sem a necessidade de qualquer agente ativador (Alves,

1996; Reinhardt e Oliveira, 2003). Durante esse processo de maturação, a acerola passa por uma série de alterações, como degradação da clorofila paralelamente ao aparecimento de carotenoides, decréscimo na acidez, aumento nos açúcares redutores e, principalmente, a acentuada perda de vitamina C ao longo dessas etapas (Alves, 1996; Reinhardt e Oliveira, 2003).

Os frutos colhidos com predominância do amarelo sobre o verde, quando armazenados em embalagens permeáveis sem utilização de frio, apresentam uma vida útil pós-colheita de 7 dias. A refrigeração possibilita a comercialização da fruta fresca em mercados próximos por 10 a 15 dias. Quando colhida madura, a acerola suporta de 4 a 5 dias a temperatura ambiente (Manica *et al.*, 2003).

A alta perecibilidade dos frutos dificulta o manuseio, armazenamento e conservação pós-colheita, limitando a comercialização *in natura* às imediações das regiões produtoras (Araújo e Minami, 1994; Bleinroth, Menezes e Alves, 1996; Folegatti e Matsuura, 2003; Reinhardt e Oliveira, 2003). Assim, o destino prioritário dos frutos é a indústria, que os transforma em suco, polpa, néctar, licores, geleias, produtos liofilizados, doces em calda e em pasta, sorvetes, chicletes, bombons, purês, gelatinas, além de ser adicionada a sucos de outras frutas (*blends*) para enriquecimento de vitamina C. A indústria farmacêutica, por sua vez, utiliza a acerola principalmente na produção de cápsulas de vitamina C e compostos vitamínicos (Bleinroth, Menezes e Alves, 1996; Leal *et al.*, 1999; Folegatti e Matsuura, 2003; Manica *et al.*, 2003).

Os principais produtos alimentícios derivados da acerola explorados comercialmente são a polpa pasteurizada congelada e o suco pasteurizado. No próximo item, aspectos referentes à legislação e ao processamento da polpa de acerola são explorados com detalhes.

Polpa de acerola

A Instrução Normativa nº 1 de sete de janeiro de 2000 (Brasil, 2000) aprovou o Regulamento Técnico para fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade (PIQ) para polpa de acerola. De acordo com esse documento, a polpa de acerola é definida como o produto não

fermentado e não diluído, obtido da parte comestível da acerola (*Malpighia, spp.*) através de processo tecnológico adequado, com teor mínimo de sólidos totais. A polpa de acerola deve ser obtida de frutas frescas, sãs e maduras, com características físicas, químicas e organolépticas do fruto, apresentando cor variando de amarelo ao vermelho, sabor ácido e aroma próprio. Além disso, a composição da polpa deve estar de acordo com as características apresentadas na Tabela 2.2.

Na Figura 2.3 está apresentado o fluxograma simplificado de operações para obtenção de polpa de acerola congelada. O congelamento é um método de conservação que auxilia na preservação das características da polpa, permitindo o seu consumo nos períodos de entressafra (Embrapa, 2003). A etapa de desaeração do produto envolve a remoção do oxigênio dissolvido e visa diminuir alterações das propriedades nutritivas e organolépticas decorrentes da oxidação do ácido ascórbico. O processo de pasteurização tem por objetivo reduzir micro-organismos patogênicos ou deterioradores e inativar enzimas. Neste processo, é importante a combinação adequada de tempo e temperatura, a fim de reduzir a carga microbiana, preservando características físicas, químicas, nutricionais e sensoriais da fruta original (Embrapa, 2003; Folegatti e Matsuura, 2003).

Tabela 2.2 – Características da polpa de acerola.

Composição	Mínimo	Máximo
Sólidos solúveis a 20 °C (°Brix)	5,5	-
Acidez total expressa em ácido cítrico (g/100g)	0,80	-
Ácido ascórbico (mg/100g)	800,0	-
Açúcares totais naturais (g/100g)	4,00	9,50
Sólidos totais (g/100g)	6,50	-
pH	2,80	-

Fonte: Brasil (2000).

As perdas de valor nutritivo, no que se refere a proteínas e lipídeos, são pouco relevantes em frutas processadas, já que estes nutrientes estão presentes em pequena quantidade e são mais estáveis às condições de processamento. A preservação de vitaminas,

por sua vez, é altamente dependente do processo ao qual a fruta é submetida. As principais alterações em produtos de acerola decorrentes do processamento são perdas de vitamina C por processo oxidativo, alterações de cor pela decomposição de pigmentos (antocianinas) e alteração de sabor (Folegatti e Matsuura, 2003).



Figura 2.3 – Fluxograma simplificado do processamento de polpa de acerola pasteurizada congelada.

A preservação do ácido ascórbico em produtos processados depende de fatores como tempo e temperatura de processamento, concentração de oxigênio, teor de açúcar, concentração inicial de ácido ascórbico, pH, presença de enzimas e metais catalisadores. Durante o processamento, deve-se evitar a incorporação de ar, a exposição do produto à luz e a contaminantes metálicos e também evitar submeter o produto a temperaturas elevadas por um período prolongado durante o tratamento térmico (Folegatti e Matsuura, 2003). Altos teores de sólidos solúveis contribuem para minimizar perdas de vitamina C, uma vez que diminuem a velocidade de migração de oxigênio para o produto e, conseqüentemente, a velocidade dos processos oxidativos (Folegatti e Matsuura, 2003).

As alterações de sabor e de cor (da cor vermelha passando para a laranja avermelhada ou amarela) em produtos de acerola são decorrentes, principalmente, do tratamento térmico aplicado. Temperaturas mais elevadas e tempos mais prolongados aceleram estas alterações, assim como a estocagem à temperatura ambiente (Folegatti e Matsuura, 2003).

2.1.2 Determinação de propriedades físicas em alimentos

A produção de alimentos com elevada qualidade sensorial, nutricional e microbiológica e com minimização dos custos de produção requer o projeto de equipamentos e também a simulação, otimização e controle dos processos envolvidos. Para tanto, é necessário o conhecimento das propriedades físicas dos alimentos, importantes parâmetros pouco disponíveis na literatura. Para este trabalho, a determinação das propriedades físicas da polpa de acerola será de fundamental importância na modelagem do processo de aquecimento ôhmico. Condições de pasteurização específicas são necessárias para produzir sucos e polpas de elevada qualidade em termos de teor de nutrientes e sabor e, também, em termos de segurança microbiológica para consumo (Zainal *et al.*, 2000).

As propriedades físicas são as características da matéria susceptíveis de serem medidas por meios físicos (Urbicain e Lozano, 1997). Dentre elas, têm-se as propriedades termofísicas, que são aquelas propriedades que controlam a energia térmica de transporte e/ou armazenamento do material, bem como a energia envolvendo transformações sofridas pelo material sob a ação do calor. Em geral, a massa específica (ρ), a condutividade térmica (k), a condutividade elétrica (σ), o calor específico (c_p) e a difusividade térmica (α) são consideradas propriedades físicas (Urbicain e Lozano, 1997). Durante o processamento de alimentos, essas propriedades podem apresentar alterações significativas em função da composição, da temperatura e da estrutura física do alimento (Telis-Romero *et al.*, 1998; Coimbra *et al.*, 2006; Souza, Marczak e Tessaro, 2008; Bon *et al.*, 2010). Conseqüentemente, tais propriedades têm sido estimadas através de modelos matemáticos obtidos a partir da temperatura e dos componentes majoritários dos alimentos (água, proteína, gordura, carboidratos) (Becker e Fricke, 1999). Esses modelos são descritos em detalhe por Figura e Teixeira (2007), Toledo (2007), Rahman (1995), Becker e Fricke (1999).

Muitas vezes, os valores estimados por essas equações apresentam discrepâncias significativas quando comparados com valores obtidos experimentalmente, devido, principalmente, à complexa estrutura físico-química dos alimentos (Becker e Fricke, 1999). Portanto, métodos experimentais têm sido utilizados para determinar as propriedades físicas de uma série de alimentos líquidos, como leite (Minim, Coimbra e Minim, 2002), produtos líquidos a base de ovos (Coimbra *et al.*, 2006), iogurte (Kim e Bhowmik, 1997), suco de maçã (Constenla, Lozano e Crapiste 1989), suco de laranja (Telis-Romero *et al.*, 1998), suco de caju (Azoubel *et al.*, 2005), polpa de manga (Bon *et al.*, 2010), mirtilo, framboesa, morango e amora (Souza, Marczak e Tessaro, 2008) e extrato de tomate (Carbonera *et al.*, 2003).

Diferentes técnicas para determinação das propriedades físicas (c_p , k , α , ρ e σ) em alimentos têm sido relatadas na literatura (Nesvadba, 1982; Figura e Teixeira, 2007; Rahman, 1995). A seguir, é apresentada uma breve revisão das principais técnicas utilizadas na determinação de cada propriedade.

Massa específica

A massa específica (ρ , kg m⁻³) é definida como a razão entre a massa (m) de uma quantidade da substância e o seu volume (V); é considerada uma das mais importantes propriedades de transporte, pois é imprescindível nos cálculos de processos. No caso de alimentos, define-se a massa específica aparente, que é a massa específica da substância incluindo os poros (e o ar) presentes na matriz alimentícia.

A massa específica depende da temperatura e da composição do alimento. Valores da literatura foram compilados por Rahman (1995) e modelos empíricos relativos à massa específica foram apresentados por diversos autores (Bhumbla, Singh e Singh, 1989; Rahman and Potluri, 1990; Rahman, 1995). Porém, essa propriedade pode ser facilmente obtida experimentalmente (Constenla, Lozano e Crapiste 1989; Coimbra *et al.*, 2006; Marcotte, Taherian e Karimi, 2008; Bon *et al.*, 2010). De acordo com Urbicain e Lozano (1997), a massa específica de produtos líquidos pode ser determinada por duas técnicas principais, o método picnométrico e o método hidrométrico. O método hidrométrico é baseado no princípio

de Arquimedes e consiste em medir a perda de peso de um corpo sólido de volume conhecido, quando ele está imerso em um líquido. O método picnométrico consiste essencialmente em um balão calibrado que permite a pesagem de um volume conhecido de líquido, que por sua vez, fornece a massa específica ($\rho = m/V$). Constenla *et al.* (1989) determinaram a massa específica de suco de maçã em diferentes concentrações e temperatura por ambos os métodos e verificaram que não houve diferença significativa entre os resultados obtidos pelas diferentes metodologias.

Condutividade elétrica

A condutividade elétrica (σ , S m⁻¹), também chamada de condutância específica, é a habilidade de um material transportar corrente elétrica, e sua medida fornece a determinação do comportamento iônico de soluções eletrolíticas, sendo definida segundo a Equação 2.1:

$$\sigma = \frac{1}{r_e} = \frac{L \cdot I}{A \cdot TE} \quad (2.1)$$

onde r_e é a resistividade do material (Ω m), I é a intensidade da corrente elétrica (A), TE é a tensão elétrica através da amostra (V), L espaço entre os eletrodos ou comprimento da amostra (m) e A é a área da seção transversal da amostra (m²).

Muitos estudos têm sido realizados para determinação da condutividade elétrica de produtos alimentícios líquidos. Nestes estudos, basicamente duas metodologias têm sido utilizadas. A primeira, mais simples, consiste na utilização de um condutivímetro. Sobolík *et al.* (2002) e Legrand *et al.* (2007) utilizaram esse método para a determinação da condutividade elétrica de soluções de café solúvel e feijão cozido, respectivamente.

O outro método, aplicado também para alimentos sólidos, consiste em determinar a condutividade elétrica através do processo de aquecimento ôhmico (AO). Monitorando medidas de corrente elétrica e voltagem aplicadas ao sistema de AO, é possível calcular a condutividade elétrica das amostras aquecidas, de acordo com a Equação 2.1. Recentemente, diversos estudos têm sido realizados a fim de aprofundar os conhecimentos em relação a este

processo e para determinar a condutividade elétrica dos produtos (Stirling, 1987; Sastry e Palaniappan, 1992a; Sastry e Salengke, 1998; Sastry, 2008). As pesquisas têm aplicado o aquecimento ôhmico em diferentes alimentos, como frutas e carnes (Icier e Ilicali, 2005b; Sarang, Sastry e Knipe, 2008), polpas e geleias de fruta (Castro *et al.*, 2003), sucos (Palaniappan e Sastry, 1991b; Icier e Ilicali, 2004; İçier, Yildiz e Baysal, 2008), purês (Icier e Ilicali, 2005a; Icier, Yildiz e Baysal, 2006), entre outros.

Calor específico

Calor específico (c_p , $\text{kJ kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) é a quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de 1 kg de material em 1 $^\circ\text{C}$ a uma dada temperatura. A especificação do intervalo de temperatura é necessária, porque essa propriedade varia com a temperatura. De acordo com Urbicain e Lozano (1997), o calor específico de alimentos líquidos e sólidos depende da temperatura, mas não é sensível à pressão, já que estes materiais são considerados incompressíveis na maior parte dos processos industriais. Assim, como a maioria dos processos ocorre à pressão atmosférica, o calor específico para alimentos geralmente é apresentado à pressão constante.

O calor específico é fortemente dependente do conteúdo de umidade e da temperatura. Algumas equações empíricas têm sido propostas para o cálculo do calor específico em função desses parâmetros para vários produtos alimentícios, como polpa e suco de frutas (Constenla, Lozano e Crapiste 1989; Telis-Romero *et al.*, 1998; Bon *et al.*, 2010), leite (Minim, Coimbra e Minim, 2002), iogurte (Kim e Bhowmik, 1997), carnes (Marcotte, Taherian e Karimi, 2008), entre outros. Essas equações evidenciam que o calor específico dos alimentos depende fortemente do teor de água do produto, pois o calor específico da água é maior do que o calor específico de todos os componentes alimentícios (Saravacos e Kostaropoulos, 1995).

A determinação experimental do calor específico é muitas vezes realizada por meio de um calorímetro, que é uma técnica simples, embora necessite de uma calibração cuidadosa. Essa técnica, conhecida como Método das Misturas, consiste em um calorímetro onde uma determinada quantidade de um líquido de referência (m_{ref}), geralmente água, que possui calor

específico ($c_{p,ref}$) e temperatura inicial ($T_{0,ref}$) conhecidos, é colocado em contato com uma quantidade conhecida de amostra (m_a), a uma diferente temperatura ($T_{0,a}$). Segundo Hwang e Hayakama (1979), a partir da lei da conservação da energia, o conteúdo total de calor da água, do calorímetro e da amostra no estado inicial deve ser igual ao estado final, somando-se ainda a perda de calor sofrida pelo sistema para o ambiente, uma vez que o mesmo não é completamente isolado. Para esta condição, o balanço de energia pode ser representado pela equação 2.2:

$$c_{p,ref}m_{ref}T_{0,ref} + c_{p,k}m_kT_{0,k} + c_{p,a}m_aT_{0,a} = c_{p,ref}m_{ref}T_{f,ref} + c_{p,k}m_kT_{f,k} + c_{p,a}m_aT_{f,a} - L \quad (2.2)$$

onde os subscritos *ref*, *k* e *a* referem-se à água, ao calorímetro e à amostra, respectivamente; *L* é o fator de perda de calor para o ambiente.

O fator de perda de calor para o ambiente é representado pela Equação 2.3:

$$L = (c_{p,ref}m_{ref} + c_{p,k}m_k + c_{p,a}m) \cdot \frac{dT}{dt} \cdot t \quad (2.3)$$

onde dT/dt é a taxa de variação de temperatura do sistema com o tempo (*t*).

Esta metodologia prevê que as perdas de calor para o ambiente ocorram em uma taxa constante ao longo do experimento. O valor de dT/dt é determinado a partir do gráfico da variação de temperatura da água no calorímetro durante o experimento. A partir do instante de tempo no qual as temperaturas da amostra e da água são iguais, a variação da temperatura da água com o tempo passa a ser uma reta, sendo a inclinação dessa reta o valor de dT/dt .

De acordo com Urbicain e Lozano (1997), o calor específico da amostra ($c_{p,a}$), depois que o equilíbrio de temperatura (T_e) é atingido, é calculado conforme indicado pela Equação 2.4:

$$c_{p,a} = \frac{(c_{p,ref} \cdot m_{ref} + H_k) \cdot [T_e - T_{0,ref} - (dT/dt) \cdot t_e]}{m_a [T_{0,a} - T_e + (dT/dt) \cdot t_e]} \quad (2.4)$$

A calorimetria diferencial de varredura é outra técnica para determinar experimentalmente o calor específico dos alimentos, mas tem a desvantagem de ser de custo elevado. A função básica do aparelho é medir a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura da amostra em uma taxa pré-determinada dentro de um determinado intervalo de temperatura. As medidas incluem a determinação prévia de uma linha de base sem a presença da amostra, somente com os recipientes de alumínio vazios e a determinação prévia de uma linha de base de uma substância de referência. O cálculo do calor específico da amostra é feito por comparação com calor específico da referência. Isto torna a operação mais fácil e mais confiável. A equação que rege o cálculo do calor específico da amostra é:

$$c_{p,a} = \frac{m_{ref}}{m_a} \frac{d_a}{d_{ref}} c_{p,ref} \quad (2.5)$$

onde $c_{p,ref}$, m_{ref} e d_{ref} são o calor específico, a massa e a deflexão da linha de base da referência, respectivamente; e $c_{p,a}$, m_a e d_a são os correspondentes valores para a amostra em análise.

Difusividade térmica

A difusividade térmica (α , $m^2 s^{-1}$) é a relação entre a capacidade do material de transportar calor e a sua capacidade de armazenar calor; é definida como a razão entre a condutividade térmica e sua capacidade calorífica volumétrica, podendo ser estimada a partir da condutividade térmica (k), do calor específico (c_p) e da massa específica (ρ) do produto conforme a Equação 2.6:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad (2.6)$$

Assim, a difusividade térmica pode ser obtida a partir da determinação das demais propriedades físicas do material. Contudo, este método tem o inconveniente de somar erros experimentais inerentes a cada uma dessas medidas. Alternativamente, a difusividade térmica pode ser medida diretamente utilizando diferentes técnicas, como o método de curvas de

penetração de calor, métodos das cartas tempo-temperatura e métodos baseados na utilização de soluções analíticas da equação diferencial de condução de calor. Rahman (1995) descreve com detalhes os principais métodos existentes; Singh (1982) discute algumas abordagens utilizadas na determinação difusividade térmica de alimentos, bem como as principais fontes de erros envolvidos.

Assim como as demais propriedades termofísicas, a difusividade térmica também varia com a temperatura e a composição do produto. De acordo com Singh (1982), uma série de modelos empíricos para a predição da difusividade térmica de alimentos está disponível na literatura. Alguns trabalhos experimentais apresentam modelos que são específicos para o alimento estudado. Entre eles, podem-se citar os trabalhos desenvolvidos por: Telis-Romero *et al.* (1998) que determinaram a difusividade térmica de suco de laranja; Jaramillo-Flores e Hernandez-Sanchez (2000) determinaram a difusividade térmica de polpa de graviola, e Azoubel *et al.* (2005) avaliaram a propriedade em suco de caju.

Souza, Marczak e Tessaro (2008) empregaram um método transiente simplificado, adaptado de Baïri, Laraqi e de Maria (2007), para determinação da difusividade térmica de polpas e néctares de mirtilo, framboesa, morango e amora. Este método, baseado na utilização da solução analítica da equação da conservação da energia para difusão de calor transiente em um cilindro longo, é fácil de ser aplicado em produtos como sucos e polpas de frutas e permite obter a difusividade térmica de substâncias para uma ampla gama de temperaturas.

Condutividade térmica

Quando uma diferença de temperatura é estabelecida entre dois pontos situados dentro de um meio, um vetor de fluxo de calor é gerado, proporcional ao valor do gradiente de temperatura entre os pontos. A condutividade térmica é a constante de proporcionalidade na Lei de Fourier, que estabelece a taxa de calor que flui por condução em um material:

$$Q = -k \cdot A \cdot \frac{dT}{dz} \quad (2.7)$$

onde Q é a taxa de calor (J s^{-1}), A é a área de transferência de calor normal à direção do escoamento (m^2), dT/dz ($^{\circ}\text{C m}^{-1}$) é o gradiente de temperatura na direção z , e k é a condutividade térmica ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$).

Fisicamente, a condutividade térmica é a capacidade que o material possui de conduzir calor, sendo uma propriedade intrínseca do material. Essa propriedade depende, principalmente, da composição do material, sendo também função dos fatores que afetam a trajetória do calor, como a porosidade, o formato, o tamanho e a distribuição dos espaços vazios, a homogeneidade do meio, entre outros. Para alimentos, que são compostos de várias substâncias em diferentes estados, a transferência de calor por condução pode ocorrer de diversas formas. Em função disso, o resultado da variação de temperatura na condutividade térmica de alimentos não é facilmente estabelecido empregando-se o mecanismo de transferência de calor em sólidos, gases e/ou líquidos homogêneos. Além disso, o aumento de temperatura dos alimentos pode causar várias mudanças nas suas propriedades químicas e físicas (Rahman, 1995).

Muitos métodos experimentais têm sido desenvolvidos para determinar a condutividade térmica de materiais compósitos, como os alimentos. De acordo com Rahman (1995), esses métodos podem ser divididos em três grandes grupos: técnicas em estado estacionário, técnicas em estado quase-estacionário e as técnicas em regime transiente. A condutividade térmica pode também ser estimada a partir do conhecimento das demais propriedades físicas do material, utilizando-se a Equação 2.6.

2.2 Material e Métodos

O objetivo desta etapa do trabalho foi realizar a caracterização físico-química e determinar as propriedades físicas da polpa de acerola. Nesta seção, são descritas as etapas do processamento da polpa de acerola utilizada neste estudo, além da metodologia empregada para caracterização físico-química e determinação das propriedades físicas deste produto.

2.2.1 Polpa de acerola

Para execução deste projeto, foram utilizadas amostras de polpa de acerola fornecidas pela empresa *Mais Fruta*, localizada no município de Jarinu, São Paulo. A polpa foi recebida congelada em embalagens de 100g e armazenada a -18 °C. Para realização dos experimentos, as amostras foram descongeladas até a temperatura ambiente e mantidas sempre em refrigerador (± 7 °C) depois de abertas. Quando necessário, o teor de sólidos totais foi ajustado na faixa de 2 a 8% através da adição de água deionizada.

Durante a realização do trabalho, foram utilizados diferentes lotes de polpas de acerola, que estão especificados na Tabela 2.3. O teor de sólidos totais foi determinado por gravimetria em estufa a vácuo (*Tecnal*, modelo TE-395, Brasil), de acordo com o método 934.06 da AOAC, 2000.

Tabela 2.3 – Lotes de polpas de acerola utilizados durante a condução dos experimentos.

Lote	Validade	Teor de sólidos totais (g/100g)
Lote 1	08/2011	8,32
Lote 2	02/2012	7,34
Lote 3	09/2012	7,78

Processamento

De acordo com informações fornecidas pela empresa *Mais Fruta*, o processamento da polpa de acerola é realizado seguindo as operações unitárias descritas no fluxograma apresentado na Figura 2.4.

Os frutos são recebidos congelados e, inicialmente, passam por uma etapa de inspeção de qualidade onde a coloração, grau de maturação e o teor de sólidos solúveis são analisados. No processo de obtenção da polpa, os frutos são pesados e descongelados, sendo posteriormente despulpados. A polpa não recebe nenhum tratamento térmico e é imediatamente envasada e congelada. Além disso, nenhum aditivo é adicionado ao produto.

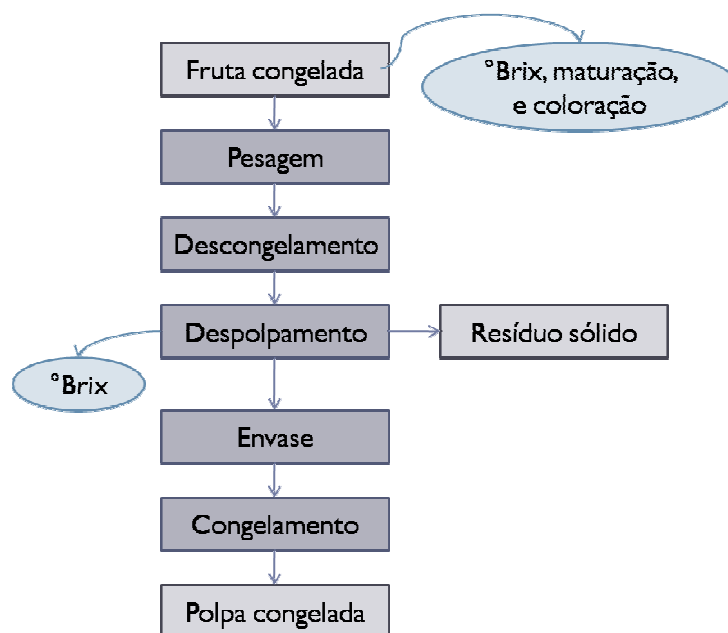


Figura 2.4 – Fluxograma do processo para obtenção de polpa de acerola congelada.

2.2.2 Análises físico-químicas

A polpa de acerola, pertencente ao lote 1, foi caracterizada quanto ao seu teor de sólidos solúveis, açúcares redutores e não redutores, acidez titulável, resíduo mineral fixo, proteína, umidade e pH.

O conteúdo de umidade foi determinado pelo método gravimétrico em estufa a vácuo (*Tecnal*, TE-395, Brasil), de acordo com método 934.06 da AOAC (2000). Os sólidos solúveis foram determinados por refratometria (*Carl Zeiss GmbH*, Mod.32-G, Viena, Áustria) com leitura corrigida para 20°C, conforme AOAC nº 932.12 (2000).

A acidez titulável foi determinada através do método de titulometria por volumetria com indicador (AOAC 442.15). O teor de resíduo mineral fixo foi determinado por método gravimétrico (AOAC 940.26) e o teor de proteína pelo método Kjeldahl (AOAC 920.152). O pH foi determinado através de pHmetro (*Tecnal*, TEC-3MP, Brasil), de acordo com o método AOAC 981.12 (2000). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

2.2.3 Análises físicas

Massa específica

A massa específica da polpa de acerola foi determinada pelo método picnométrico, indicado pela AOAC para bebidas e concentrados (AOAC 950.28). Foram utilizados 10 picnômetros de vidro com capacidade de 25 mL. As análises foram realizadas em triplicada na faixa de temperatura de 30 a 80 °C (em intervalos de 10 °C).

Previamente à realização das análises, os picnômetros foram calibrados com água destilada em cada temperatura de trabalho para determinação do volume real dos mesmos. Para realização da análise, primeiramente ambientou-se a amostra na temperatura de estudo, através da imersão do picnômetro preenchido com a amostra em banho termostático (*Lauda*, modelo T, Alemanha), a temperatura constante.

Condutividade elétrica

A condutividade elétrica da polpa de acerola foi determinada por um condutivímetro digital (*Digimed*, Modelo DM-3, Brasil). A célula de condutividade (*Digimed*, modelo DMC-010M, Brasil) possui constante $K=1 \text{ cm}^{-1}$ e trabalha na faixa de 0-20 mS cm^{-1} . A sonda foi calibrada a 25°C com uma solução padrão fornecida pelo fabricante com condutividade elétrica de 1,412 mS cm^{-1} . As análises foram realizadas na faixa de temperatura de 30 a 80 °C (em intervalos de 10 °C) em triplicata.

Calor específico

O calor específico foi determinado pelo Método de Misturas desenvolvido por Hwang e Hayakama (1979) e adaptado por Moura, França e Leal (2003). Para realização do método, foi construído um calorímetro, mostrado na Figura 2.5, constituído de uma garrafa térmica de capacidade de 1 litro, cuja tampa foi substituída por uma rolha de silicone por onde um termopar tipo T (cobre/Constant) foi inserido.



Figura 2.5 – Fotografia do calorímetro construído para execução dos experimentos.

As amostras foram acondicionadas em embalagens de polietileno de baixa densidade (3 cm x 15 cm), que possuem massa de 0,0029 g. As embalagens com as amostras (Figura 2.6) foram acondicionadas em câmara de ambientação em temperaturas entre 4 a 10°C, 24 horas antes da realização da análise. Para realização do experimento, cerca de 300 g de água, previamente pesada e aquecida entre 80 e 90°C, foi colocada no calorímetro (previamente seco). O calorímetro fechado, com o termopar inserido no seu centro geométrico, foi colocado em num agitador (*Quimis*, modelo Q226M2, Brasil) por 30 minutos para que a água entrasse em “quase” equilíbrio com o calorímetro e a perda de calor para o ambiente se tornasse constante. Após este período, a amostra foi retirada da câmara de ambientação, rapidamente pesada e inserida no calorímetro. O sistema foi mantido por mais 2 horas sob agitação. Durante a execução do experimento, a temperatura foi monitorada através de um sistema de aquisição de dados em intervalos de 5 segundos, utilizando um módulo de aquisição e registro *Novus* (modelo Field logger, Brasil).



Figura 2.6 – Amostras de polpa de acerola dispostas em embalagens de polietileno.

Após a construção do calorímetro, foi determinada a capacidade calorífica do mesmo, H_k . Para tanto, o experimento foi realizado, em quadruplicata, utilizando-se água como amostra. Conhecendo-se o calor específico da água a partir da literatura, a única incógnita da Equação 2.4 passa a ser a capacidade calorífica. Ainda, antes da realização dos experimentos com a polpa de acerola, foi realizada a validação do aparato experimental através da determinação do calor específico da água e posterior comparação do resultado com valores de literatura.

Difusividade térmica

A difusividade térmica foi determinada pelo método da solução analítica da equação da difusão de calor em cilindro longo. Essa metodologia e o aparato experimental utilizado são descritos com detalhes no trabalho realizado por Souza, Marczak e Tessaro (2008). O método consiste em células cilíndricas de cobre (Figura 2.7) de 105 mm de comprimento e 11 mm de espessura com cerca de 10 g de amostra no interior. No centro geométrico da célula, foi inserido um termopar tipo T e nas suas extremidades foram colocadas duas rolhas de silicone para vedação do sistema.

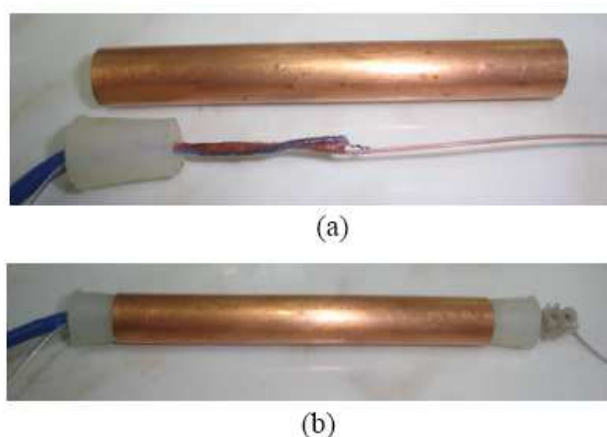


Figura 2.7 – Fotografia do aparato experimental para determinação da difusividade térmica: (a) célula de cobre e termopar; (b) célula fechada.

Fonte: Souza, Marczak e Tessaro (2008).

As amostras contidas nas células foram mantidas em um banho de ambientação a uma temperatura definida. Essa ambientação define a temperatura inicial da amostra, T_0 . Após a ambientação, a célula é levada a outro banho termostático com uma temperatura cerca de 30 °C superior a do banho anterior. Neste banho, haverá uma troca de calor até que o equilíbrio seja alcançado e a amostra atinja a temperatura de equilíbrio, T_e . O monitoramento da temperatura realizada ao longo de todo o experimento permite a obtenção de uma curva exponencial que relaciona a temperatura em função do tempo.

A solução analítica da Equação da Conservação de Energia transiente para coordenadas cilíndricas é apresentada na Equação 2.8:

$$\theta(r,t) = \frac{T(r,t) - T_e}{T_0 - T_e} = 2 \sum_{m=1}^{\infty} \exp(\xi_m^2 Fo) \frac{1}{\xi_m} \frac{J_1(\xi_m)}{J_0^2(\xi_m) + J_1^2(\xi_m)} J_0(\xi_m r^*) \quad (2.8)$$

Essa equação, quando integrada em função do raio, levando em consideração somente o primeiro termo da série e considerando a resistência convectiva negligenciável, resulta na Equação 2.9:

$$\ln\left(\frac{T(r,t) - T_e}{T_0 - T_e}\right) = \ln k - \alpha \cdot \left(\frac{2,405^2}{R^2}\right) \cdot t \quad (2.9)$$

onde J_0 e J_1 são as funções de Bessel de ordem zero e de primeira ordem, respectivamente; ξ_m são as raízes da equação característica $\xi_m J_1(\xi_m) - Bi J_0(\xi_m) = 0$; Fo é o Número de Fourier ($Fo = (\alpha \cdot t) / R^2$); k é uma constante e R é o raio do cilindro (m).

A partir do ajuste dos dados de temperatura *versus* tempo à Equação 2.7, é possível a obtenção de uma reta que relaciona $\ln(\vartheta)$ *versus* tempo. Deste modo, a partir da determinação do coeficiente angular (a) da Equação 2.7, é possível o cálculo da difusividade térmica da amostra (Equação 2.8):

$$\alpha = -\frac{a}{(2,405^2 / R^2)} \quad (2.8)$$

A difusividade térmica da polpa de acerola foi realizada na temperatura de 40 °C. Essa temperatura é a média da temperatura do banho de ambientação ($T_0 \approx 25$ °C) e do banho de medição ($T_e \approx 55$ °C).

Condutividade térmica

A condutividade térmica foi estimada a partir do conhecimento das demais propriedades físicas do material, através da Equação 2.9:

$$k = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \quad (2.9)$$

onde α é a difusividade térmica, ρ é a massa específica e c_p é o calor específico.

2.2.4 Tratamento estatístico

Experimentos foram conduzidos para avaliar o efeito da temperatura (30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C) e do conteúdo de sólidos (2,00, 2,88, 5,00, 7,12 e 8,00%) sobre a massa específica e a sobre condutividade elétrica da polpa de acerola. O estudo consistiu de 30 combinações, realizadas em triplicata.

Foi realizada uma análise de regressão múltipla, utilizando-se o *software* Statistica® versão 7.0 (Statsoft Inc., Tulsa, OK, USA), para avaliar a influência das variáveis estudadas sobre a massa específica e a condutividade elétrica. O modelo polinomial de segunda ordem, representado pela Equação 2.10, foi utilizado para modelagem dos dados experimentais:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (2.10)$$

onde β_n são os coeficientes de regressão; y_i é a variável de resposta; e x_1 e x_2 são as variáveis codificadas independentes, temperatura e conteúdo de sólidos, respectivamente.

O erro médio entre os valores obtidos experimentalmente e os valores preditos pelo modelo foi calculado através da Equação 2.11:

$$E(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y_{\text{exp}} - y_{\text{pred}}|}{y_{\text{exp}}} \quad (2.11)$$

onde E é o erro médio, n é o número de dados experimentais, y_{exp} são os dados experimentais e y_{calc} são os valores preditos pelo modelo.

As análises de calor específico, difusividade térmica e condutividade térmica foram realizadas somente para a polpa com 8% de sólidos totais. A análise estatística destes resultados também foi realizada utilizando o *software* Statistica® versão 7.0 (Statsoft Inc., Tulsa, OK, USA).

2.3 Resultados e Discussão

Nesta seção, são apresentados os resultados relativos à caracterização físico-química e a determinação de propriedades físicas da polpa de acerola. Os resultados obtidos neste estudo foram publicados no *Journal of Food Engineering*. O artigo aceito encontra-se no Anexo A.

2.3.1 Caracterização físico-química da polpa de acerola

Os resultados para a caracterização físico-química da polpa de acerola são apresentados na Tabela 2.4. A análise dos dados demonstra que o produto apresenta um elevado teor de umidade, aproximadamente 92%; a polpa de acerola é pobre em proteínas, como a maioria das frutas. Os constituintes presentes em maior quantidade, depois da água, são os açúcares, com uma média de 4,5 g/100g. A polpa de acerola apresentou um pH de 3,28 e acidez de 1,02% (mg NaOH, 1N).

O teor de sólidos solúveis encontrado foi de 7,8 °Brix. Na acerola, é possível encontrar valores de no máximo 12 °Brix, sendo a média em torno de 7-9 °Brix (Alves, 1996). Cabe ressaltar que a composição da acerola varia em função de uma série de fatores, como variedade, estágio de maturação, fertilidade do solo, clima, tratamentos culturais, entre outros (Folegatti e Matsuura, 2003).

Tabela 2.4 – Caracterização da polpa de acerola.

Análise	Valor Médio**
Umidade (% , b.u.)	91,68 ± 0,03
Sólidos solúveis (°Brix)	7,80 ± 0,01
Acidez (ml de NaOH 1N, %)	1,02 ± 0,03
Cinzas (g/100g)	0,36 ± 0,02
Açúcares redutores (g/100g)	4,55 ± 0,03
Açúcares não redutores (g/100g)	nd*
Proteínas (g/100g)	0,70 ± 0,01
pH	3,28 ± 0,02

*nd = não detectado; **média ± desvio padrão.

2.3.2 Determinação das propriedades físicas da polpa de acerola

Massa específica

Os resultados para a massa específica da polpa de acerola com diferentes teores de sólidos totais variaram entre 0,97 e 1,02 kg m⁻³ e estão apresentados na Figura 2.8. Nesta figura, os pontos foram unidos por linhas para uma melhor visualização da tendência da curva. As triplicatas realizadas em cada ponto apresentaram erro inferior a 1% em todas as medições. Como pode ser observado nesta figura, a massa específica diminui com o aumento da temperatura e aumenta com o aumento do teor de sólidos totais, até a temperatura de 70 °C. Após esta temperatura o efeito em relação ao teor de sólidos não está claro. A diminuição da massa específica com a temperatura está relacionada ao fenômeno de expansão volumétrica. A energia fornecida ao sistema faz com que suas moléculas vibrem com velocidades maiores, ficando mais afastadas uma das outras.

Uma análise de regressão múltipla foi conduzida para avaliar a influência da temperatura (T) e da concentração de sólidos totais (TTS) sobre a massa específica da polpa de acerola, conforme mostra a Tabela 2.5. A análise dos resultados apresentados nesta tabela mostra que os fatores lineares das variáveis T e TTS , o efeito quadrático de T e a interação entre ambas as variáveis foram significativos ao nível de confiança de 95%. Dentre os fatores

significativos, a temperatura apresentou o menor valor p e o maior valor t , mostrando ser a variável que mais influencia a massa específica da polpa de acerola.

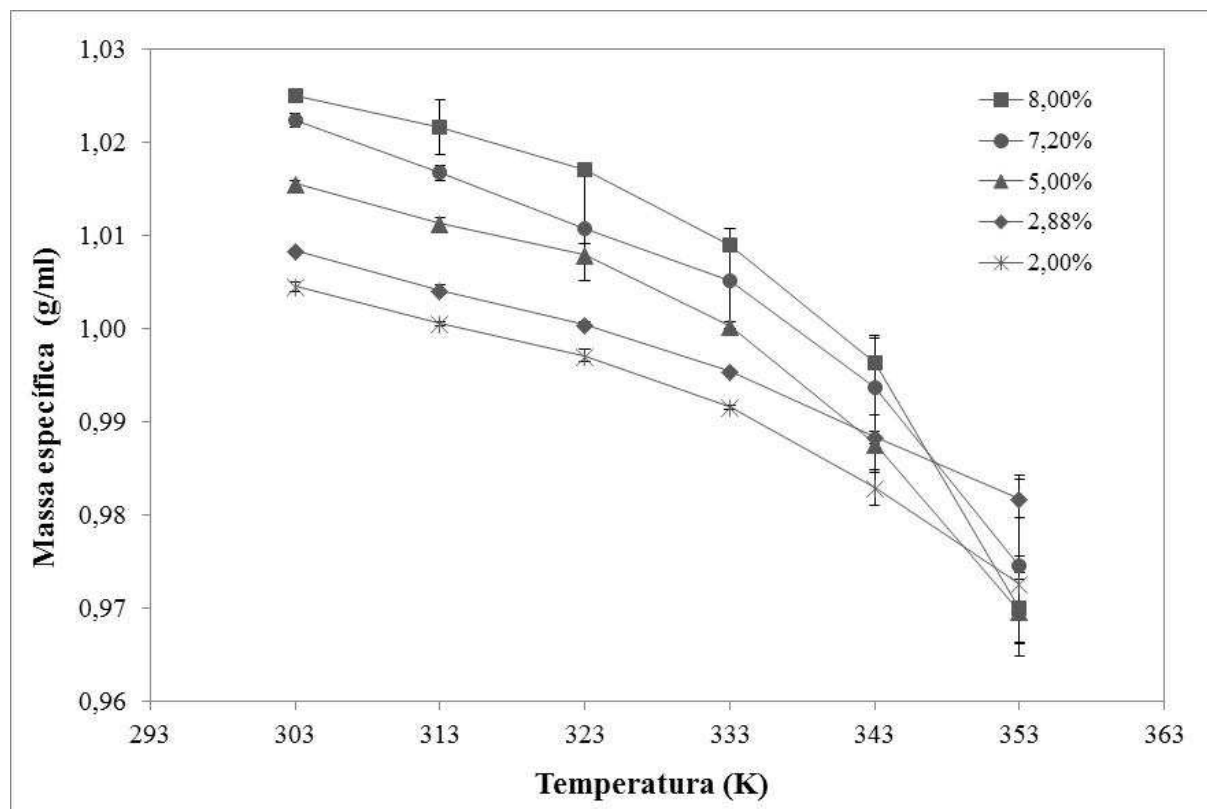


Figura 2.8 – Massa específica da polpa de acerola em função da temperatura para diferentes teores de sólidos totais.

Esse resultado diverge de grande parte dos estudos realizados disponíveis na literatura, em que a massa específica apresenta um comportamento linear com a temperatura. Ramos e Ibarz (1998) determinaram a massa específica de suco de pêsego e de laranja e de purês de maçã e de marmelo em diferentes temperaturas e concentrações de sólidos. Os modelos obtidos demonstraram que a massa específica apresentou um comportamento linear com a temperatura e um comportamento quadrático com o conteúdo de sólidos. Tansakul e Chaisawang (2006) determinaram a massa específica de leite de coco em diferentes temperaturas e verificaram que esta diminuiu linearmente com o aumento da temperatura.

Estudos indicam que a presença de ar na polpa pode ser responsável por tal comportamento. Souza, Marczak e Tessaro (2008) determinaram a massa específica de polpas de mirtilo, framboesa, morango e amora para polpas aeradas e desaeradas. As polpas aeradas apresentaram comportamento semelhante ao obtido, neste trabalho, para a polpa de acerola, enquanto que as polpas desaeradas apresentaram uma tendência linear com a temperatura. Esse resultado permitiu aos pesquisadores concluir que as bolhas de ar são realmente as principais responsáveis pelo desvio do comportamento linear das curvas. A presença de bolhas de ar também pode explicar o comportamento da massa específica para temperaturas mais elevadas, uma vez que a expansão das bolhas de ar pode ser mais significativa que a do líquido e dos sólidos presentes na polpa em temperaturas mais elevadas.

Tabela 2.5 – Regressão múltipla linear dos resultados de massa específica da polpa de acerola.

Fatores	Efeito	Erro padrão	t(84)	Coefic. p
Média	-	-	155,8258	< 0,000001
T^*	1,20083	0,214908	5,5876	< 0,000001
TTS^*	1,00601	0,208972	4,8141	0,000006
T^{2*}	-1,68969	0,206772	-8,1718	< 0,000001
TTS^2	-0,08475	0,189702	-0,4467	0,656220
$T \times TTS^*$	-0,71184	0,108876	-6,5381	< 0,000001

* Significativo ao nível de confiança de 95%.

Utilizando o Método dos Mínimos Quadrados, um modelo polinomial de segunda ordem foi ajustado aos dados experimentais. O modelo reduzido apresentou um coeficiente de determinação de 0,937 e é dado pela Equação 2.12:

$$\rho = 0,973827 + 0,001092 \cdot T + 0,006166 \cdot TTS - 0,000014 \cdot T^2 - 0,000070 \cdot T \cdot TTS \quad (2.12)$$

Este modelo foi obtido levando-se em consideração apenas os fatores estatisticamente significativos. Para avaliar a significância da regressão, o teste ANOVA foi conduzido e os resultados indicam que o modelo é significativo ($F_{\text{cal}} = 319,4$ superior a $F_{\text{tab}} = 2,5$), sugerindo que o mesmo representa adequadamente a relação entre respostas e fatores, dentro das faixas

de teor de sólidos totais e temperatura estudadas. O erro médio obtido na estimativa de ρ foi de 0,3%.

Na Figura 2.9 é apresentada a curva de contorno para a massa específica em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e da concentração de sólidos totais (%), válida para temperatura variando entre 30 e 80 $^{\circ}\text{C}$ e concentrações de sólidos variando entre 2 e 8%. Nesta figura, é possível observar que a massa específica é superior em temperaturas entre 30 e 40 $^{\circ}\text{C}$, para polpas com teor de sólidos totais entre 6 e 8%.

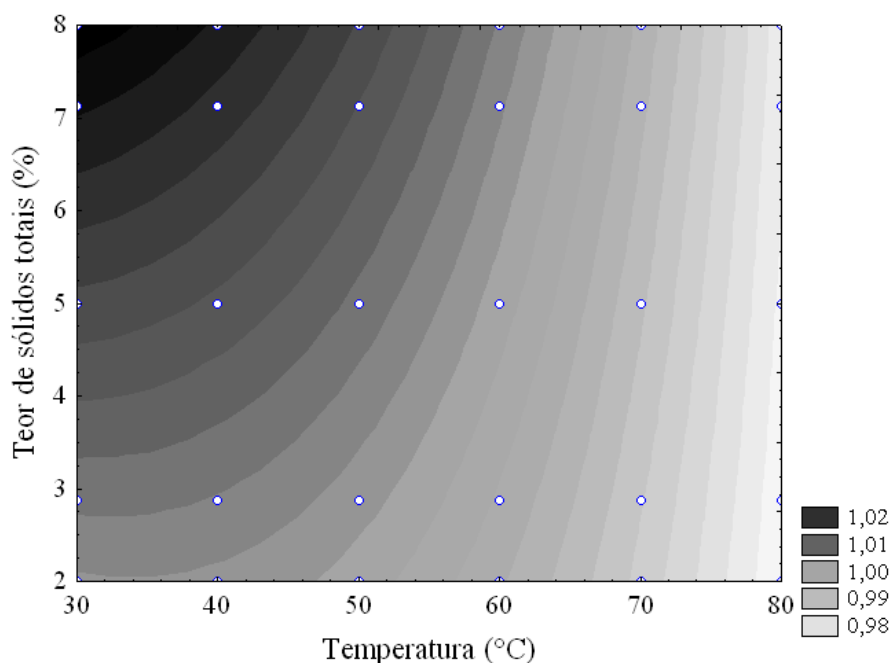


Figura 2.9 – Curva de contorno para a massa específica da polpa de acerola em função da temperatura e do teor de sólidos totais.

Condutividade elétrica

Os resultados da condutividade elétrica da polpa de acerola com diferentes graus de diluição estão demonstrados na Figura 2.10. Nesta figura, os pontos foram unidos por linhas para uma melhor visualização da tendência da curva. A condutividade elétrica variou entre 1,41 e 8,48 mS cm^{-1} . Analisando os dados apresentados na Figura 2.10, verifica-se que, para todas as concentrações de sólidos totais, a condutividade elétrica aumentou linearmente com o

aumento da temperatura. O aumento da condutividade com a temperatura, em alimentos, ocorre devido ao aumento da mobilidade iônica causada por mudanças estruturais dos tecidos, como quebra da protopectina da parede celular, expulsão das bolhas de ar não condutivas, amolecimento dos tecidos e diminuição da viscosidade da fase aquosa (Bean *et al.*, 1960 apud Sarang *et al.*, 2008; Sasson e Monselise, 1977, apud Sarang *et al.*, 2008). Em alguns estudos realizados envolvendo aquecimento ôhmico de sucos e legumes em salmoura (Palaniappan e Sastry, 1991b; Palaniappan e Sastry, 1991a), foi observado um comportamento linear semelhante ao reproduzido pelo condutímetro.

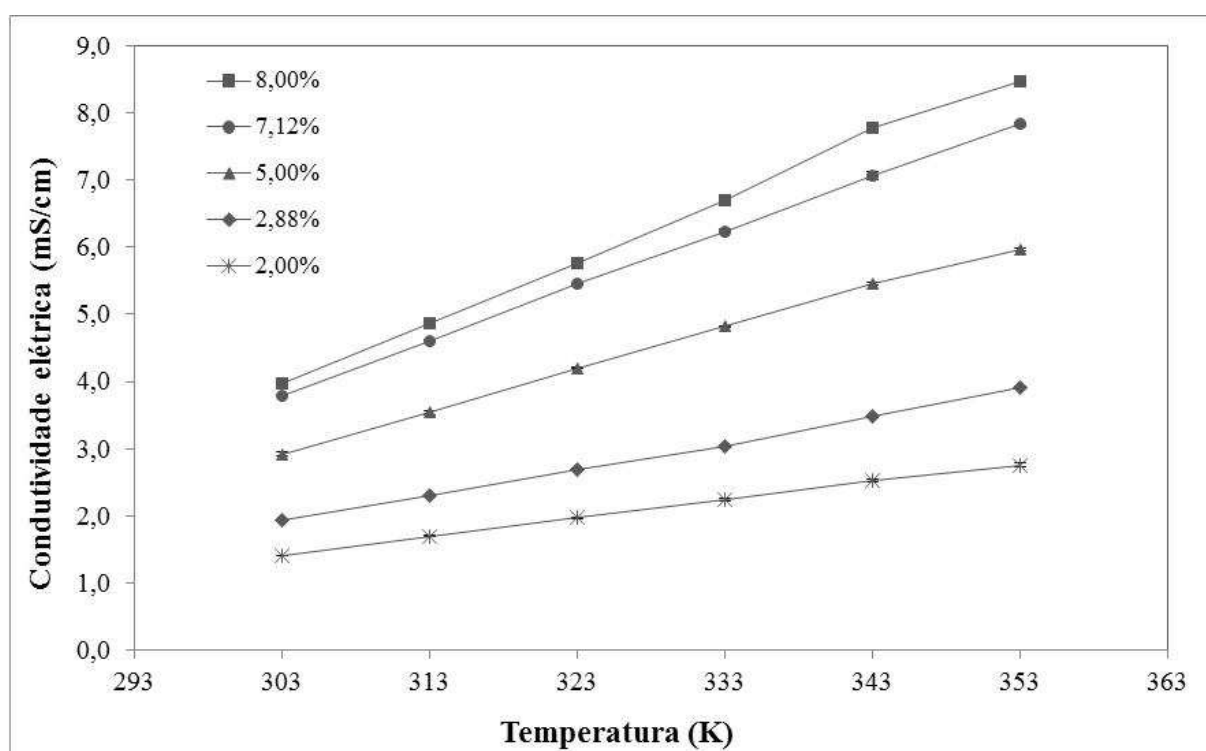


Figura 2.10 – Condutividade elétrica da polpa de acerola em função da temperatura para diferentes teores de sólidos totais.

A presença de bolhas de ar não interferiu no comportamento da condutividade elétrica porque, provavelmente, as bolhas contidas nas amostras foram eliminadas durante a ambientação da amostra na temperatura de análise. As amostras foram colocadas em tubos de ensaios abertos que permitiram a saída das bolhas de ar durante o aquecimento,

diferentemente dos picnômetros, que possuem um orifício muito pequeno, inviabilizando a saída de tais bolhas de ar.

A condutividade elétrica também aumenta com o aumento da concentração de sólidos totais, conforme visualizado na Figura 2.10. Isso ocorre porque, quanto maior a concentração de sólidos, maior o número de espécies iônicas no produto. A diluição com água faz com que a concentração desses compostos com carga seja menor. Icier e Ilicali (2004) avaliaram a condutividade de sucos de maçã e de tomate durante o aquecimento ôhmico e concluíram que a condutividade elétrica dos sucos depende da temperatura, do gradiente de tensão aplicado e do teor de sólidos totais.

Uma análise estatística foi conduzida para avaliar os resultados obtidos de condutividade elétrica. Os resultados são apresentados na Tabela 2.6. A partir destes resultados, verifica-se que apenas o fator quadrático da temperatura não é significativo para condutividade elétrica ao nível de confiança de 95%. As variáveis temperatura e concentração total de sólidos exercem efeito positivo sobre a variável de resposta.

Tabela 2.6 – Magnitude dos efeitos dos fatores sobre a condutividade elétrica da polpa de acerola.

Fatores	Efeitos	Erro padrão	<i>t</i> (84)	Coef. <i>p</i>
Média	-	-	-4,4055	0,000031
<i>T</i> *	0,098103	0,021932	4,4730	0,000024
<i>TTS</i> *	0,550876	0,021326	25,8308	0,000000
<i>TTS</i> ² *	-0,413724	0,019360	-21,3703	0,000000
<i>T</i> ²	-0,028357	0,021102	-1,3438	0,182622
<i>T</i> x <i>TTS</i> *	0,845417	0,011111	76,0869	0,000000

* Significativo ao nível de confiança de 95%.

Foi realizado o ajuste de um modelo quadrático aos dados experimentais, conforme demonstrado na Equação 2.13. O coeficiente de determinação foi 0,996, indicando um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo.

$$\sigma = -0,273979 + 0,008034 \cdot T + 0,464812 \cdot TTS - 0,034548 \cdot TTS^2 + 0,010441 \cdot T \cdot TTS \quad (2.13)$$

O erro médio na estimativa de condutividade elétrica, calculado através da Equação 2.11, foi de 0,82%. Para avaliar a significância do modelo, o teste ANOVA foi conduzido e os resultados indicam que o modelo é significativo ($F_{\text{cal}} = 32.079$ superior a $F_{\text{tab}} = 2,5$), sugerindo que o mesmo representa adequadamente a relação entre respostas e fatores, na faixa de temperatura e teor de sólidos totais avaliada.

A Figura 2.11 apresenta a curva de contorno para a condutividade elétrica em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e do teor de sólidos totais (%), válida para temperatura variando de 30 a 80 $^{\circ}\text{C}$ e teor de sólidos variando de 2 a 8%. Nesta figura é possível observar que a condutividade elétrica é superior em temperaturas entre 70 e 80 $^{\circ}\text{C}$, para polpas com teor de sólidos totais entre 6,5 e 8%.

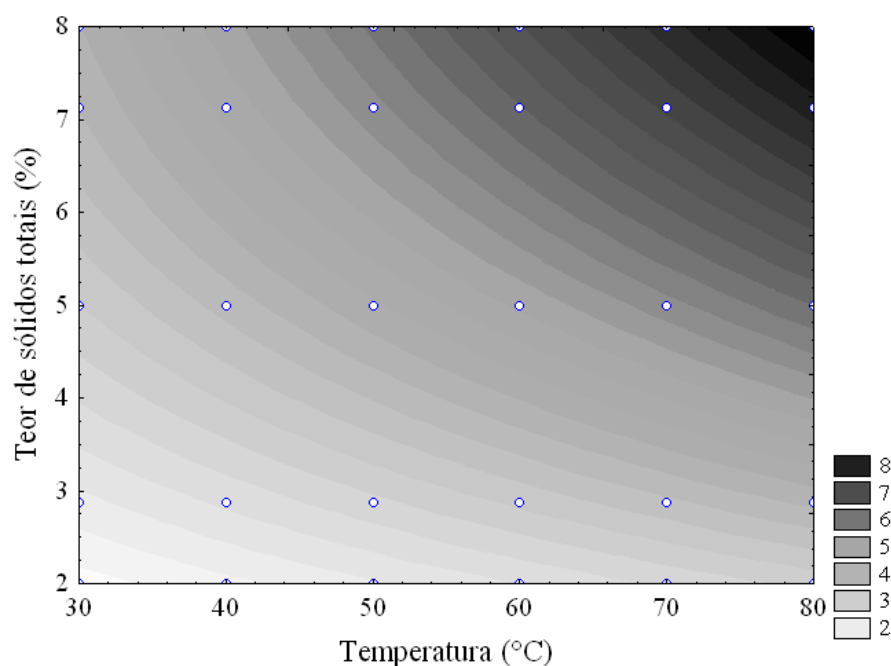


Figura 2.11 – Curva de contorno para a condutividade elétrica da polpa de acerola em função da temperatura e da concentração de sólidos totais.

Calor específico

A determinação da capacidade calorífica do calorímetro (H_k), realizada previamente à realização das análises, apresentou um valor médio de $124,51 \pm 11,60 \text{ J } ^{\circ}\text{C}^{-1}$. Na sequência,

experimentos para determinação do calor específico da água foram conduzidos a fim de validar o aparato experimental. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 2.7. Diferenças entre valores teóricos e experimentais foram inferiores a 1%.

O calor específico da polpa de acerola com 8% de sólidos totais apresentou um valor médio de $4172,50 \pm 3,65 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Esse valor está muito próximo do c_p da água pura; uma análise estatística utilizando o teste t de *student* foi realizada, portanto, para verificar se este resultado difere significativamente dos valores teóricos tabelados para a água. O resultado indica que não há diferença significativa entre ambos os valores para 95% de confiança.

Tabela 2.7 – Valores teóricos e experimentais para o calor específico da água a 40 °C.

T (°C)	c_p da água pura ($\text{J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)		
	Teórico*	Experimental	Erro (%)
39,15	4178	4204,95	0,46
40,20	4178	4124,83	0,91
40,02	4178	4169,02	0,15

*Obtidos de Incropera e De Witt (2003).

Entre os componentes básicos dos alimentos, ou seja, água, gordura, proteína, carboidrato e cinzas, o calor específico da água é o maior (Rahman, 1995a). Assim, quanto maior o teor de umidade do produto, maior seu calor específico. Considerando que o calor específico da polpa de acerola com teor de sólidos de 8% é semelhante ao calor específico da água e que a adição de água na polpa para reduzir o teor de sólidos fará com que o c_p do produto tenda a se aproximar ainda mais do c_p da água pura, as amostras com teores de sólidos inferiores não foram analisadas. Souza, Marczak e Tessaro (2008) determinaram o calor específico para polpas de mirtilo, framboesa, morango e amora. Neste estudo, os valores encontrados também se aproximaram muito do calor específico da água pura, uma vez que estes alimentos possuem alto teor de umidade.

Minim, Coimbra e Minim (2002) estudaram o efeito da temperatura e do conteúdo de umidade sobre as propriedades físicas do leite; os resultados demonstraram que o calor específico aumentou linearmente com o aumento da temperatura e com o aumento do

conteúdo de umidade. Resultados similares foram obtidos para suco de laranja (Telis-Romero *et al.*, 1998), suco clarificado de maçã (Constenla, Lozano e Crapiste 1989) e polpa de manga (Bon *et al.*, 2010).

Difusividade térmica

Os resultados de validação obtidos para os experimentos realizados com água destilada apresentaram um valor médio de difusividade térmica a 40 °C de $1,517 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Estes experimentos foram realizados em quintuplicata e o erro médio entre as análises foi de 1,81%. Comparando este valor com o valor da literatura para difusividade térmica da água a 40 °C, uma diferença de 0,60% foi encontrada. Esse resultado indica que o sistema é adequado para determinação da difusividade térmica de produtos alimentícios.

O valor médio obtido para difusividade térmica da polpa de acerola com 8% de teor de sólidos a 40 °C foi $1,528 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. O erro entre as quintuplicatas foi menor do que 1,1%. Um teste t de student foi realizado para verificar se este resultado difere significativamente dos valores teóricos tabelados para a água; o resultado demonstrou que não há diferença significativa entre os dois valores ao nível de confiança de 95%. A semelhança entre a difusividade térmica da polpa e da água deve-se ao alto teor de umidade do produto, uma vez que a polpa em estudo apresenta valores de umidade acima de 90%. Assim, a difusividade térmica das amostras com concentrações de sólidos inferiores a 8% não foi determinada e foi considerado que as mesmas são semelhantes à difusividade térmica da água.

Azoubel *et al.* (2005) determinaram a difusividade térmica de suco de caju a 30 °C para amostras com teor de sólidos solúveis variando de 5,5 a 25 °Brix. Os resultados demonstraram que houve uma forte dependência da difusividade térmica com a concentração de sólidos e uma notável diminuição da mesma com o aumento da concentração. Segundo estes autores, o aumento da fração de água em sucos de frutas provoca um aumento da difusividade térmica porque a água tem um valor mais alto dessa propriedade, quando comparado com a difusividade térmica do demais constituintes sólidos presentes na amostra.

Condutividade térmica

A condutividade térmica da polpa de acerola a 40°C, calculada a partir de valores experimentais de calor específico, difusividade térmica e a massa específica, foi 0,654 W m⁻¹ °C⁻¹. Valores de condutividade térmica da polpa de acerola não foram encontrados na literatura. No entanto, os valores obtidos estão dentro da faixa relatada para outros sucos e polpas de frutas (Constenla, Lozano e Crapiste 1989; Zainal *et al.*, 2000; Azoubel *et al.*, 2005; Bon *et al.*, 2010). Bon *et al.* (2010) determinaram a condutividade térmica da polpa de manga com teores de umidade entre 0,9 e 0,52 kg kg⁻¹ (b.u.) e temperaturas entre 20 e 80 °C e encontraram valores entre 0,377 e 0,622 W m⁻¹ °C⁻¹. Foi observado que a condutividade térmica é mais dependente do teor de umidade do que da temperatura, o que é usual em alimentos que possuem alto teor de umidade.

2.4 Conclusões

A acerola é um fruto tropical de grande potencial econômico e nutricional, principalmente devido ao seu alto conteúdo de vitamina C, associado à presença dos carotenoides e antocianinas. Por ser um fruto climatérico e de alta perecibilidade, seu destino prioritário é a indústria, que o transforma em diversos produtos, especialmente em polpa congelada, polpa concentrada e suco pasteurizado.

A indústria de polpas congeladas de frutas tem se expandido bastante nos últimos anos, notadamente no Nordeste brasileiro. A produção de polpa é uma atividade rentável e de grande importância, pois permite que a fruta perecível seja armazenada e comercializada nos períodos de entressafra. Dessa forma, torna-se necessário o aprimoramento das tecnologias de processamento visando uma maior retenção dos compostos nutricionais e dos atributos sensoriais do produto processado.

Nesta etapa, determinou-se algumas propriedades físicas de polpa de acerola com teor de sólidos variando entre 2 e 8% na faixa de temperatura de 30 a 80 °C. Os resultados demonstraram que a massa específica da polpa de acerola variou entre 0,97 e 1,02 kg m⁻³ para

as condições acima mencionadas. A condutividade elétrica da polpa de acerola apresentou valores entre 1,41 e 8,48 mS·cm⁻¹. O calor específico da polpa de acerola com 8% de sólidos totais e na temperatura de 40 °C foi de 4172,50 J kg⁻¹ °C⁻¹. Os valores de difusividade térmica e condutividade térmica a 40 °C para a polpa de acerola com 8% de sólidos totais foram de 1,528 x 10⁻⁷ m² s⁻¹ e 0,654 W m⁻¹ °C⁻¹, respectivamente. De um modo geral, os resultados obtidos demonstram que os valores encontrados experimentalmente são muito próximos aos valores tabelados para a água pura. Esse comportamento se justifica pelo elevado teor de umidade apresentado pelo produto. Os resultados obtidos nesta etapa podem ser utilizados em inúmeros estudos envolvendo a simulação e a modelagem de processos da indústria alimentícia.

2.5 Referências bibliográficas

- Alves, R.E. Características das Frutas para Exportação. In: Á. G. I. Netto, E. F. G. Ardito *et al.* (Ed.). *Acerola: Procedimentos de colheita e pós-colheita*. Brasília: Embrapa - SPI, 1996. Características das Frutas para Exportação, p.9-21. (FrupeX, 21).
- Alves, R.E.; Menezes, J.B. Botânica da Aceroleira. In: A. R. São José e R. E. Alves (Ed.). *Acerola no Brasil: Produção e Mercado*. Vitória da conquista, BA: DFZ/UESB, 1995. Botânica da Aceroleira, p.160
- Aoac. *Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL*. Gaithersburg, MD, USA: AOAC INTERNATIONAL. 2000 (Official Methods: 934.06, 932.12, 442.15, 920.152 e 981.12).
- Araújo, P.S.R.; Minami, K. *Acerola*. Campinas: Fundação Cargil. 1994. 81 p.
- Azoubel, P.M.; Cipriani, D.C.; El-Aouar, Â.A.; Antonio, G.C.; Murr, F.E.X. Effect of concentration on the physical properties of cashew juice. *Journal of Food Engineering*, v.66, n.4, p.413-417, 2005.
- Bäiri, A.; Laraqi, N.; De María, J.M.G. Determination of thermal diffusivity of foods using 1D Fourier cylindrical solution. *Journal of Food Engineering*, v.78, n.2, p.669-675, 2007.
- Becker, B.R.; Fricke, B.A. Food thermophysical property models. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, v.26, n.5, p.627-636, 1999.

Bhumbla, V.K.; Singh, A.; Singh, Y. Prediction of thermal conductivity of fruit juices by a thermal resistance model. *Journal of Food Science*, v.54, n.4, p.1007-1012, 1989.

Bleinroth, E.W.; Menezes, J.B.; Alves, R.E. Colheita e Beneficiamento. In: Á. Gorgatti Netto, E. F. G. Ardito *et al.* (Ed.). *Acerola: Procedimentos de colheita e pós-colheita*. Brasília: Embrapa - SPI, 1996. Colheita e Beneficiamento, p.13-21. (Frutex, 21).

Bon, J.; Váquiro, H.; Benedito, J.; Telis-Romero, J. Thermophysical properties of mango pulp (*Mangifera indica* L. cv. Tommy Atkins). *Journal of Food Engineering*, v.97, n.4, p.563-568, 2010.

Brasil. Instrução Normativa nº 1 de 7 de janeiro de 2000. Aprova o Regulamento Técnico Geral para fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para polpa de fruta. Brasília: Ministério da Agricultura, Abastecimento e Pecuária. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=7777>>. Acesso em: 13 de março de 2010.

Carbonera, L.; Carciofi, B.a.M.; Huber, E.; Laurindo, J. Determinação da difusividade térmica de uma massa de tomate comercial. *Brazilian journal of food technology* v.6, p.285-290, 2003.

Castro, I.; Teixeira, J.A.; Salengke, S.; Sastry, S.K.; Vicente, A.A. The influence of field strength, sugar and solid content on electrical conductivity of strawberry products. *Journal of Food Process Engineering*, v.26, n.1, p.17-29, 2003.

Coimbra, J.S.R.; Gabas, A.L.; Minim, L.A.; R.E.E., G.; Telis, V.R.N.; Telis-Romero, J. Density, heat capacity and thermal conductivity of liquid egg products. *Journal of Food Engineering*, v.74, n.2, p.186-190, 2006.

Constenla, D.T.; Lozano, J.E.; Crapiste, G.H. Thermophysical Properties of Clarified Apple Juice as a Function of Concentration and Temperature. *Journal of Food Science*, v.54, n.3, p.663-668, 1989.

Embrapa. *Iniciando um pequeno grande negócio agroindustrial: polpa e suco de frutas*. Brasília: Embrapa. 2003. 123 p. (Série Agronegócios).

Figura, L.O.; Teixeira, A.A. *Food physics: physical properties - measurement and applications*. Berlin: Springer. 2007

Folegatti, M.I.S.; Matsuura, F.C.U. Produtos. In: R. Ritzinger, A. K. Kobayashi *et al.* (Ed.). *A Cultura da Aceroleira*. Cruz das Almas, BA: Embrapa Mandioca e Fruticultura 2003. Produtos, p.198

Freitas, C.a.S.; Maia, G.A.; Costa, J.M.C.; Figueiredo, R.W.; Sousa, P.H.M. Acerola: produção, composição, aspectos nutricionais e produtos. *Revista Brasileira de Agrociência*, v.12, n.4, p.395-400, 2006.

Hwang, M.P.; Hayakama, K. A specific heat calorimeter for foods. *Journal of Food Science*, v.44, n.2, p.435-438 e 448, 1979.

IBGE. *Censo Agropecuário*

Disponível

em:

<<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/default.shtm>>.

Acesso em: 13 de março de 2010.

Icier, F.; Ilicali, C. Electrical conductivity of apple and sourcherry juice concentrates during ohmic heating. *Journal of Food Process Engineering*, v.27, n.3, p.159-180, 2004.

Icier, F.; Ilicali, C. Temperature dependent electrical conductivities of fruit purees during ohmic heating. *Food Research International*, v.38, n.10, p.1135-1142, 2005a.

Icier, F.; Ilicali, C. The use of tylose as a food analog in ohmic heating studies. *Journal of Food Engineering*, v.69, n.1, p.67-77, 2005b.

Icier, F.; Yildiz, H.; Baysal, T. Peroxidase inactivation and colour changes during ohmic blanching of pea puree. *Journal of Food Engineering*, v.74, n.3, p.424-429, 2006.

Icier, F.; Yildiz, H.; Baysal, T. Polyphenoloxidase deactivation kinetics during ohmic heating of grape juice. *Journal of Food Engineering*, v.85, n.3, p.410-417, 2008.

Incropera, F.P.; De Witt, D.P. *Transferência de calor e massa*. Rio de Janeiro: LTC, 5ª edição, 2003.

Jaramillo-Flores, M.E.; Hernandez-Sanchez, H. Thermal diffusivity of soursop (*Annona muricata* L.) pulp. *Journal of Food Engineering*, v.46, n.2, p.139-143, 2000.

Kim, S.S.; Bhowmik, S.R. Thermophysical properties of plain yogurt as functions of moisture content. *Journal of Food Engineering*, v.32, n.1, p.109-124, 1997.

Leal, I.M.; Gonzaga Neto, L.; Oliveira, J.R.P.; Soares, J.M.; Choudhury, M.M.; Soares Filho, W.S. *A Cultura da Acerola*. Brasília: EMBRAPA. 1999. 110 p. (Coleção Plantar).

Legrand, A.; Leuliet, J.C.; Duquesne, S.; Kesteloot, R.; Winterton, P.; Fillaudeau, L. Physical, mechanical, thermal and electrical properties of cooked red bean (*Phaseolus vulgaris* L.) for continuous ohmic heating process. *Journal of Food Engineering*, v.81, n.2, p.447-458, 2007.

- Manica, I.; Icuma, I.M.; Fioravanço, J.C.; Paiva, J.R.; Paiva, M.C.; Junqueira, N.T.V. *Acerola: Tecnologia de produção, pós-colheita, congelamento, exportação, mercados*. Porto Alegre: Cinco Continentes. 2003. 397 p.
- Marcotte, M.; Taherian, A.R.; Karimi, Y. Thermophysical properties of processed meat and poultry products. *Journal of Food Engineering*, v.88, n.3, p.315-322, 2008.
- Marino Netto, L. *Acerola: a cereja tropical*. São Paulo: Nobel. 1986. 94 p.
- Minim, L.A.; Coimbra, J.S.R.; Minim, V.P.R.I. Influence of Temperature and Water and Fat Contents on the Thermophysical Properties of Milk. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v.47, p.1488-1491, 2002.
- Moura, S.C.S.R.; França, V.C.L.; Leal, A.M.C.B. Propriedades termofísicas de soluções modelo similares a sucos - parte I. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.23, n.1, p.62-68, 2003.
- Musser, R.S. Tratos culturais na cultura da acerola. In: A. R. São José e R. E. Alves (Ed.). *Acerola no Brasil: produção e mercado*. Vitória da Conquista: UESB, 1995. Tratos culturais na cultura da acerola, p.47-52.
- Nesvadba, P. Methods for the measurement of thermal conductivity and diffusivity of foodstuffs. *Journal of Food Engineering*, v.1, n.2, p.93-113, 1982.
- Oliveira, J.R.P.; Soares Filho, W.S.; Kobayashi, A.K.; Ritzinger, R. Aspectos Botânicos. In: R. Ritzinger, A. K. Kobayashi *et al.* (Ed.). *A Cultura da Aceroleira*. Cruz das Almas, BA: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2003. Aspectos Botânicos, p.198
- Palaniappan, S.; Sastry, S.K. Electrical conductivities of selected solid foods during ohmic heating. *Journal of Food Process Engineering*, v.14, n.3, p.221-236, 1991a.
- Palaniappan, S.; Sastry, S.K. Electrical conductivity of selected juices: influences of temperature, solids content, applied voltage, and particle size. *Journal of Food Process Engineering*, v.14, n.4, p.247-260, 1991b.
- Rahman, S. *Food Properties Handbook* New York: CRC Press. 1995a. 500 p.
- Rahman, S.M.; Potluri, P.L. Shrinkage and density of squid flesh during air drying. *Journal of Food Engineering*, v.12, n.2, p.133-143, 1990.
- Ramos, A.M.; Ibarz, A. Density of Juice and Fruit Puree as a Function of Soluble Solids Content and Temperature *Journal of Food Engineering*, v.35, p.57-63, 1998.

-
- Reinhardt, D.H.; Oliveira, J.R.P. Manejo Pós-Colheita. In: R. Ritzinger, A. K. Kobayashi *et al.* (Ed.). *A Cultura da Aceroleira*. Cruz das Almas, BA: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2003. Manejo Pós-Colheita, p.198
- Sarang, S.; Sastry, S.K.; Knipe, L. Electrical conductivity of fruits and meats during ohmic heating. *Journal of Food Engineering*, v.87, n.3, p.351-356, 2008.
- Saravacos, G.D.; Kostaropoulos, A.E. Transport properties in processing of fruits and vegetables. *Food Technology*, v.49, p.99-109, 1995.
- Sastry, S. Ohmic Heating and Moderate Electric Field Processing. *Food Science and Technology International*, v.14, p.419-422, 2008.
- Sastry, S.; Palaniappan, S. Mathematical modeling and experimental studies on ohmic heating of liquid-particle mixtures in a static heater. *Journal of Food Process Engineering* v.15, p.241-261, 1992.
- Sastry, S.K.; Salengke, S. Ohmic heating of solid-liquid mixtures: a comparison of mathematical models under worst-case heating conditions. *Journal of Food Process Engineering*, v.21, p.441-458, 1998.
- Singh, R.P. Thermal diffusivity in food processing. *Food Technology*, v.36, p.87-91, 1982.
- Soares Filho, W.S.; Oliveira, J.R.P. Introdução. In: R. Ritzinger, A. K. Kobayashi *et al.* (Ed.). *A cultura da aceroleira*. Cruz das Almas, BA: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2003. Introdução, p.198
- Sobolík, V.; Zitný, R.; Tovcigrecko, V.; Delgado, M.; Allaf, K. Viscosity and electrical conductivity of concentrated solutions of soluble coffee. *Journal of Food Engineering*, v.51, n.2, p.93-98, 2002.
- Souza, D.; Marczak, L.D.F.; Tessaro, I.C. *Estudo das Propriedades Físicas de Polpas e Néctares de Pequenos Frutos*. (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2008. 171 p.
- Stirling, R. Ohmic heating - A new process for the food industry. *Power Engineering Journal*, v.1, n.6, p.365-371, 1987.
- Tansakul, A.; Chaisawang, P. Thermophysical properties of coconut milk. *Journal of Food Engineering*, v.73, n.3, p.276-280, 2006.
- Telis-Romero, J.; Telis, V.R.N.; Gabas, A.L.; Yamashita, F. Thermophysical properties of Brazilian orange juice as affected by temperature and water content. *Journal of Food Engineering*, v.38, n.1, p.27-40, 1998.

Toledo, R.T. *Fundamentals of food process engineering*. New York: Springer 2007

Urbicain, M.J.; Lozano, J.E. Thermal and Rheological Properties of Foodstuffs. In: K. J. Valentas, E. Rotstein *et al.* (Ed.). *Handbook of Food Engineering Practice*. New York: CRC Press LLC, 1997. Thermal and Rheological Properties of Foodstuffs, p.698

Zainal, B.S.; Rahman, A.R.; Ariff, A.B.; Saari, B.N.; Asbi, B.A. Effects of temperature on the physical properties of pink guava juice at two different concentrations. *Journal of Food Engineering*, v.43, n.1, p.55-59, 2000.

Capítulo 3 - Aquecimento ôhmico

Neste capítulo está apresentada, inicialmente, uma revisão sobre aspectos relacionados ao tratamento térmico de alimentos, com enfoque especial na utilização da tecnologia de aquecimento ôhmico. Na sequência, são descritas as etapas realizadas para a construção de um aquecedor ôhmico, bem como a metodologia utilizada para validação do aparato experimental e para avaliação da aplicação do sistema de aquecimento no tratamento de polpa de frutas. Em seguida, são apresentados os resultados obtidos com a realização deste estudo e consequentes conclusões.

O presente trabalho foi desenvolvido no LATEPA (Laboratório de Tecnologia e Processos em Alimentos) situado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, na cidade de Porto Alegre, Estado do Rio Grande do Sul, Brasil.

3.1 Revisão bibliográfica e fundamentos teóricos

Os processos térmicos estão entre as principais tecnologias de conservação e produção de alimentos (Richardson, 2001; Goullieux e Pain, 2005; Singh, 2007). Processamento térmico significa a aplicação de calor ao alimento durante um período de tempo e uma temperatura cientificamente conhecida para destruir micro-organismos patogênicos e deteriorantes que tendem a crescer durante a distribuição e a vida útil do produto (Fellows, 2006). Outra razão para a aplicação do calor é o desenvolvimento de diferentes texturas e

sabores aos alimentos, disponibilizando uma variedade de produtos para o consumidor (Richardson, 2001).

O tratamento térmico provoca alterações desejáveis nos alimentos, tais como a coagulação de proteínas, entumescimento do amido, amaciamento dos tecidos e formação de componentes aromáticos. No entanto, também ocorrem reações indesejáveis como a perda de vitaminas e minerais, perda de massa fresca, aparência, sabor e textura (Ohlsson, 2002). A taxa e a extensão destas reações podem ser controladas através do controle da taxa de transferência de calor. Dessa forma, os processos de aquecimento devem ser bem compreendidos para produzirem mudanças previstas durante o processamento (Singh, 2007).

Os processos convencionais utilizam essencialmente a transferência de calor por condução, convecção e radiação em ambos estados, estacionário e não-estacionário. Contudo, a resistência interna é frequentemente o fator limitante quando comparada à resistência externa por convecção, o que resulta, muitas vezes, em um tratamento muito heterogêneo e com uma notável perda de qualidade do produto. A abordagem clássica para superar ou pelo menos minimizar essas variações indesejáveis de qualidade no processamento térmico é o conceito HTST (*High-Temperature-Short-Time*) (Ohlsson, 2002).

Nos processos HTST, o alimento é processado de forma contínua através de trocadores de placa ou trocadores de superfície raspada. Como o processo ocorre em temperaturas elevadas, até 140 °C, apenas alguns segundos são necessários para a esterilização, durante os quais os produtos sofrem apenas uma ligeira deterioração da qualidade. Os processos HTST conferem uma rápida transferência de calor por convecção e são, portanto, adequados para alimentos líquidos. Eles são, no entanto, limitados para a aplicação em alimentos com partículas sólidas presentes em sua composição e/ou de alta viscosidade, pois as partes do alimento em contato com as superfícies quentes são superaquecidas durante o tempo necessário para a transferência de calor para o interior da partícula ou para o local mais frio do alimento (Ruan *et al.*, 2001; Ohlsson, 2002). Estas partes superaquecidas apresentam perda de qualidade que, em casos graves, podem ser superiores as perdas obtidas pelos processos convencionais de aquecimento (Ohlsson, 2002).

O aquecimento elétrico é um método que pode superar as limitações causadas pela baixa difusividade térmica de alimentos (Ohlsson, 2002). Nos processos de aquecimento resistivo, os alimentos são parte de um circuito elétrico através do qual passa corrente alternada, provocando geração de calor no seu interior, devido à sua resistência elétrica. Portanto, para alimentos líquidos com partículas em suspensão, em que a condutividade elétrica de ambas as fases são similares, o calor pode ser gerado em taxas comparáveis em ambas as fases do produto, produzindo menores gradientes de temperatura (Ruan *et al.*, 2001). Dessa forma, o aquecimento ôhmico é uma alternativa para o processamento de alimentos com partículas em suspensão, que apresenta taxas de aquecimento similares aos processos HTST, mas sem a limitação da transferência de calor presente nos métodos convencionais (Goullieux e Pain, 2005).

3.1.1 Conceitos

O aquecimento ôhmico é um processo que consiste na passagem de corrente elétrica alternada através de um alimento com a finalidade principal de aquecimento através da geração interna de energia. Devido à sua resistência inerente, o alimento transforma energia elétrica em térmica, promovendo, assim, um aumento de temperatura em seu interior. Dessa forma, não há necessidade de transferência de calor através de interfaces sólido-líquidas ou no interior de partículas sólidas. O fenômeno de dissipação de energia elétrica em calor nesta forma foi primeiramente elucidado por James Prescott Joule, e, assim, a tecnologia é variadamente conhecida como aquecimento Joule, aquecimento eletrocondutivo, eletroaquecimento, aquecimento por resistência elétrica e aquecimento por resistência elétrica direta (Sastry, 2008).

A maior parte dos alimentos contém água e constituintes iônicos, tais como ácidos e sais, que conduzem eletricidade, porém apresenta também uma resistência que gera calor quando corrente elétrica passa através dele. Assim a resistência elétrica e, conseqüentemente, a condutividade elétrica de um alimento são os fatores mais importantes na determinação da taxa de aquecimento (Fellows, 2006).

O aquecimento ôhmico se distingue de outros métodos de aquecimento elétrico pela presença de eletrodos em contato com o alimento (em oposição ao micro-ondas e aquecimento indutivo, onde os eletrodos estão ausentes), pela frequência e pela forma da onda (FDA, 2010). As frequências mais utilizadas no processo de aquecimento ôhmico tendem a ser aquelas das fontes de alimentação (50 ou 60 Hz, dependendo do local), porém elas não precisam ser tão restritas: uma ampla gama potencial de frequências pode ser utilizada, desde que não recaia nas faixas associadas com as frequências de radio ou micro-ondas, sendo limitada apenas pela natureza da aplicação e por sua economia. Da mesma forma, não há nenhuma restrição sobre a forma de onda a ser utilizada, apesar de considerações de ordem prática ditarem o uso de formas de onda senoidal ou pulso (Sastry, 2008).

O processamento ôhmico permite aquecer os alimentos em taxas extremamente rápidas, em geral de poucos segundos a alguns minutos. É possível iniciar/parar o processamento térmico quase instantaneamente (Zareifard *et al.*, 2003; Bansal e Chen, 2006). Essa tecnologia permite também, em certas circunstâncias, que partículas sólidas e fluidos transportadores aqueçam em taxas comparáveis, tornando possível a utilização de processamentos assépticos, como os processos HTST e UHT (*Ultrahigh Temperature*) (Imai *et al.*, 1995). Dessa forma, o processamento asséptico de líquidos contendo partículas e fluidos de alta viscosidade é considerado uma das aplicações mais promissoras do aquecimento ôhmico na indústria de alimentos (Palaniappan e Sastry, 1991a; Palaniappan e Sastry, 1992).

Essa capacidade de aquecer rapidamente materiais de forma uniforme reduz zonas de sobreaquecimento no produto, uma vez que, diferentemente do aquecimento convencional, não é necessária a aplicação de um tempo extra de aquecimento para a penetração do calor até o centro do material. As aplicações potenciais desta técnica na indústria de alimentos são muito amplas e incluem, por exemplo, branqueamento, evaporação, desidratação, fermentação, pasteurização, esterilização e extração. Essa tecnologia está sendo utilizada para o processamento de frutas inteiras no Japão e no Reino Unido. Um estabelecimento comercial nos Estados Unidos utiliza o aquecimento ôhmico para o processamento de ovos líquidos

(FDA, 2010). Vários estudos mostraram que o aquecimento ôhmico pode ser aplicado como método de aquecimento eficaz, rápido, homogêneo em diferentes alimentos, como frutas e carnes (Icier e Ilicali, 2005b; Sarang, Sastry e Knipe, 2008), polpas e geleias de fruta (Castro *et al.*, 2003), sucos (Palaniappan e Sastry, 1991b; Marybeth *et al.*, 1999; Icier e Ilicali, 2004; İçier, Yildiz e Baysal, 2008), purês (Icier e Ilicali, 2005a; Icier, Yildiz e Baysal, 2006), entre outros.

Além do aquecimento uniforme das fases sólidas e líquidas, o aquecimento ôhmico apresenta vantagens como a alta eficiência energética (mais de 90% de conversão de energia elétrica em energia térmica), a não dependência da condutividade térmica de materiais e dos coeficientes de transferência de calor, mínimos riscos de incrustações ou queima do produto (já que não existem superfícies quentes) e o fato de ser uma tecnologia simples e fácil de ser utilizada (Zareifard *et al.*, 2003; Bansal e Chen, 2006; Fellows, 2006). Outra vantagem é a possibilidade de utilização de tubos com grandes dimensões e com menores taxas de cisalhamento, o que permite aquecimento de partículas frágeis (Goullieux e Pain, 2005). Como desvantagens, têm-se o aquecimento desigual na superfície dos eletrodos, corrosão das superfícies dos mesmos, seguida de contaminação do produto pelos seus metais constituintes (Bansal e Chen, 2006).

3.1.2 Princípio

O princípio do aquecimento ôhmico é muito simples e baseia-se na passagem de uma corrente elétrica alternada (CA) através do alimento que funciona como uma resistência elétrica, gerando calor interno. Para tanto, é aplicada uma tensão nos eletrodos, localizados nas extremidades da célula ôhmica, conforme visualizado na Figura 3.1. A geração de energia é proporcional ao quadrado da intensidade do campo elétrico local e à condutividade elétrica (Ruan *et al.*, 2001b). Assumindo um material puramente resistivo, o princípio básico que governa a geração de calor é dado pela Equação 3.1:

$$Q = I^2 \cdot R \tag{3.1}$$

onde Q é a quantidade de calor ou energia gerada (J s^{-1}); I é a intensidade da corrente elétrica que passa através da amostra (A); e R é a resistência elétrica da amostra (Ω), que pode ser expressa pela Equação 3.2:

$$R = \frac{\Delta Z}{\sigma \cdot \Delta A} \quad (3.2)$$

onde ΔZ é o espaçamento entre os eletrodos ou comprimento da amostra (m); ΔA é a área da seção transversal perpendicular ao campo elétrico (m^2); e σ é a condutividade elétrica da amostra (S m^{-1}).

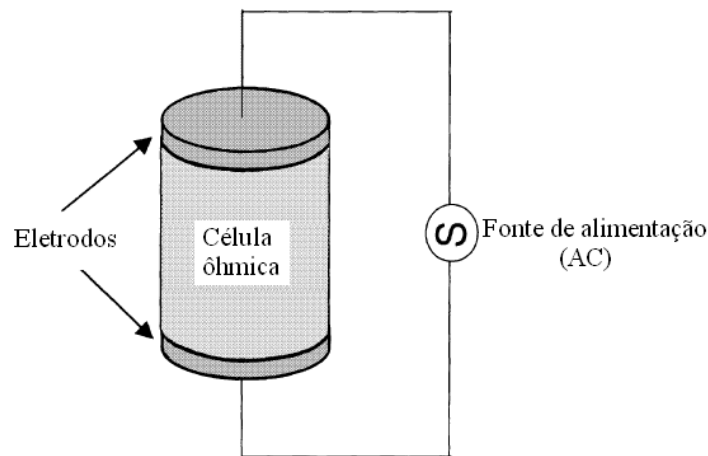


Figura 3.1 – Diagrama esquemático mostrando o princípio de funcionamento do aquecimento ôhmico.

Adaptado de Ruan *et al.* (2001b).

De acordo com a abordagem utilizada por Goullieux e Pain (2005), a energia gerada (Q) em um elemento condutor homogêneo de comprimento ΔZ na direção Z e uma área ΔA , perpendicular ao campo elétrico E , com propriedades físicas constantes, é dada pela Equação 3.3:

$$Q = \frac{\Delta U^2}{\Delta \Omega} = \sigma \cdot E^2 \cdot \Delta A \cdot \Delta Z = \sigma \cdot E^2 \cdot \Delta V^2 \quad (3.3)$$

onde a diferença de potencial na direção Z é $\Delta U = E \cdot \Delta Z$. A Equação 3.3 mostra a natureza volumétrica do processo de aquecimento ôhmico. A força de aquecimento por unidade de volume no interior do material é $G = \sigma \cdot E^2$.

Quando um potencial elétrico é aplicado em um material não homogêneo com uma condutividade elétrica local σ , o campo potencial é obtido aplicando a Lei de Laplace (Equação 3.4):

$$\nabla(\sigma \nabla U) = 0 \quad (3.4)$$

Um campo elétrico E é criado e gera uma força de aquecimento local por unidade de volume dentro do material, G ($E = \nabla U$ e $G = \sigma \cdot E^2$). Em um meio, composto de diferentes fases e condutividades elétricas, as expressões de E e G são validas apenas localmente e seus valores dependem das homogeneidade física e elétrica.

A temperatura local de um elemento é determinada pela sua condutividade térmica k e pela capacidade volumétrica de aquecimento G , em um meio condutivo:

$$\rho \cdot c_p \frac{\partial(T)}{\partial t} = \nabla(k \cdot \nabla T) + G \quad (3.5)$$

onde T é a temperatura local no tempo t , ρ é a massa específica e c_p o calor específico.

Para resolver a Equação 3.5, condições inicial e de contorno são necessárias. Se a condução térmica é negligenciável, e no caso de propriedades físicas constantes, o calor local é deduzido por:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = E^2 \frac{\sigma}{\rho \cdot c_p} \quad (3.6)$$

3.1.3 Histórico

A tecnologia de aquecimento ôhmico não é nova e tem sido estudada desde 1800 no contexto mais amplo de aquecimento de materiais fluidos (Bansal e Chen, 2006; Sastry, 2008a). Foi utilizada regularmente na primeira parte do século XIX, mas foi abandonada devido aos altos preços da eletricidade e aos efeitos de eletrólise relacionados (Bansal e Chen, 2006). Na década de 1980, foi reintroduzida por sua promessa no processo de esterilização contínua de misturas sólido-líquidas. Após esforços iniciais, o progresso tem ocorrido em um

ritmo constante. Desde meados da década de 1990, o número de instalações comerciais tem crescido e novos fabricantes entraram no mercado. Além disso, com o desenvolvimento consolidado da tecnologia de fornecimento de energia, tornou-se possível utilizar o aquecimento ôhmico em modo pulsado, para economicamente controlar os efeitos eletrolíticos até níveis de inocuidade (Sastry, 2008a).

Os sistemas de aquecimento ôhmico, atualmente, estão mais sofisticados, com uma melhor engenharia e mais baratos do que seus precursores. Até 2001, pelo menos dezoito unidades de aquecimento ôhmico tinham sido fornecidas para clientes na Europa, Japão e Estados Unidos. O mais bem sucedido destes sistemas é uma unidade que processa morangos inteiros e outras frutas para fabricação de iogurte no Japão, e também um sistema que produz refeições prontas de alto valor agregado nos Estados Unidos (Ruan *et al.*, 2001b).

Atualmente, existem quatro fabricantes comerciais de aparelhos de aquecimento ôhmico, entre eles a APV Baker, Ltd. (Crawley, Reino Unido) e Raztek Corp. (Sunnyvale, CA, EUA). Nos Estados Unidos, em 1992, foi formado um consórcio, constituído de 25 parceiros da indústria (de transformação de alimentos, fabricantes de equipamentos e fornecedores de ingredientes), da academia (ciência de alimentos, engenharia, microbiologia e economia) e do governo, para desenvolver produtos e avaliar a capacidade dos sistemas de aquecimento ôhmico. Um sistema em escala piloto de 5 kW e fluxo contínuo, fabricada pela APV Baker Ltd., foi avaliado pelo consórcio em Land-O'Lakes (Arden Hills, Minnesota) entre 1992-1994. Uma grande variedade de produtos estáveis de baixa e alta acidez foi desenvolvida, bem como produtos refrigerados com prazo de vida de prateleira estendido. Parâmetros de qualidade, como textura, cor, sabor e retenção de nutrientes foram iguais ou superiores aos métodos de processamento tradicional (congelamento, esterilização e processamento asséptico). O consórcio concluiu que a tecnologia é viável e, além da avaliação técnica, um estudo econômico também foi desenvolvido. Os custos operacionais do processo ôhmico são comparáveis ao custos das tecnologias de congelamento e esterilização de produtos de baixa acidez (Ruan *et al.*, 2001b).

Aquecedores ôhmicos também estão sendo desenvolvidos em modelos batelada. Um projeto atual da NASA está envolvido no desenvolvimento de uma bolsa de embalagem de material flexível para o aquecimento ôhmico de alimentos nas missões espaciais, bem como para esterilização de resíduos (Jun e Sastry, 2005). Existe uma grande variedade de projetos potenciais para desenvolvimento de aquecedores ôhmicos, dependendo da aplicação desejada (Sastry, 2008a).

3.1.4 Configurações

No processo de aquecimento ôhmico, o produto (líquido, sólido ou mistura multifásica) é o meio condutor. Os eletrodos estão em contato direto com o produto e são geralmente separados por um espaço de tubo ou placa que é eletricamente isolado. De acordo com Goullieux e Pain (2005), existem três configurações genéricas, visualizadas na Figura 3.2, que apresentam vantagens e desvantagens de acordo com as considerações técnicas e aplicações específicas:

- configuração batelada: sem escoamento, descontínuo, em que os eletrodos são coaxiais (geometria cilíndrica), ou planos e paralelos;
- configuração transversal (ou campo elétrico constante): o produto flui paralelamente aos eletrodos e perpendicularmente ao campo elétrico, e os eletrodos são geralmente planos ou coaxiais e ligeiramente espaçados;
- configuração colinear (ou densidade de corrente constante): o produto flui de um eletrodo para o outro, paralelo ao campo elétrico, e os eletrodos são geralmente espaçados.

No aquecimento ôhmico transversal, o campo elétrico aplicado e o fluxo de corrente elétrica são perpendiculares ao fluxo de massa, e a força do campo elétrico é constante. Já em um dispositivo de aquecimento ôhmico colinear, o campo elétrico e fluxo de corrente são paralelos ao escoamento. Nesta configuração, o dispositivo geralmente opera em alta tensão e corrente elétrica relativamente baixa. O produto se aquece à medida que flui através do

aquecedor e, portanto, a condutividade elétrica varia ao longo do comprimento. Como a queda de tensão total no aquecedor deve ser igual à tensão aplicada, o material à montante experimenta alta intensidade de campo, e os locais à jusante experimentam baixa intensidade de campo (FDA, 2010).

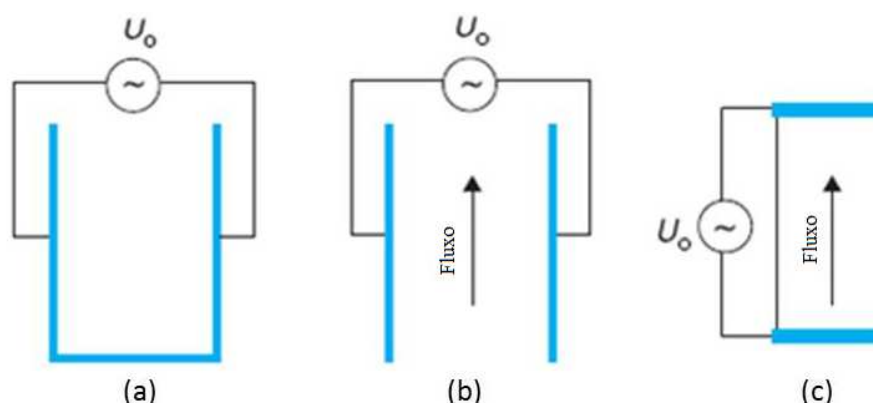


Figura 3.2 – Configurações utilizadas no processo de aquecimento ôhmico: (a) batelada, (b) transversal e (c) colinear. Adaptado de Goullieux e Pain (2005).

A configuração em batelada tem sido amplamente utilizada na literatura para (i) validações de modelos para amostras sólido/líquido e observações de comportamento de mistura complexas durante o tratamento ôhmico; (ii) adaptação da formulação de parâmetros elétricos; e (iii) como um simulador HTST. O aquecedor em batelada permite o cálculo de parâmetros fundamentais, tais como condutividade elétrica do produto, tempo de aquecimento e homogeneidade do processo; é uma ferramenta útil para se testar a composição ideal do produto inicial ou para monitorar os efeitos de processamento sobre a qualidade dos produtos finais. Para aplicação em laboratórios, as principais vantagens são a baixa quantidade de produto e a simplicidade de aplicação. No entanto, a operação descontínua é limitada em aplicações industriais (Goullieux e Pain, 2005).

Embora tecnologicamente simples, o aquecimento ôhmico tem algumas limitações técnicas com relação a aspectos elétricos, mecânicos e de configuração. Como os eletrodos estão em contato direto com o produto, do ponto de vista alimentar e de higiene, a corrosão deve ser evitada. As reações faradaicas são geradas através de interfaces eletrodo/produto e

são reforçadas por um baixo sinal de frequência periódica, alta densidade de corrente, material de eletrodo inadequado, alta temperatura ou aquecimento de produtos agressivos. Para evitar eletrólise em baixa frequência (50 ou 60 Hz) em corrente alternada, recomenda-se a utilização de eletrodos de titânio revestidos com platina ou rutênio e a limitação da densidade de corrente para valores abaixo de 5000 A m^{-2} . Consequentemente, os eletrodos utilizados são caros, mas a fonte de alimentação é um transformador convencional de baixo custo (Goullieux e Pain, 2005).

Ainda, o aquecimento ôhmico apresenta desvantagens que estão associadas ao seu mecanismo elétrico de aquecimento. Por exemplo, a taxa de geração de calor pode ser facilmente afetada pela heterogeneidade elétrica da partícula, canalização de calor, forma das partículas e orientação. Estes aspectos contribuem para a complexidade do processo e para a não uniformidade da temperatura (Ruan *et al.*, 2001b).

3.1.5 Fatores críticos do processo

Condutividade elétrica

A condutividade elétrica é o principal parâmetro que influencia na taxa de aquecimento durante o processo de aquecimento ôhmico. A condutividade elétrica dos alimentos geralmente aumenta com o aumento do teor de água e da temperatura. Este comportamento é explicado pelo aumento da mobilidade iônica em temperaturas elevadas e é uma função da concentração de íons individuais representada pelo coeficiente de difusão (Goullieux e Pain, 2005). Existe uma relação linear entre a temperatura T e a condutividade elétrica σ , como indicado na Equação 3.8:

$$\sigma = \sigma_{in} [1 + m \cdot (T - T_{in})] \quad (3.8)$$

onde σ_{in} é a condutividade elétrica (S m^{-1}) na temperatura inicial T_{in} ($^{\circ}\text{C}$); e m é a constante de proporcionalidade ($^{\circ}\text{C}^{-1}$). Na temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a constante de proporcionalidade m é $0,016 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para soluções de ácidas, $0,018 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para soluções alcalinas e varia entre

$0,019 < m < 0,022 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para sais, mostrando a grande variação da condutividade elétrica para diferentes materiais (Goullieux e Pain, 2005).

Água destilada, lipídios, produtos cristalizados e gases são excelentes isolantes elétricos. A composição química dos alimentos geralmente é complexa, composta de isolantes e de componentes iônicos, que permitem a aplicação do processo de aquecimento ôhmico ao produto. De acordo com Goullieux e Pain (2005), três faixas de condutividades elétricas para produtos alimentícios são definidas:

- $\sigma > 0,05 \text{ S m}^{-1}$ - boa condutividade elétrica: condimentos, ovos, iogurtes, sobremesas a base de leite, sucos de frutas, vinho, gelatina, hidrocoloides, etc;
- $0,005 < \sigma < 0,05 \text{ S m}^{-1}$ - baixa condutividade elétrica, o que requer alta intensidade de campo: margarina, geleias, alimentos em pó, etc;
- $\sigma < 0,005 \text{ S m}^{-1}$ - condutividades elétricas baixas que exigem elevada intensidade do campo elétrico o que muitas vezes dificulta o processamento por aquecimento ôhmico: alimentos congelados, espuma, tecido adiposo, xarope, licor, etc;

Em um material não homogêneo, como sopas com pedaços de alimentos sólidos, a condutividade elétrica das partículas e sua relação com a condutividade do fluido são parâmetros essenciais na compreensão da taxa de aquecimento de ambas as fases (Palaniappan e Sastry, 1991a). Conforme discutido com detalhes por Sarang *et al.* (2007), a taxa de aquecimento das partículas e do líquido em uma mistura depende da condutividade relativa das fases do sistema e das frações volumétricas das respectivas fases.

Existem também faixas de condutividade elétrica críticas - valores inferiores a $0,01 \text{ S m}^{-1}$ e acima de 10 S m^{-1} - onde o aquecimento ôhmico não é aplicável; isso ocorre porque tensões muito elevadas (para o caso de condutividades elétricas muito baixas), ou amperagens muito elevadas (para o caso de condutividades elétricas muito elevadas), são necessárias para gerar a quantidade de calor necessária para elevação da temperatura substancialmente pelo efeito Joule (Piette *et al.*, 2004).

A condutividade elétrica de alguns sistemas pode ser alterada para se alcançar a situação ideal para o aquecimento ôhmico (Wang e Sastry, 1993b). Palaniappan e Sastry (1991a) relataram que a incorporação de uma solução salina pode aumentar a condutividade elétrica de legumes, enquanto que, em contrapartida, a lixiviação dos íons de tecidos vegetais durante a imersão na água pode diminuir a condutividade. Esses procedimentos podem ser utilizados como um pré-tratamento para o aquecimento ôhmico de alimentos particulados com o objetivo de se obter um aquecimento mais uniforme (Palaniappan e Sastry, 1991a; Wang e Sastry, 1993b; Wang e Sastry, 1993a).

Halden *et al.* (1990) monitoraram a condutividade elétrica durante o branqueamento de vegetais e sugeriram que a destruição das paredes celulares libera o conteúdo do citoplasma, portanto, alterando o valor desta propriedade. Entre os principais fatores que causam a variação da condutividade elétrica em alimentos durante o aquecimento ôhmico, podem ser citados a desestabilização das membranas celulares, ruptura celular, eletroporação de células, encolhimento do tecido, mudança de fase, desidratação, gelatinização do amido, mobilidade e concentração salina, mobilidade da água, valor de pH, presença de gordura ou outras substâncias não condutoras, entre outros (Imai *et al.*, 1995; Piette *et al.*, 2004; Pongviratchai e Park, 2007). A estrutura do material também pode interferir na condutividade elétrica. Wang *et al.* (2001) demonstraram que a condutividade elétrica de bambu, cana de açúcar, alface e mostarda pode ser diferente se a mesma é medida ao longo ou através dos feixes vasculares.

Temperatura e taxa de aquecimento

O aquecimento ôhmico é fundamentalmente um processo térmico, sendo, portanto, a temperatura e o tempo os principais fatores críticos do processo. Assim como em processos térmicos convencionais, a questão essencial é a determinação de zonas de tratamento térmico mínimo. Localizar zonas de menor taxa de aquecimento durante o aquecimento ôhmico requer cuidados especiais, pois o conhecimento atual aplicado ao aquecimento convencional não pode ser extrapolado para a tecnologia de aquecimento ôhmico (FDA, 2010). A distribuição de temperatura em um processo ôhmico é significativamente afetada por uma série de fatores,

tais como a condutividade elétrica das diferentes fases dos alimentos, a dependência da condutividade elétrica com a temperatura, a configuração do dispositivo de aquecimento, a extensão do movimento do líquido intersticial, a distribuição do tempo de residência (se houver), as propriedades termofísicas dos alimentos, a intensidade do campo elétrico, entre outros (FDA, 2010).

Entre as propriedades que podem afetar a distribuição da temperatura encontram-se a massa específica e o calor específico do produto alimentício, sendo que altos valores dessas propriedades são favoráveis ao aquecimento mais lento. A condutividade térmica dos alimentos pode ser relevante se o material é heterogêneo, mas é relativamente pouco importante para materiais homogêneos (FDA, 2010).

Como em outros processos térmicos, o aquecimento ôhmico deve ser suficiente para inativar patógenos na medida desejada e no local onde o tratamento é menos eficiente. Para um meio líquido homogêneo, tal posição seria, provavelmente, na região em que o fluido se desloca mais rapidamente (FDA, 2010). Para o processamento de misturas sólido-líquidas, a localização do ponto onde o tratamento é menos efetivo é mais complexa. Sastry e Palaniappan (1992) demonstraram que misturas sólido-líquidas aquecem em taxas que dependem da condutividade elétrica relativa das fases e das frações volumétricas das respectivas fases. Sólidos com baixa condutividade elétrica em relação ao fluido vão aquecer de forma mais lenta se estiverem presentes em baixa concentração. Contudo, em altas concentrações, as partículas sólidas podem aquecer mais rapidamente do que a fase líquida, pois os caminhos paralelos para condução da corrente através do fluido ficam cada vez mais restritos, forçando uma maior proporção da corrente total passar através das partículas. Isto resulta em maiores taxas de geração de calor no interior das partículas e, conseqüentemente, uma maior taxa relativa de aquecimento. Esse fenômeno depende da significância da resistência da partícula em relação à resistência total do circuito. Se a resistência elétrica de uma partícula é um componente significativo da resistência global do circuito, é provável que a partícula aqueça mais rapidamente do que o fluido.

Se, por outro lado, a resistência das partículas representa apenas uma pequena parte da resistência do circuito global, a partícula provavelmente irá aquecer mais devagar do que o fluido. Isso ocorre quando a condutividade elétrica da fase líquida é significativamente maior do que a da partícula sólida, e estas se encontram em baixa concentração, uma vez que não há resistência para a formação de caminhos paralelos para a condução da corrente (Sastry e Palaniappan, 1992). Estes resultados indicam que a esterilização de produtos com alta concentração de partículas utilizando um meio de aquecimento resistivo é um processo promissor.

Resultados semelhantes foram obtidos por De Alwis e Fryer (1990) no que diz respeito à orientação de uma partícula longa e fina em um campo elétrico. Se a partícula é orientada através do curso, de modo a bloquear a corrente, ela torna-se uma grande parte da resistência global. Nestas condições, a corrente tem relativamente poucos caminhos alternativos, e o interior das partículas aquecerá mais rapidamente do que o fluido. Se, por outro lado, a partícula estiver orientada paralelamente à corrente, a sua resistência constitui apenas uma pequena parte a resistência global. Com isso, há uma série de caminhos para condução paralela, e a partícula aquecerá mais lentamente do que o fluido.

Estudos de modelagem (De Alwis, Halden e Fryer, 1989; De Alwis e Fryer, 1990; Zhang e Fryer, 1993; Fu e Hsieh, 1999; Salengke e Sastry, 2007b) demonstram que o caso mais problemático é a existência de uma partícula sólida, circundada por uma fase líquida, com uma condutividade elétrica muito baixa ou muito alta. Esta partícula tem potencial para ser subprocessada, dependendo do seu tamanho e da sua orientação em relação ao campo elétrico.

A partir desses estudos, um esforço considerável foi canalizado para a determinação e a caracterização do local de aquecimento mais lento em uma situação de processo que envolve o escoamento de misturas sólido-líquidas. (Khalaf e Sastry, 1996; Sastry e Salengke, 1998; Salengke e Sastry, 2007b; Salengke e Sastry, 2007a). Se tal localização é no fluido, o problema se reduz à garantia de uma temperatura mínima do fluido: isto é relativamente simples devido à possibilidade de medição de temperatura do fluido *on-line*. As medidas de

temperatura são realizadas na presença de um campo elétrico, assim, o sensor de temperatura deve ser eletricamente isolado. No entanto, se a localização do ponto de aquecimento mais lento for dentro de uma partícula, a situação é mais difícil de monitorar e controlar. Atualmente, não existe um método físico disponível para a medição da temperatura real dentro de partículas de alimentos submetidas ao aquecimento ôhmico contínuo. Algumas medições foram realizadas através do método do cristal líquido (Balasubramaniam e Sastry, 1994; Lima *et al.*, 1999), que funciona apenas para alimentos transparentes, ou através de ressonância magnética (Ye *et al.*, 2004), que é limitada pela necessidade de desligar o campo elétrico por 14 segundos para a aquisição de dados.

Ao contrário dos sistemas convencionais de aquecimento, o pior caso não está necessariamente associado a uma situação estática. De acordo com Sastry e Salengke (1998), em situações em que a partícula é menos condutora do que o fluido, o pior caso está associado com um fluido bem misturado em torno do sólido. Esta situação tem possibilidade de subprocessamento se a partícula possui tamanho pequeno em relação ao tamanho da seção transversal do aquecedor, ou se a partícula estiver alinhada de forma a apresentar uma seção transversal mínima para o campo elétrico, conforme visualizado na Figura 3.3 (a). Sob essas condições, tem-se um cenário de “*bypass*”, onde a maior parte da corrente efetivamente desvia a partícula de inclusão.

No entanto, quando a fase sólida é mais condutora do que o fluido, o pior caso parece ser a condição estática. A maior probabilidade para subprocessamento ocorre quando a partícula está alinhada de modo a apresentar uma fração significativa da seção transversal disponível para o campo elétrico, conforme visualizado na Figura 3.3 (b). Nesta situação, a maior parte da corrente passa através da partícula de inclusão, mas o campo elétrico fica enfraquecido na sua vizinhança (cenário de enfraquecimento de campo). A situação estática é a maior preocupação, pois haverá mais regiões de subaquecimento do que de superaquecimento do fluido, forçando o aumento da convecção no meio (Khalaf e Sastry, 1996; Sastry e Salengke, 1998; Salengke e Sastry, 2007b; Salengke e Sastry, 2007a).

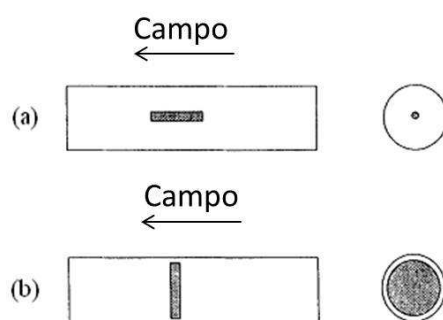


Figura 3.3 – Cenários de aquecimento: (a) partícula de menor condutividade elétrica em cenário bypass; e (b) partícula de maior condutividade elétrica em cenário de enfraquecimento de campo.

Adaptado de Sastry e Salengke (1998).

Para avaliar qual situação representa o maior e mais provável perigo, é necessário considerar se elas podem ser evitadas ou minimizadas tanto pela configuração do equipamento ou formulação do produto; contudo o cenário *bypass* não pode ser evitado, uma vez que as misturas bombeadas devem necessariamente consistir de algumas partículas que são pequenas o suficiente para formar uma seção transversal de área relativamente pequena na direção da corrente. De fato, a prevenção de obstruções em materiais granulares geralmente requer que o fluxo tenha uma dimensão máxima de cerca de um terço da dimensão do tubo de transporte. Se qualquer uma dessas partículas possui baixa condutividade elétrica, existem condições propícias para subprocessamento (Sastry e Salengke, 1998).

Em contrapartida, o cenário de enfraquecimento de campo requer que a partícula tenha alta condutividade elétrica e seja grande o suficiente para bloquear o caminho da corrente. Se o campo elétrico está na direção do fluxo (através de um tubo), o sólido teria que ser de grande dimensão, o que impediria o bombeamento. O controle cuidadoso do tamanho de partícula de entrada poderia ajudar a minimizar essas ocorrências (Sastry e Salengke, 1998).

Outra possibilidade de subprocessamento é a existência de uma série de pequenos sólidos, altamente condutores, aglutinados de forma a abranger parte da seção transversal do escoamento, conforme visualizado na Figura 3.4. Essa situação pode ser facilmente evitada

através da detecção *on-line* da condutividade elétrica do produto ou pelo enfraquecimento do campo elétrico antes do processo.

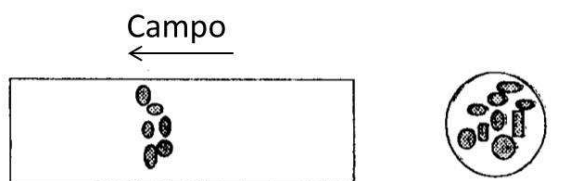


Figura 3.4 – Cenários de enfraquecimento do campo pela presença de sólidos aglomerados (mais condutivo do fluido) de forma a ocupar parte da seção transversal da tubulação. Adaptado de Sastry e Salengke (1998).

Khalaf e Sastry (1996) avaliaram a influência da viscosidade do fluido na taxa de aquecimento ôhmico de misturas sólido-líquidas. Sob condições estáticas, as taxas de aquecimento das partículas e do líquido não são significativamente afetadas pela viscosidade do fluido. No entanto, quando ocorre agitação suficiente do fluido, como em mesa vibratória ou em um aquecedor ôhmico de escoamento contínuo, a taxa de aquecimento aumenta com a viscosidade do fluido. Isso significa que as misturas com fluidos de alta viscosidade (e, portanto, com baixos coeficientes convectivos de transferência de calor) aquecem mais rapidamente do que aquelas com altos coeficientes convectivos de transferência de calor. Isso ocorre porque líquidos de alta viscosidade não transferem facilmente sua energia para uma fase particulada de baixa condutividade elétrica. Isso resulta em um aumento da temperatura do fluido. Quanto maior a temperatura, maior condutividade elétrica e, portanto, maior geração de energia; assim o líquido aquece a um ritmo muito acelerado. O aumento da taxa de elevação da temperatura no fluido resulta, eventualmente, em uma diferença de temperatura entre o fluido e sólido que compensa o efeito do baixo coeficiente de transferência de calor convectivo. Assim, a fase particulada aquece não só devido à sua geração interna de energia, mas também devido à troca de calor com o fluido em alta temperatura.

Em contrapartida, fluidos de baixa viscosidade e com elevados coeficientes de transferência de calor tendem a trocar calor mais prontamente com a fase particulada. Com isso, a temperatura resultante do fluido é menor, resultando em menores valores de

condutividade elétrica. O resultado é um aquecimento mais lento do sistema de baixa viscosidade (Khalaf e Sastry, 1996). Estes resultados indicam que a utilização de soluções viscosas pode aumentar a taxa de aquecimento durante o tratamento ôhmico ao invés de retardá-la, como ocorre no aquecimento convencional. Este é um resultado positivo que tem importantes implicações comerciais para o processo de aquecimento ôhmico contínuo aplicado a soluções de alta viscosidade (Khalaf e Sastry, 1996).

Os objetivos desta etapa do trabalho foram projetar, construir e validar um sistema de aquecimento ôhmico em escala de bancada, visando o tratamento térmico de alimentos líquidos. A fim de avaliar o desempenho do aparelho experimental, polpa de acerola foi aquecida no aquecedor ôhmico e os parâmetros críticos do processo, tais como a temperatura e a condutividade elétrica, foram monitorados. Durante esta etapa de construção, surgiram algumas dificuldades relativas à concepção e funcionamento do equipamento. O objetivo desta etapa também é reunir informações e discutir temas que vão ajudar a elucidar os problemas enfrentados durante a construção de um dispositivo de aquecimento ôhmico.

3.2 Material e métodos

Nesta seção é apresentada uma descrição detalhada da construção e validação do sistema de aquecimento ôhmico, bem como a descrição de ensaios preliminares realizados para avaliação da aplicação desta tecnologia na pasteurização de polpas de frutas.

3.2.1 Construção e calibração do sistema de aquecimento ôhmico

Projeto do sistema de aquecimento ôhmico

O aparato experimental desenvolvido consiste em um sistema para fornecimento de energia, um sistema de aquisição de dados e uma célula ôhmica. O diagrama esquemático desse sistema é visualizado na Figura 3.5.

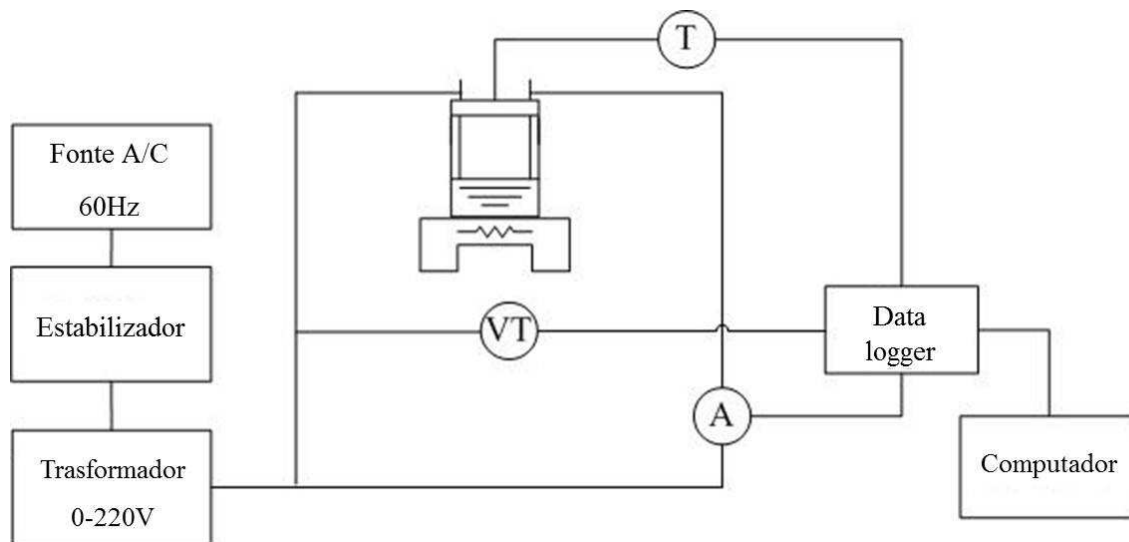


Figura 3.5 – Diagrama esquemático do sistema de aquecimento ôhmico (T = sensor de temperatura; VT = medidor de tensão e A = medidor de corrente elétrica).

A seguir, uma breve descrição de cada parte constituinte do sistema de aquecimento ôhmico:

Fonte de energia: o sistema para fornecimento de energia é composto por um estabilizador (*Forceline*, modelo EV 1000 T/2-2, Brasil), um variador de tensão de 0 a 220 V (*Sociedade Técnica Paulista LTDA*, modelo Varivolt, Brasil) e um disjuntor (*Siemens*, Brasil). O estabilizador foi conectado à rede local, utilizando corrente alternada com frequência de 60 Hz.

Sistema de aquisição de dados: o sistema de aquisição de dados é responsável pelo monitoramento e registro de dados relativos à corrente elétrica, voltagem e temperatura em função do tempo. Os dados foram coletados em intervalos de 0,6 s, utilizando um módulo de aquisição e registro (*Novus*, modelo Field logger, Brasil). A interface gráfica do programa desenvolvido para monitoramento e registro das variáveis está demonstrada na Figura 3.6. O programa foi desenvolvido com o ambiente de programação Delphi que utiliza a linguagem de programação Pascal.

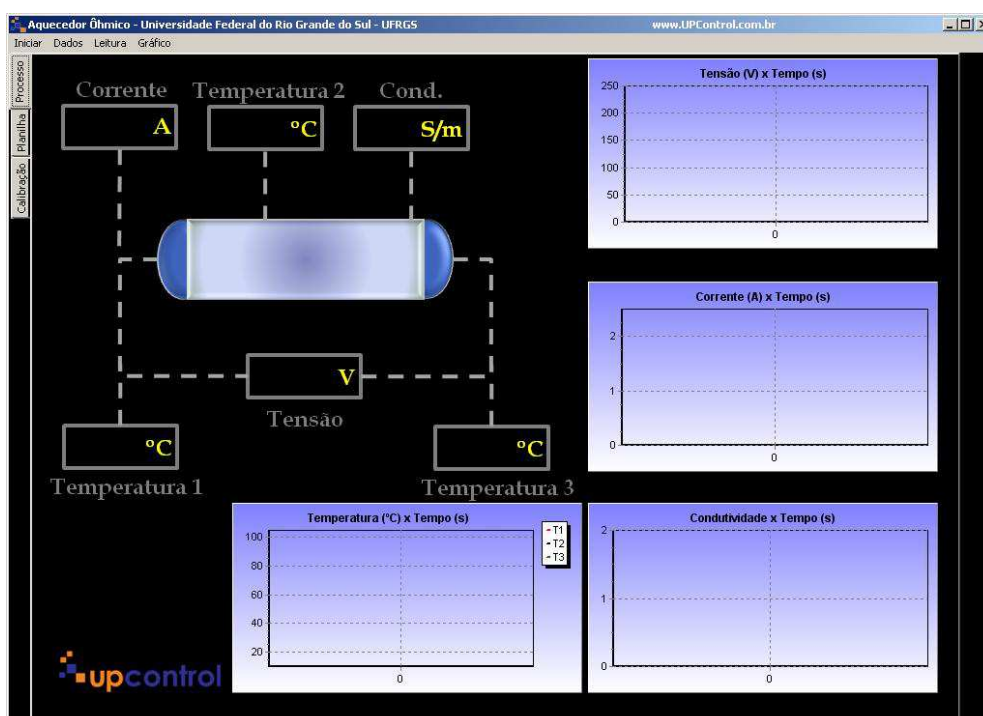


Figura 3.6 – Interface gráfica do software para aquisição de dados.

Para monitoramento da temperatura foram utilizados medidores de temperatura do tipo Pt-100 (*Novus*, Brasil), com haste de aço inoxidável revestida com uma liga de níquel-fósforo a fim de evitar reações de eletrodo e consequente corrosão. Para o monitoramento da tensão através das amostras, foi utilizado um transdutor de tensão CA (*Yokogawa*, modelo 2374A-T13-VRX/AN, Taiwan), cujo sinal de entrada varia de 0 a 300 V. A corrente elétrica foi monitorada através de um transdutor de corrente CA, (*Yokogawa*, modelo 2374A-T13-ALS/NA, Taiwan) com sinal de entrada de 0 a 5 A. Estes equipamentos foram calibrados através da utilização de um multímetro (*Wavetek Meterman*, modelo 25XT, Taiwan) e um termômetro de mercúrio com precisão de 0,1 °C.

Células ôhmicas: três células ôhmicas foram desenvolvidas no decorrer dos testes e ensaios experimentais. Elas foram construídas objetivando melhorar as condições experimentais de forma a obter-se um aquecimento homogêneo de todo o material.

A primeira célula, denominada célula ôhmica #1, foi construída em vidro borossilicatado (Pyrex®), resistente a altas temperaturas. Uma fotografia da célula esta mostrada na Figura 3.7 (a). A célula possui formato cilíndrico com 8,47 cm de comprimento e 3,2 cm de diâmetro, e na sua parte central há uma abertura de 0,8 cm de diâmetro para inserção do medidor de temperatura. Em suas extremidades, a célula possui eletrodos de platina, que estão conectados à fonte de energia. Anéis de vedação envolvem o eletrodo em uma tampa plástica resistente a altas temperaturas.

A célula ôhmica #2 foi construída em vidro borossilicatado (Pyrex®) e possui 2 cm de comprimento e 3,2 cm de diâmetro, conferindo uma área de seção transversal de 8,04 cm². Nas extremidades, a célula possui eletrodos de platina que são conectados à fonte de energia. Na parte central, há uma abertura de 0,7 cm de diâmetro para inserção do medidor de temperatura e um espaço extra para armazenar o volume de líquido que se expande durante o aquecimento ôhmico, principalmente durante a formação das bolhas de gás. Inicialmente, célula ôhmica #2 foi projetada com apenas um orifício na parte central e por isso medidas de temperatura em outros pontos não eram possíveis. Para medição da temperatura em um ponto alternativo, foi realizada uma modificação na célula, que consistiu em inserir um orifício em uma de suas extremidades. Com isso, a célula ôhmica passou a ter 3,2 cm de diâmetro e 3,6 cm de comprimento. A Figura 3.7 (b) mostra a célula ôhmica #2 modificada.

Uma terceira célula ôhmica foi desenvolvida, denominada célula ôhmica #3, em formato de béquer encamisado, com 8 cm de diâmetro e 14 cm de altura, conforme visualizado na Figura 3.8 (a). A tampa da célula contém entradas para quatro medidores de temperatura e uma abertura central para retirada de amostra quando necessário. A célula possui dois eletrodos de platina retangulares de 2 x 3 cm, espaçados por uma distância de 5,6 cm. A célula foi colocada sobre um agitador magnético (*Instrulab*, modelo ARE, Porto Alegre, Brasil) para promover agitação do produto durante aquecimento. Esta célula pode ser conectada a um banho termostático (*Lauda*, RM 12, Brasil) para resfriamento da amostra depois do aquecimento, conforme demonstrado na Figura 3.8 (b).

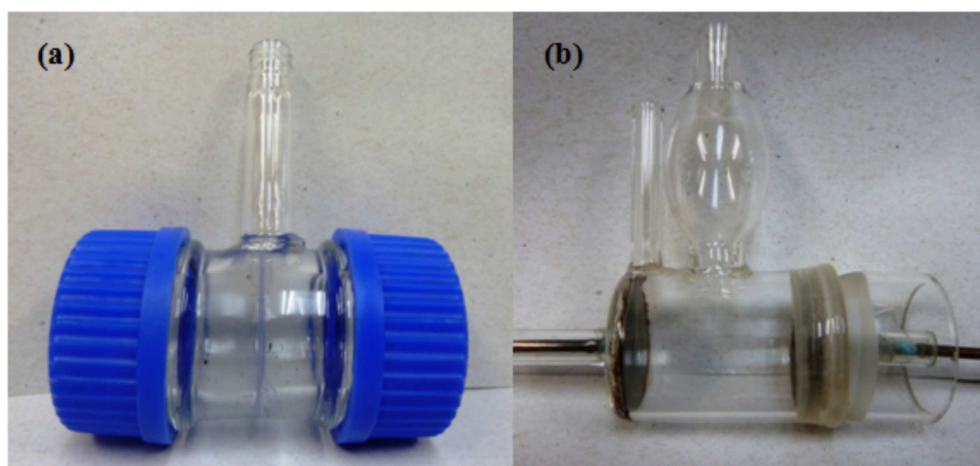


Figura 3.7 – Fotografia das células ôhmicas: (a) célula #1 e (b) célula #2.

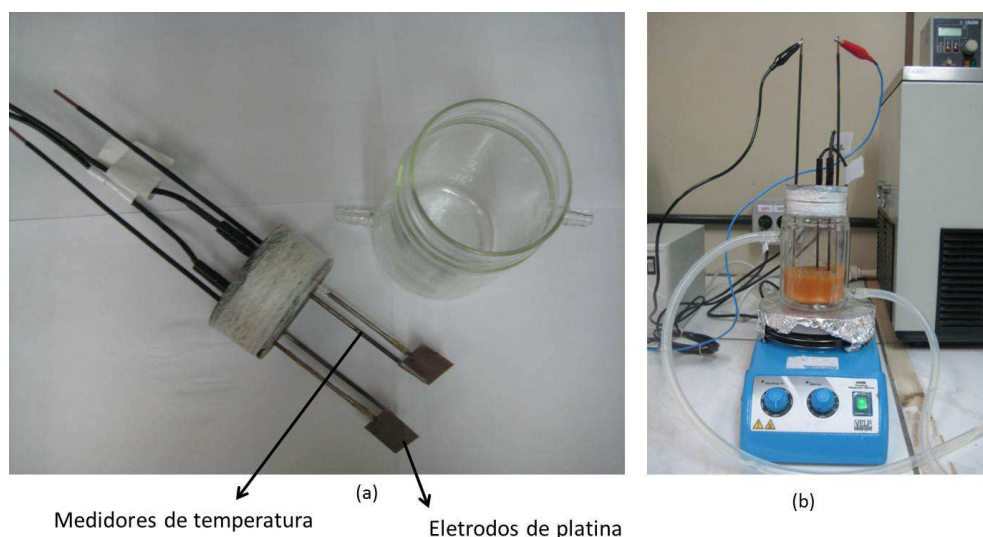


Figura 3.8 – Fotografia (a) da célula ôhmica #3 e (b) do sistema de agitação e resfriamento.

Sistema de agitação para célula ôhmica #2: a fim de promover uma melhor homogeneização do produto, a célula ôhmica #2 foi disposta sobre uma mesa agitadora (*Biomixer*, modelo TS-2000A, Brasil). O movimento circular imposto pela mesa agitadora promoveu a agitação do líquido presente no interior da célula. A Figura 3.9 apresenta uma fotografia do aparato experimental com a mesa de agitação.

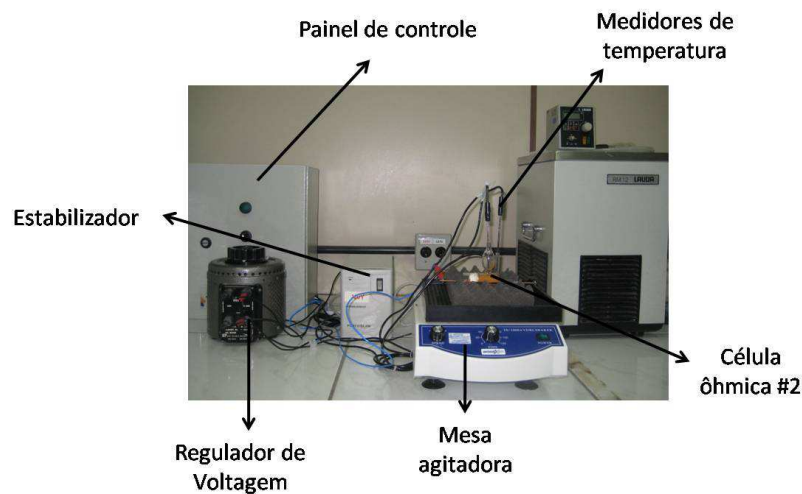


Figura 3.9 – Fotografia do sistema de aquecimento ôhmico com mesa agitadora.

Determinação da condutividade elétrica

Através de medidas de corrente elétrica e tensão, realizadas pelo equipamento construído, é possível calcular a condutividade elétrica das amostras, de acordo com a Equação 3.9:

$$\sigma = \frac{L \cdot I}{A \cdot TE} \quad (3.9)$$

onde:

σ = condutividade elétrica ($S \cdot m^{-1}$)

L = espaço entre os eletrodos ou comprimento da amostra (m)

A = área da seção transversal da amostra (m^2)

I = corrente através da amostra (A)

TE = tensão através da amostra (V)

Experimentos de validação

A validação do sistema de aquecimento ôhmico foi realizada através da comparação de resultados de condutividade elétrica obtidos utilizando, inicialmente, o aparato de aquecimento ôhmico e, posteriormente, um condutivímetro (*Digimed*, modelo DM-3, Brasil)

com eletrodo $k=1 \text{ cm}^{-1}$ (Digimed, modelo DMC-010M). Para tanto, foram utilizadas soluções salinas de NaCl em concentrações de 0,02 a 0,17 M e soluções de Na_3PO_4 com concentrações variando entre 0,03 e 0,25 M. Para cada concentração, foram elaboradas duas soluções em balões volumétricos distintos, a fim de se minimizar erros relativos à diluição dos sais. Valores de condutividade elétrica de cada solução, em ambos os equipamentos, foram obtidos na temperatura de 25 °C para fins comparativos. Para a célula ôhmica #1, foi utilizada uma tensão de 140 V. Para a célula ôhmica #2 foram aplicadas tensões entre 20 e 50 V. A célula ôhmica #3 foi validada utilizando somente soluções de NaCl com uma tensão de 200 V.

Avaliação do desempenho do aquecedor ôhmico no aquecimento de alimentos líquidos.

Para avaliar a aplicabilidade do processo em alimentos líquidos, amostras de polpa de acerola foram aquecidas no aparato experimental. Valores de condutividade elétrica foram obtidos em função da temperatura. O aquecimento foi realizado aplicando 140, 40 e 160 V para as células #1, #2 e #3, respectivamente. Posteriormente, foram realizadas análises em condutivímetro, em intervalos de 10 °C, para fins comparativos.

3.2.2 Investigação das causas de formação de bolhas

Durante o aquecimento ôhmico da polpa de acerola foi observada a formação de bolhas. Nos itens a seguir, é descrita a metodologia adotada na realização de testes para verificar a causa da ocorrência dessas bolhas.

Bolhas oclusas na polpa de acerola

A polpa de acerola possui bolhas oclusas, incorporadas durante as etapas de processamento da mesma. Para avaliar a influência dessas bolhas no processo de aquecimento ôhmico, as polpas foram desaeradas previamente a realização do aquecimento ôhmico.

O primeiro teste consistiu em submeter a polpa a um sistema de desaeração a vácuo em escala de bancada. As polpas foram desaeradas em diferentes intervalos de tempo: 20, 30, 45 e 60 minutos. O sistema de desaeração consiste em um frasco kitasato, vedado com uma rolha

de silicone, contendo a polpa e ligado a uma bomba de vácuo (*Prismatec*, modelo 131, Brasil). A pressão reduzida imposta ao sistema, associada à agitação do frasco, promoveu a retirada das bolhas de ar do produto. Em seguida, amostras aeradas e desaeradas foram aquecidas até 80 °C no aparato experimental, utilizando a célula ôhmica #1, com uma voltagem de 140 V. Valores de condutividade elétrica foram obtidos em função da temperatura. Posteriormente, foram realizadas análises em condutivímetro (em intervalos de 10 °C) para comparação.

Um segundo teste de desaeração foi conduzido utilizando a célula ôhmica #2. As polpas foram desaeradas de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 3.10. Conforme visualizado nesta figura, inicialmente as polpas foram desaeradas em ultrassom (*Unique*, USC-1600A, Brasil) por 60 minutos. Na sequência, foram desaeradas em bomba de vácuo (*Prismatec*, modelo 131, Brasil) por 45 minutos e por fim foram mantidas em banho-maria a 70 °C por 60 minutos para eliminação das bolhas que ainda pudessem estar oclusas na polpa. O aquecimento ôhmico foi realizado em triplicata utilizando uma voltagem de 40 V.

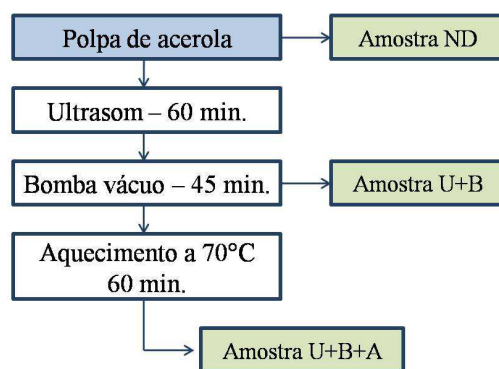


Figura 3.10 – Fluxograma de operação para obtenção de polpa de acerola desaerada.

Influência da adição de antiespumante na formação de bolhas

Para avaliar a influência da adição de antiespumante na formação de bolhas durante o aquecimento ôhmico de polpa de acerola, testes foram conduzidos utilizando dois antiespumantes comerciais fabricados pela D'altomare Química: emulsão FG-10 (antiespumante A) e emulsão para altas temperaturas 1520 (antiespumante B).

Os antiespumante são utilizados em concentrações máximas de 10 ppm para produtos alimentícios. Assim, foram testadas 3 concentrações dos produtos (1, 5 e 10 ppm). Os antiespumantes foram adicionados na polpa de acordo com as recomendações do fabricante, ou seja, agitação do produto, adição direta seguida de homogeneização lenta.

O aquecimento ôhmico foi realizado na célula ôhmica #2, em triplicata para cada concentração estudada, aplicando uma tensão de 40 V ao sistema.

Influência da adição de goma xantana na condutividade elétrica da polpa de acerola

Polpa de acerola com 5% de sólidos totais foi utilizada na execução de testes para avaliação da influência da adição de goma xantana, fornecida pela *Hexus Food* (Portão, RS), na condutividade elétrica. O espessante foi adicionado à polpa nas concentrações de 0,1 e 0,2%, conforme indicações do fabricante. A adição foi realizada dispersando a goma xantana em água deionizada que posteriormente foi misturada com a polpa de acerola para se chegar à diluição de 5%. A homogeneização e solubilização da goma xantana na água foram realizadas com auxílio de um mixer utilizado por um período de 15 segundos. Em seguida, a água com a goma xantana foi misturada com a polpa de acerola também com auxílio do mixer. O aquecimento ôhmico da amostra foi realizado na célula ôhmica #2 aplicando uma tensão de 40 V.

Determinação de diferenças de temperatura no interior da célula ôhmica

Para testar a hipótese da existência de diferença de temperatura no interior das células, testes utilizando sensores de temperatura em dois locais distintos da célula foram realizados. Para a célula ôhmica #1, foi utilizado um medidor portátil de temperaturas Penta III (*Full Gauge*, Modelo Penta III, Brasil) com sensores tipo PT-100. Um medidor foi inserido em uma das extremidades da célula e o outro no centro da célula, conforme demonstrado na Figura 3.11 (a). Inicialmente foram aquecidas soluções de NaCl 0,16 M, aplicando um tensão de 80 V. Após, medidas com polpa de acerola foram realizadas com uma tensão de 90 V. As medidas foram realizadas monitorando a temperatura no centro da célula. A cada aumento de

5°C, realizava-se a leitura da temperatura correspondente na extremidade da célula. O tempo levado para as amostras serem aquecidas de 20 a 90°C foi cronometrado.

Com a célula ôhmica #2 modificada também foram realizados testes para avaliar diferenças de temperatura existentes entre a extremidade e o centro, conforme demonstrado na Figura 3.11 (b). As medidas de temperatura foram realizadas através de medidores tipo Pt-100 (*Novus*, Brasil). Esses experimentos foram realizados com solução salina 0,16 M e com polpa de acerola. O aquecimento ôhmico foi conduzido, em triplicata, com uma tensão de 40 V para a solução salina e de 65 V para a polpa de acerola.

Posteriormente, novos testes de aquecimento da polpa de acerola utilizando a célula #2 modificada foram realizados em duas condições: a) estática e b) sob agitação. A agitação foi realizada com a utilização da mesa agitadora (*Biomixer*, modelo TS-2000A, Brasil). Os testes foram executados em duplicata para polpas de acerola com teores de sólidos totais de 2, 5 e 7%, aplicando tensões de 65, 93 e 120 V.

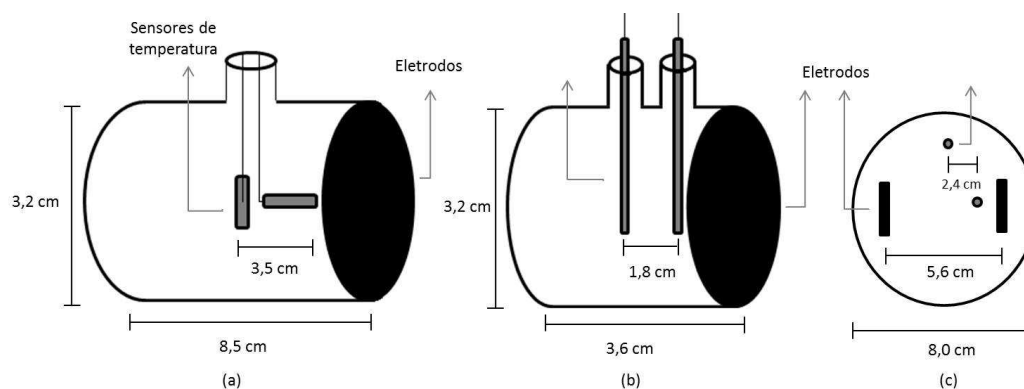


Figura 3.11 – Diagrama esquemático que mostra o posicionamento dos sensores de temperatura no interior da células ôhmicas: (a) célula #1, (b) célula #2 e (c) célula #3.

Testes de monitoramento da temperatura em dois pontos da célula ôhmica #3 também foram realizados. A localização dos sensores de temperatura no interior da célula #3 é mostrada na Figura 3.11 (c). Amostras de polpa de acerola com teor de sólidos de 2, 5 e 7% foram aquecidas aplicando uma tensão de 160 V.

3.2.3 Influência da concentração de sólidos totais na condutividade elétrica

Polpas com diferentes teores de sólidos totais (2, 3, 5 e 7%) foram submetidas ao aquecimento na célula ôhmica #2 aplicando uma tensão de 40 V. Os experimentos foram realizados em duplicata para todas as concentrações avaliadas. Valores de condutividade elétrica (σ) em função da temperatura (T) foram obtidos.

3.3 Resultados e discussão

Esta seção apresenta os resultados obtidos de testes realizados para a validação do sistema de aquecimento ôhmico construído, bem como resultados que avaliam a aplicação do aparato experimental no aquecimento de polpa de frutas. Os resultados obtidos neste estudo foram publicados no *Innovative Food Science and Emerging Technologies* (*In press, accepted manuscript*). O artigo encontra-se no Anexo B.

3.3.1 Construção e validação do aquecedor ôhmico

O sistema de aquisição de dados apresentou um desempenho satisfatório. As medidas de temperatura, tensão e corrente elétrica foram realizadas sem apresentar problemas de segurança.

Validação do aparato experimental

A validação do aparato experimental foi realizada através da comparação de valores de condutividade elétrica a 25 °C de soluções salinas de cloreto de sódio e de fosfato de sódio em condutivímetro (*CM*) e no sistema de aquecimento ôhmico (*OH*). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.1 e Tabela 3.2 para soluções de NaCl e Na₃PO₄, respectivamente. Analisando os dados destas tabelas, verifica-se que as diferenças entre as medidas realizadas pelo condutivímetro e pelo aquecedor ôhmico para células #1 e #2 foram inferiores a 5% para ambos os sais testados, indicando exatidão satisfatória do sistema de aquecimento ôhmico construído.

Tabela 3.1 – Valores de condutividade elétrica ($S\ m^{-1}$) a $25\ ^\circ C$ para as soluções de NaCl medidas em condutivímetro (*CM*) e no aquecedor ôhmico (*OH*).

Célula #1				Célula #2			Célula #3		
<i>C</i> (M)	<i>OH</i> ($S\ m^{-1}$)	<i>CM</i> ($S\ m^{-1}$)	Diff. (%)	<i>OH</i> ($S\ m^{-1}$)	<i>CM</i> ($S\ m^{-1}$)	Diff. (%)	<i>OH</i> ($S\ m^{-1}$)	<i>CM</i> ($S\ m^{-1}$)	Diff. (%)
0,02	0,23	0,22	4,3	0,24	0,23	4,2	0,22	0,23	1,7
0,05	0,56	0,55	1,5	0,57	0,54	3,6	0,56	0,56	0,2
0,08	0,87	0,88	0,5	0,90	0,84	5,0	0,85	0,86	1,0
0,14	1,50	1,55	2,2	1,53	1,44	4,2	1,49	1,52	1,3
0,16	1,75	1,72	1,4	1,76	1,65	4,4	1,65	1,75	4,2
0,17	1,81	1,92	3,9	1,86	1,75	4,5	1,73	1,87	5,8

Tabela 3.2 – Valores de condutividade elétrica ($S\ m^{-1}$) a $25\ ^\circ C$ para as soluções de Na_3PO_4 medidas em condutivímetro (*CM*) e no aquecedor ôhmico (*OH*).

Célula #1				Célula #2		
<i>C</i> (M)	<i>OH</i> ($S\ m^{-1}$)	<i>CM</i> ($S\ m^{-1}$)	Diff. (%)	<i>OH</i> ($S\ m^{-1}$)	<i>CM</i> ($S\ m^{-1}$)	Diff. (%)
0,03	0,22	0,21	3,11	0,22	0,21	3,46
0,05	0,35	0,34	3,38	0,35	0,34	3,00
0,10	0,66	0,65	0,71	0,66	0,63	3,51
0,15	0,93	0,94	0,39	0,93	0,89	3,01
0,20	1,21	1,22	0,55	1,23	1,16	4,27
0,25	1,47	1,48	0,62	1,50	1,41	4,09

Para a célula ôhmica #3, os experimentos com NaCl também validaram o aparato experimental de forma satisfatória (Tabela 3.1). O diferença foi inferior a 6,0 % nas comparações entre o condutivímetro e a célula ôhmica. Esse valor foi em torno de 28 % maior que os obtidos nas células ôhmicas #1 e #2; uma explicação para esse aumento é o fato de os eletrodos não estarem fixos dentro da célula, o que pode causar variações na distância entre eletrodos, sendo essa variável utilizada no cálculo da condutividade elétrica.

Palaniappan e Sastry (1991b) também utilizaram sais para validar aquecedores ôhmicos de bancada. Estes pesquisadores encontraram diferenças de até 6,3% quando valores de condutividade elétrica foram comparados com valores de literatura e com valores obtidos a partir de análise em condutivímetro. Sarang *et al.* (2008) validaram um sistema de aquecimento ôhmico utilizando três soluções salinas de calibração com condutividades elétricas de 8.974, 12.880 e 15.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$. A máxima diferença entre os valores medidos no aparato experimental e os valores de referência foi de 9%.

Avaliação do desempenho do aquecedor ôhmico no aquecimento de alimentos líquidos.

Os resultados dos testes realizados com polpa de acerola, utilizando a célula ôhmica #1, estão apresentados na Figura 3.12. Nesta figura, a condutividade elétrica, obtida a partir do aquecimento ôhmico e do condutivímetro, foi plotada em função da temperatura. Verifica-se um comportamento linear da condutividade elétrica com as temperaturas testadas para as medidas realizadas em condutivímetro, e um comportamento não linear para as medidas realizadas no aquecedor ôhmico (para temperaturas superiores a 60 °C). Em alguns estudos realizados envolvendo aquecimento ôhmico de sucos (Palaniappan e Sastry, 1991b) e legumes em salmoura (Palaniappan e Sastry, 1991a) foi observado um comportamento linear semelhante ao reproduzido pelo condutivímetro. No entanto, outras pesquisas encontraram comportamento não linear em temperaturas próximas a 70 °C para alimentos como frutas e carnes (Castro *et al.*, 2003a; Sarang, Sastry e Knipe, 2008), legumes (Tulsiyan, Sarang e Sastry, 2008), geleias e polpas (Castro *et al.*, 2003a), sucos (Icier e Ilicali, 2004; İcier, Yildiz e Baysal, 2008).

O comportamento não linear pode ser explicado pela formação de bolhas de ar que foram efetivamente observadas durante o aquecimento ôhmico a partir de temperaturas próximas a 60 °C. Estas bolhas não conduzem corrente elétrica e podem ser originárias de três fenômenos distintos: bolhas presentes na polpa incorporadas durante o processamento, já que as mesmas não passaram por um processo de desaeração durante a sua fabricação; bolhas de hidrogênio decorrentes da dissociação iônica e reação que ocorre na superfície dos eletrodos;

e bolhas de ar formadas pela ebulição da água contida nas polpas, devido a uma diferença de temperatura entre o centro e as extremidades da célula.

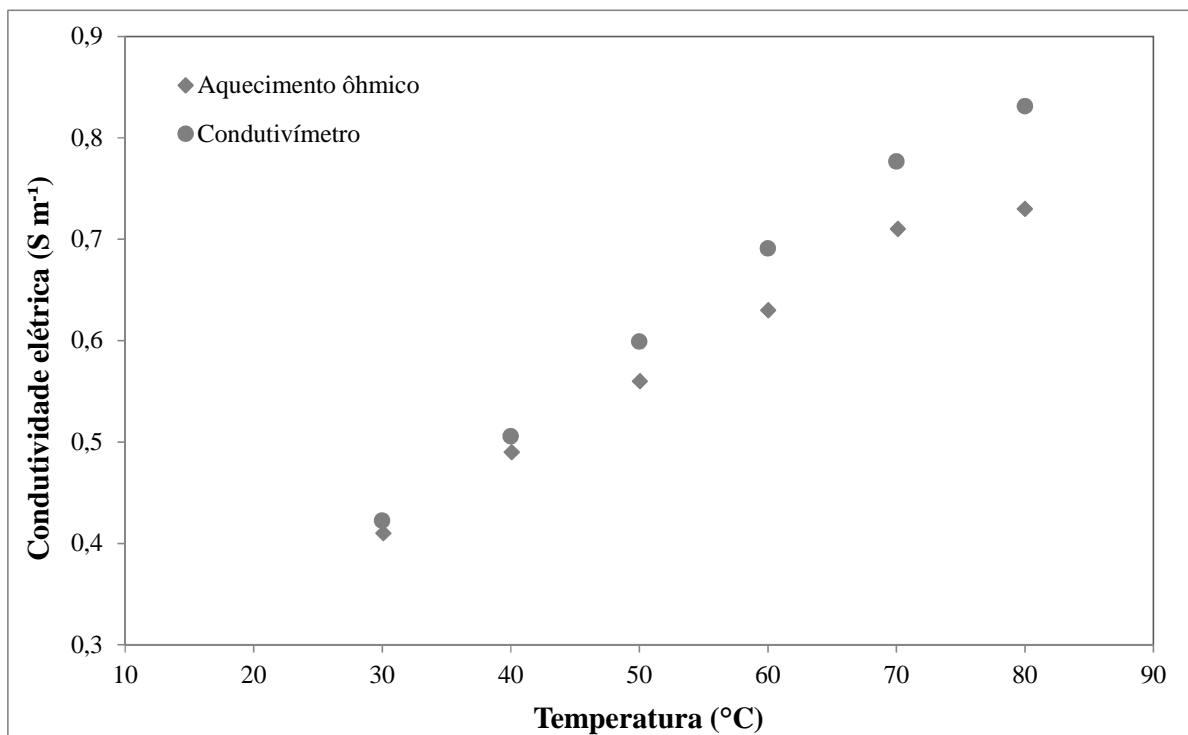


Figura 3.12 – Condutividade elétrica em função da temperatura para polpa de acerola medida em condutivímetro e em aquecedor ôhmico: célula ôhmica #1.

Castro *et al.* (2004) estudaram o aquecimento ôhmico de morango e produtos à base de morango (desde polpas de morango, como cobertura de morango, recheio de morango e molho de maçã-morango). Para produtos como polpa de morango, recheio de morango e molho de maçã-morango, a condutividade elétrica aumentou com a temperatura numa relação linear. Contudo, para uma segunda amostra de polpa de morango e para a cobertura de morango, um comportamento não linear foi observado. De acordo com esses autores, esse comportamento pode ser devido à presença de ar nos produtos. Em um aquecedor não pressurizado, bolhas de ar ocluídas na amostra podem se expandir com a temperatura, tendendo a reduzir a condutividade elétrica da mistura. No entanto, a fase contínua, por si só, aumentará sua condutividade elétrica com a temperatura, de modo que o efeito líquido

dependerá da contribuição relativa dos componentes presentes na amostra. Assim, é possível que a condutividade elétrica da mistura não aumente linearmente com temperatura, o que justifica o comportamento observado pelos pesquisadores.

Qihua *et al.* (1993a) também observaram a formação de bolhas durante o aquecimento ôhmico de suco de laranja em temperatura próximas a 50 °C. De acordo com esses autores, a razão para isso poderia ser a liberação de gás (H₂ e O₂) devido a algumas reações eletroquímicas. As bolhas se formaram mais rapidamente quando altos gradientes de tensão foram utilizados. Palaniappan e Sastry (1991b) relataram que os sucos são ácidos resultando em potencial formação de bolhas de hidrogênio por eletrólise. Por outro lado, Lima *et al.* (1999) avaliaram a formação de bolhas e a eletrólise durante o aquecimento ôhmico de suco de laranja e concluíram que reações eletrolíticas não são evidentes quando se utiliza eletrodos revestidos de titânio.

Zhao e Kolbe (1999) observaram a formação de bolhas próximas aos eletrodos durante o aquecimento ôhmico de soluções salinas 2%. Os pesquisadores acreditam que essas bolhas de gás são resultado da ebulição da água devido às altas densidades de corrente localizadas e também são produtos de reações de oxidação/redução.

A Figura 3.13 apresenta os resultados obtidos utilizando a célula ôhmica #2. A utilização da célula ôhmica #2 não impediu a formação de bolhas. Observou-se, porém, que as bolhas começaram a se formar em temperaturas mais elevadas do que as bolhas observadas na célula ôhmica #1. Conforme visualizado na Figura 3.13, houve um deslocamento da faixa de não linearidade da condutividade elétrica para valores de temperatura acima de 75 °C.

Os resultados obtidos para a célula ôhmica #3 são apresentados na Figura 3.14. Como pode ser observado, a condutividade elétrica da polpa de acerola apresenta um comportamento linear até temperaturas próximas a 90 °C, diferentemente do observado quando as células #1 e #2 foram utilizadas. Além disso, não foi observada a formação de bolhas durante o aquecimento.

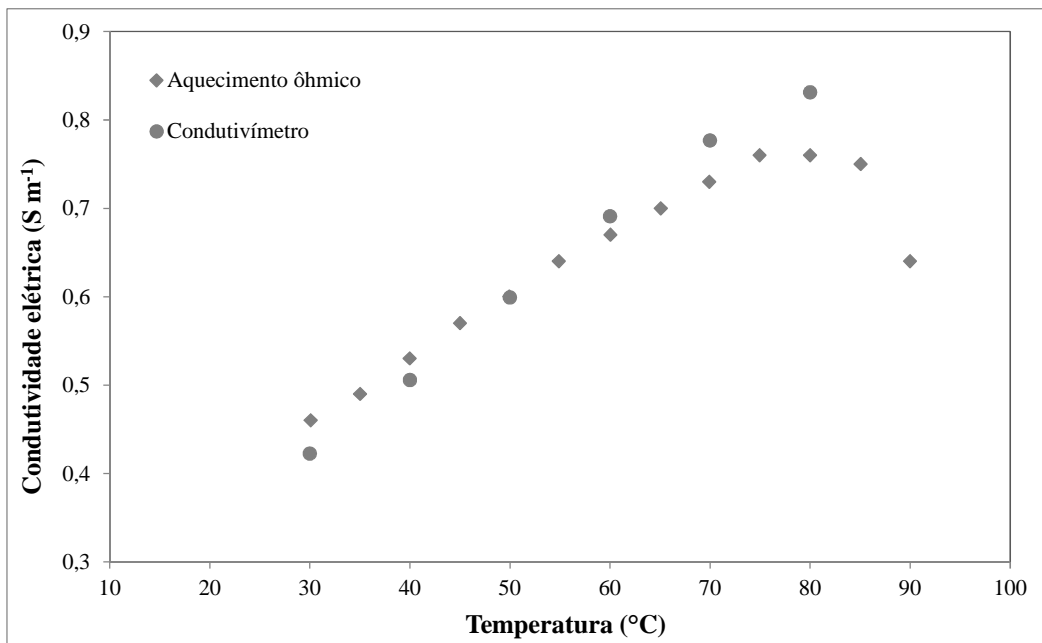


Figura 3.13 – Condutividade elétrica em função da temperatura para polpa de acerola medida em condutivímetro e em aquecedor ôhmico: célula ôhmica #2.

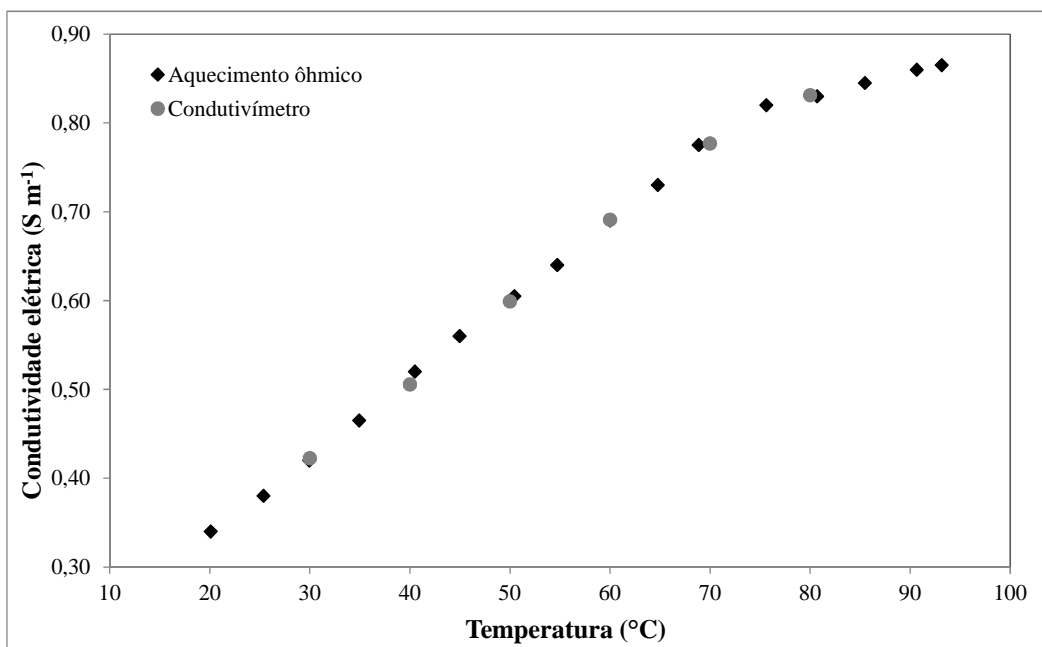


Figura 3.14 – Condutividade elétrica em função da temperatura para polpa de acerola medida em condutivímetro e em aquecedor ôhmico: célula ôhmica #3.

Para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos durante o aquecimento utilizando as diferentes células, uma investigação mais aprofundada foi realizada. Nos itens a seguir, são descritos resultados de testes realizados para verificar a origem do processo de formação de bolhas durante o aquecimento ôhmico de polpa de acerola nas células #1 e #2.

3.3.2 Investigação das causas de formação de bolhas

Reações de eletrólise

Durante o aquecimento ôhmico, reações de eletrólise podem ocorrer, decompondo substâncias presentes no alimento e formando novos compostos. Estudos indicam que essas reações de eletrólise são aceleradas quando campos elétricos elevados são aplicados (Palaniappan e Sastry, 1991a). A taxa de produção de hidrogênio em um sistema simples na presença de ácidos fracos depende da taxa de equilíbrio das seguintes reações dependentes:



No entanto, embora essa explicação seja útil para obter uma visão preliminar sobre os processos eletrolíticos em sucos, salienta-se que os sistemas alimentares são inerentemente complexos, e uma série de fatores não levados em consideração podem estar envolvidos no processo. É importante salientar que os fenômenos eletrolíticos são altamente dependentes do material e da condição e do revestimento do eletrodo utilizado.

No presente estudo, a análise dos gases presentes na parte superior da célula não foi realizada por falta de sensores adequados. Contudo, pequenas bolhas foram visualmente observadas em pequenas quantidades próximo aos eletrodos a partir de 40 °C. Acredita-se que essas bolhas sejam formadas a partir da dissociação de ácidos fracos presentes na polpa de acerola. Estas bolhas possuem diâmetro menor do que as bolhas responsáveis pela queda de condutividade elétrica em temperaturas próximas a 70 °C. Dessa forma, é possível que a

ocorrência de reações de eletrólise não seja a explicação para o comportamento não linear observado.

Bolhas oclusas na polpa

As bolhas de ar presentes na polpa, incorporadas durante o processamento, tendem a se expandir com o aumento da temperatura. Para avaliar a influência desse fenômeno durante o aquecimento, foram realizados experimentos com polpas de acerola desaeradas utilizando, inicialmente, a célula ôhmica #1. O tempo de desaeração variou de 20 a 60 minutos de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.2. A Figura 3.15 apresenta as curvas de condutividade elétrica em função da temperatura para as amostras analisadas. Observou-se que, mesmo após a desaeração do produto, as curvas mantiveram um comportamento não linear em temperaturas entre 70 e 80°C, evidenciando que essas bolhas de ar não são as principais responsáveis pelas variações de condutividade elétrica em temperaturas mais elevadas. Visualmente, as bolhas continuaram a se formar na mesma intensidade que os testes realizados sem a desaeração do produto.

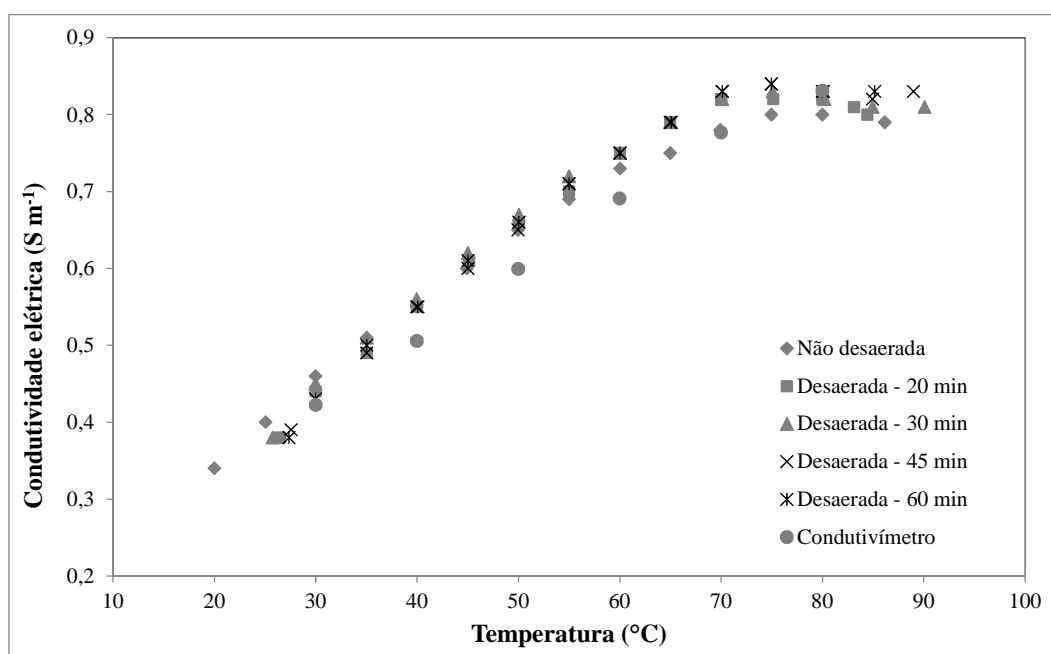


Figura 3.15 – Condutividade elétrica em função da temperatura durante o aquecimento ôhmico de polpas não desaerada e desaeradas por diferentes intervalos de tempo.

Testes com a célula #2 também foram realizados. As polpas foram desaeradas de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 3.10, descrito em detalhes no item 3.2.2. Os resultados obtidos para o aquecimento ôhmico das amostras ND (não desaeradas), amostras U+B (amostras que passaram pelo ultrassom e bomba de vácuo) e as amostras U+B+A (amostras que passaram pelo ultrassom, bomba de vácuo e aquecimento) são apresentados na Figura 3.16. A análise desta figura mostra que não houve mudança no comportamento da curva de condutividade elétrica em função da temperatura quando o processo de desaeração foi realizado.

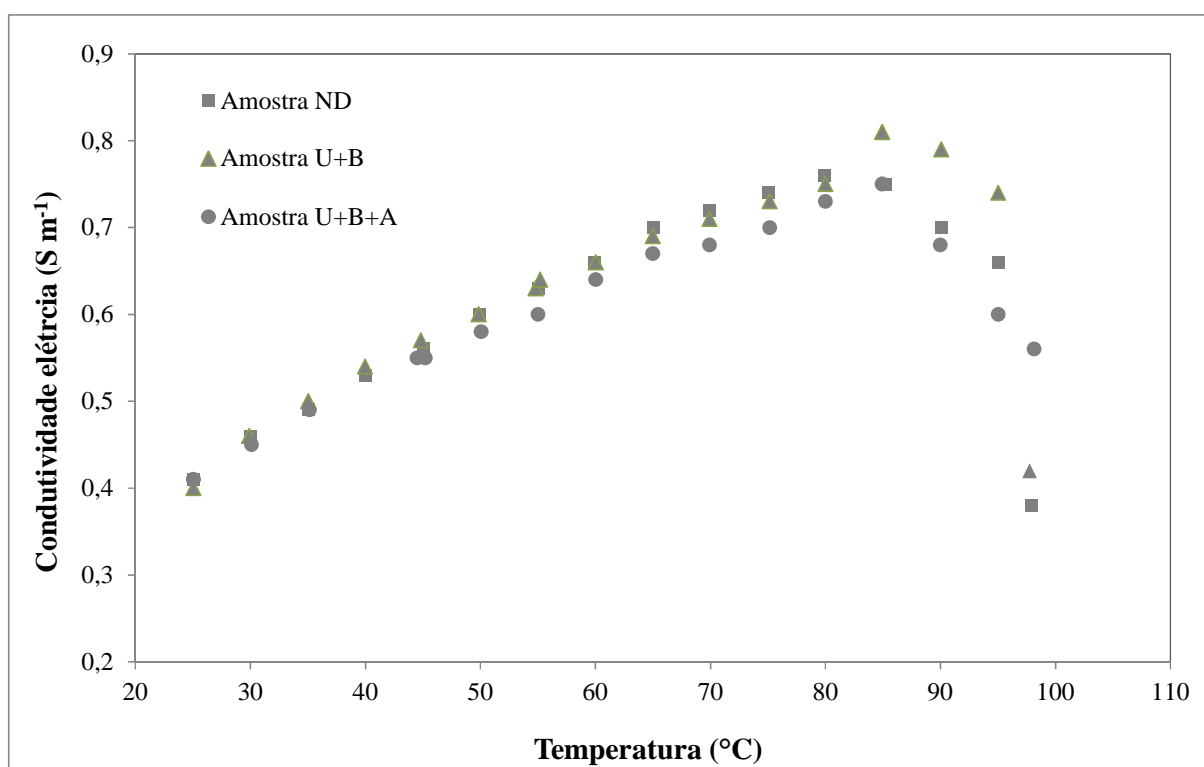


Figura 3.16 – Condutividade elétrica em função da temperatura durante o aquecimento ôhmico de polpas não desaeradas (ND) e desaeradas por diferentes processos: ultrassom e vácuo (U+B) e ultrassom, vácuo e aquecimento (U+B+A).

Neste caso, visualmente, também não houve diferença perceptível nas bolhas formadas. No aquecimento da polpa aerada, as bolhas começam a ganhar volume a 75 °C e a 93 °C ocorreu transbordamento da solução para fora da célula. No aquecimento da amostra

U+B, as bolhas iniciaram em temperaturas próximas a 75 °C, ganhando volume rapidamente, ocorrendo transbordamento da solução para fora da célula a 93 °C. A mostra U+B+A, por sua vez, apresentou bolhas a 60 °C, que aumentaram de intensidade a 83 °C, transbordando a 95 °C.

Esses resultados corroboram os resultados obtidos com a célula ôhmica #1, indicando, então, que as bolhas de ar oclusas na amostra não são as principais responsáveis pelo comportamento não linear observado em temperaturas elevadas. Resultados similares foram obtidos por Palaniappan e Sastry (1991b) em estudos de aquecimento ôhmico de suco de tomate e suco de laranja. As amostras foram aquecidas e resfriadas, para expulsar as bolhas dissolvidas nos sucos, e reaquecidas novamente. Durante o reaquecimento, poucas mudanças no comportamento foram observadas. Com isso, os pesquisadores concluíram que a presença de gases dissolvidos na amostra não foi um dos principais responsáveis pelo comportamento não linear da condutividade elétrica.

Avaliação da adição de antiespumante sobre a formação de bolhas durante o aquecimento ôhmico

Testes para avaliar a influência da adição de antiespumante na formação de bolhas durante o aquecimento ôhmico de polpa de acerola (utilizando célula ôhmica #2) foram realizados de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.2. Os resultados obtidos para os antiespumantes A e B estão demonstrados na Figura 3.17 e na Figura 3.18, respectivamente. Avaliando estas figuras, verifica-se que, mesmo com a adição dos espumantes, não houve alteração do comportamento da condutividade elétrica em temperaturas mais elevadas. A formação de bolhas, visualmente, continuou ocorrendo com uma leve diminuição na intensidade. A adição do antiespumante B, com concentração de 10 ppm, promoveu uma diminuição um pouco mais pronunciada. Comparando os resultados obtidos com e sem a adição de antiespumante, verifica-se que houve, para ambos os antiespumantes testados, um aumento da faixa de linearidade da condutividade elétrica com a temperatura entre 80 e 90 °C.

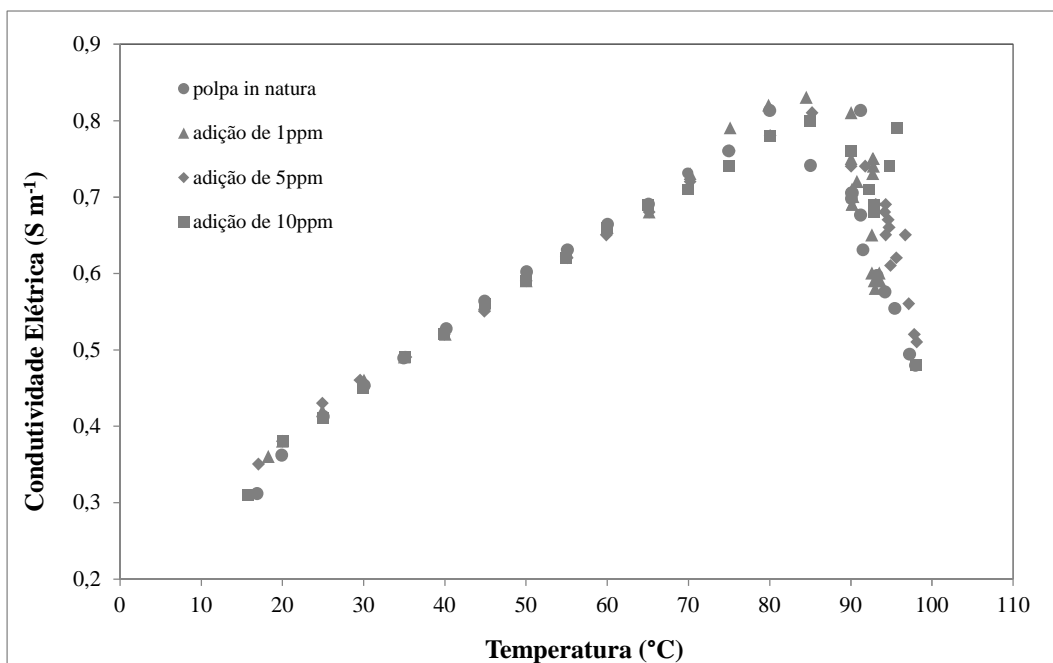


Figura 3.17 – Condutividade elétrica em função da temperatura durante o aquecimento ôhmico de polpa de acerola com adição de diferentes concentrações do antiespumante A.

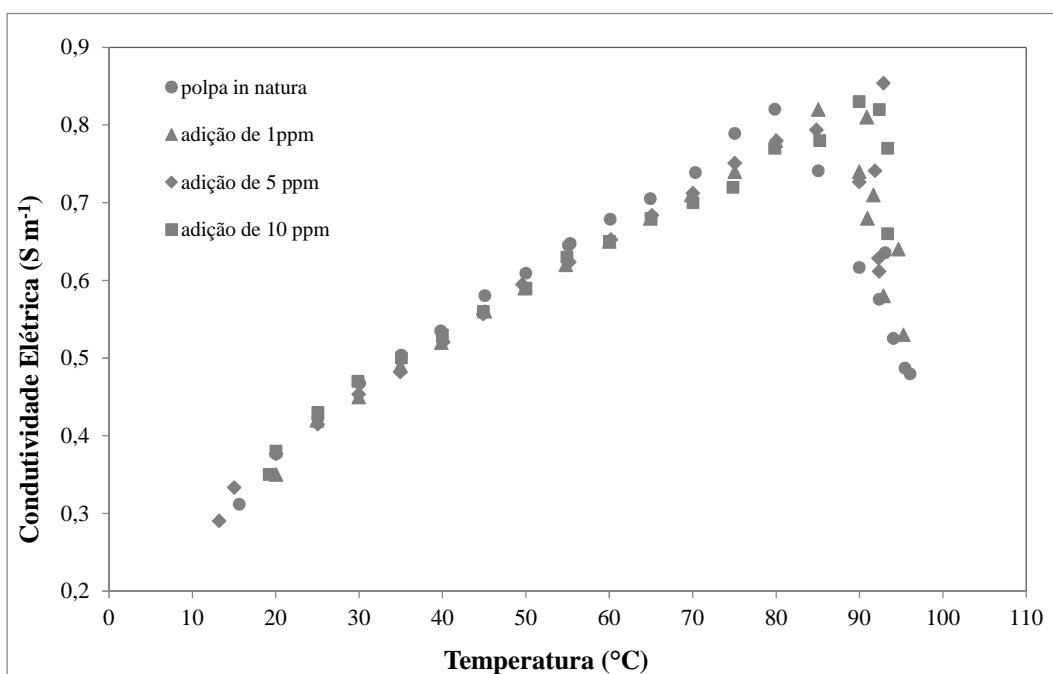


Figura 3.18 – Condutividade elétrica em função da temperatura durante o aquecimento ôhmico de polpa de acerola com adição de diferentes concentrações do antiespumante B.

Influência da adição de goma xantana na condutividade elétrica da polpa de acerola

Na tentativa de estabilizar a polpa de acerola para evitar a formação de aglomerados de partículas no interior da célula ôhmica, adicionou-se goma xantana ao produto. Amostras de polpa de acerola com 5% de sólidos totais com 0,1 e 0,2% de goma xantana foram aquecidas ôhmicamente. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.19. Observa-se que, independente da adição de goma, o comportamento não linear continuou ocorrendo. Ainda, verifica-se que a adição de goma xantana provocou uma redução dos valores de condutividade elétrica em temperaturas superiores a 60 °C. Esse resultado pode estar relacionado com a ação da goma em promover uma estabilização e espessamento do produto com o aumento da temperatura. Isso reduz a mobilidade da fase líquida e dos componentes iônicos presentes no produto e, conseqüentemente, dificulta a passagem de corrente elétrica pela amostra. A goma tem um efeito de isolante circundando as partículas iônicas e os íons responsáveis pela transferência de calor. Este resultado indica que a goma xantana não é espessante recomendado para esta aplicação, pois a redução dos valores de condutividade elétrica provoca uma redução da taxa de aquecimento do produto.

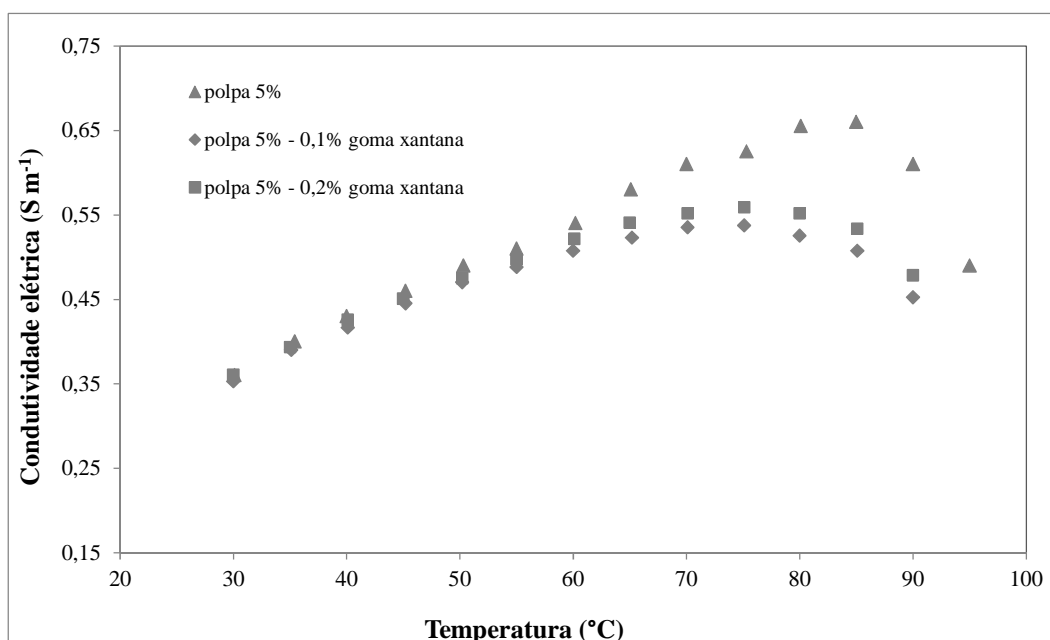


Figura 3.19 – Condutividade elétrica em função da temperatura durante o aquecimento ôhmico (utilizando célula ôhmica #2) de polpa de acerola com adição de goma xantana.

Bolhas formadas pelo processo de ebulição da polpa nas extremidades da célula ôhmica

As bolhas observadas durante o aquecimento ôhmico das polpas iniciaram em temperaturas em torno de 60 °C e possuíam aspecto similar a bolhas geradas em processos de ebulição. Uma hipótese para explicação de tais bolhas seria a ocorrência de zonas mais quentes no interior da célula que promovem ebulição da amostra, enquanto parte do sistema encontra-se ainda numa temperatura inferior ao ponto de ebulição. De acordo com Fryer *et al.* (1993), essas diferenças de temperatura no interior da célula ôhmica podem ocorrer devido à taxa de geração de calor não uniforme ocasionada por uma distorção do campo elétrico local. Em alimentos particulados, a alta ou baixa condutividade elétrica das partículas, em relação à condutividade do fluido, provoca distorções do campo elétrico. Dependendo da viscosidade do fluido e da fração de sólidos, essas distorções podem causar variações locais de temperatura no líquido que se encontra próximo à partícula, podendo afetar tanto as taxas de aquecimento, como o tempo de processamento de alimentos particulados.

Para confirmar essa hipótese, foram conduzidos testes para avaliar diferenças de temperatura no interior das células. A Figura 3.20 apresenta uma das curvas obtidas para o aquecimento de uma solução de NaCl 0,16 M na célula ôhmica #1. Nesta figura, a temperatura de referência refere-se às temperaturas utilizadas para realização do monitoramento, pois a cada aumento de 5°C na temperatura no centro da célula, realizava-se a leitura da temperatura correspondente na extremidade da célula. Como pode ser observado nesta figura, próximo a 65 °C ocorre a máxima diferença de temperatura no interior da célula que é de aproximadamente 16 °C. Para elevar a temperatura da amostra de 20 para 90 °C, foi necessário um tempo médio de aquecimento de aproximadamente 4 minutos e 34 segundos.

Na Figura 3.21 é apresentada uma das curvas de aquecimento para a polpa de acerola utilizando a célula ôhmica #1. Diferenças de temperatura entre o centro e a extremidade da célula foram de até 27 °C em temperaturas próximas a 50 °C (temperatura no centro). Esse valor é superior ao encontrado para a solução de NaCl devido ao fato de a polpa de acerola possuir sólidos em suspensão, característica que impede uma maior difusão de calor no interior da célula. De acordo com Fryer *et al.* (1993), localmente, soluções mais viscosas

aquecem mais rapidamente do que a água devido a regiões de densidade de corrente elevada que geram um aumento da temperaturas mais rápido. Estas altas temperaturas resultam em condutividade elétrica alta e, portanto, uma menor resistência ao sistema. O tempo de aquecimento para elevar a temperatura da polpa de acerola de 20 para 90 °C foi de 6 minutos e 30 segundos. Esse tempo é superior ao tempo de aquecimento da solução salina de NaCl 0,16 M porque a condutividade elétrica da mesma é superior à condutividade elétrica da polpa de acerola.

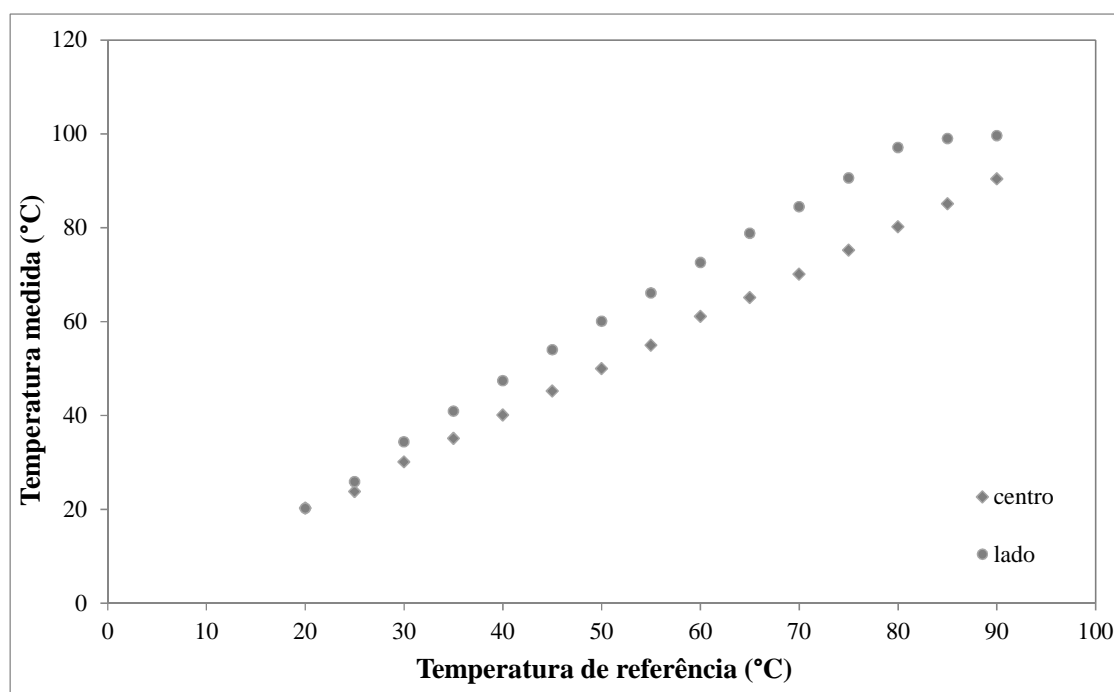


Figura 3.20 – Medidas de temperatura em dois pontos (centro e lado) da célula ôhmica #1 durante aquecimento ôhmico de solução salina 0,16M.

Fryer *et al.* (1993) realizaram experimentos para investigar as formas pelas quais o aquecimento ôhmico de líquidos difere do aquecimento convencional e para avaliar o efeito da viscosidade do líquido sobre a distribuição de temperatura. O estudo demonstrou que existem variações de temperatura em alimentos líquidos particulados para algumas situações devido a diferentes taxas de aquecimento das fases sólidas e líquidas. Os pesquisadores realizaram o aquecimento ôhmico de soluções de carboximetilcelulose de alta viscosidade

com pedaços retangulares de batata onde: (a) a condutividade elétrica da fase líquida é muito maior que a condutividade elétrica dos pedaços de batata e (b) a condutividade elétrica da fase líquida é semelhante à condutividade elétrica dos pedaços de batata. Para a situação (a), verificaram grandes diferenças de temperatura, valores de aproximadamente 30 °C, entre dois pontos da célula ôhmica. Já para a situação (b), a diferença de temperatura entre os dois pontos foi na ordem de 10 °C. Este mesmo experimento foi conduzido utilizando uma solução de carboximetilcelulose de baixa viscosidade. Os resultados demonstraram que quando a condutividade elétrica das partículas é bastante diferente, continua existindo uma grande diferença de temperatura no interior da célula. Porém, se as condutividades elétricas são similares, essa diferença de temperatura diminui, havendo uniformidade no perfil de temperatura no sistema acima de 60 °C. Com esses experimentos, os pesquisadores concluíram que uma variação da condutividade elétrica de cerca de 5% resulta em uma aceitável e uniforme taxa de aquecimento de sólidos e líquidos, produzindo diferenças de temperatura de até 10 °C em algumas partes do fluido.

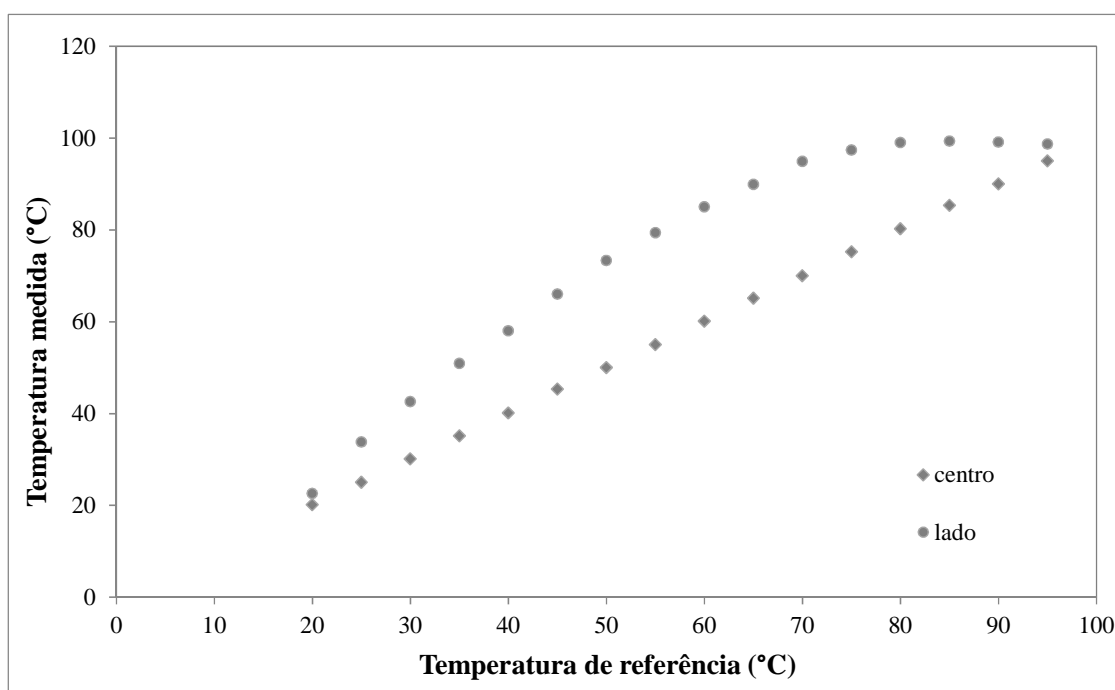


Figura 3.21 – Medidas de temperatura em dois pontos (centro e lado) da célula ôhmica #1 durante aquecimento ôhmico de polpa de acerola.

Em sistemas de aquecimento ôhmico contínuo, o sobreaquecimento em determinadas regiões não ocorre de forma tão pronunciada, pois o fluido está em constante movimento, promovendo uma homogeneização da temperatura no interior da tubulação. Os gradientes de temperatura encontrados nos testes realizados neste estudo devem-se, primeiramente, ao fato de o sistema operar em modo batelada e não permitir agitação do fluido. Durante o aquecimento, observa-se que as bolhas formadas arrastam o líquido presente na polpa para a parte central superior da célula, concentrando os sólidos nas laterais. Com o aumento da intensidade de formação de bolhas, o líquido começa a transbordar para fora da célula através do orifício central. Esse aglomerado de sólidos restringe os caminhos para a passagem de corrente elétrica, pois o mesmo representa uma fração significativa da seção transversal disponível para o campo elétrico. Com isso, a maior parte da corrente passa através do aglomerado de sólidos, enfraquecendo o campo elétrico nas vizinhanças, aumentando, dessa forma, a taxa de aquecimento dessas partículas.

Medidas de temperatura na extremidade e no centro da célula #2 modificada foram realizadas durante o aquecimento da solução de NaCl 0,16M (Figura 3.22) e polpa de acerola (Figura 3.23). Os resultados demonstram que uma diferença máxima de temperatura de 2,2°C foi obtida durante o aquecimento da solução salina.

Para a polpa de acerola a máxima diferença de temperatura foi de aproximadamente 15°C em temperaturas acima de 80 °C. Como pode ser observado na Figura 3.23, até temperaturas próximas a 50 °C, a diferença de temperatura entre o centro e o lado é muito pequena. Acima de 50 °C, a diferença começa a aumentar, pois as bolhas formadas começam a empurrar a fase líquida para a parte superior da célula (para o espaço extra que é destinado a armazenar o volume de líquido que se expande), concentrando a amostra na parte inferior. Essas partículas aglomeradas na parte central ocupam parte da seção transversal do escoamento, restringindo a condução da corrente através do fluido. Com isso, uma maior proporção da corrente total passa através dessas partículas aglomeradas, resultando em maiores taxas de geração de calor no interior das mesmas e, conseqüentemente, maiores taxas de aquecimento. Em temperaturas próximas a 95 °C, a diferença de temperatura começa a

diminuir novamente devido à movimentação do líquido presente na parte superior, que tende a voltar ao centro da célula novamente.

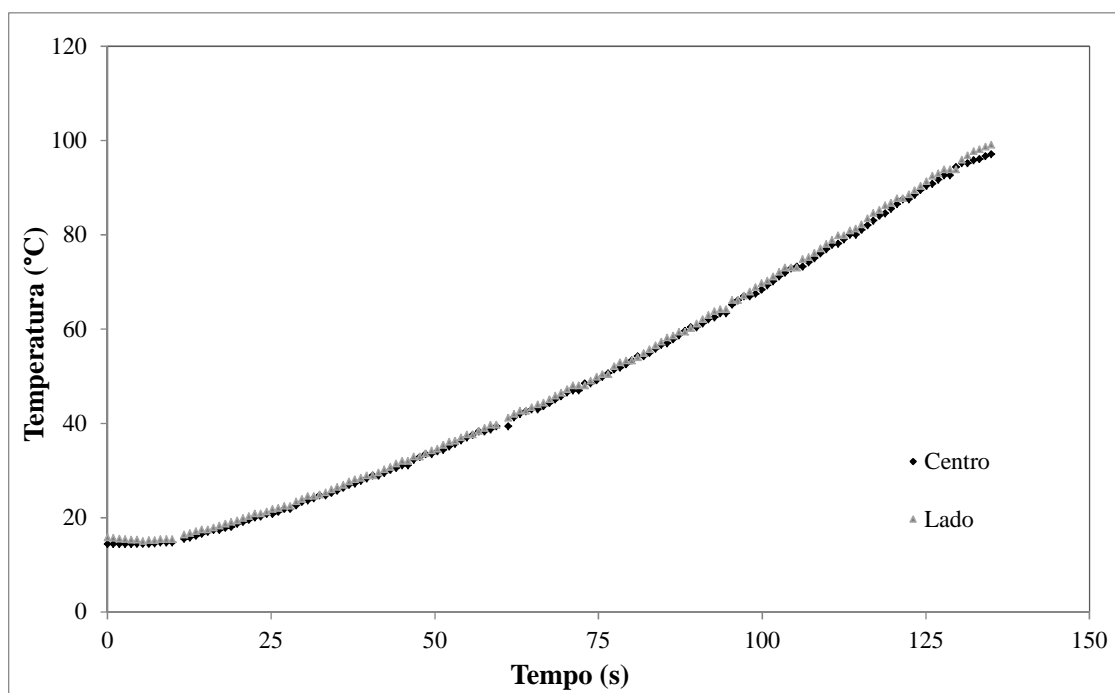


Figura 3.22 – Perfil de temperatura em dois pontos (centro e lado) da célula ôhmica #2 durante aquecimento ôhmico de solução NaCl 0,16M.

Qihua *et al.* (1993a) avaliaram a temperatura em cinco diferentes pontos de duas células de diferentes tamanhos durante o aquecimento ôhmico de suco de laranja. Em testes utilizando uma célula menor (6 cm de diâmetro e 4,8 cm de comprimento), a diferença de temperatura variou entre 1 e 2 °C. No entanto, em uma célula maior (6 cm de diâmetro e 30,4 cm de comprimento) houve diferenças consideráveis de temperatura ao longo do seu eixo para diferentes gradientes de tensão. As diferenças de temperaturas máximas, quando o suco de laranja atingiu uma temperatura de 80 °C, foram de aproximadamente 2,6, 3,0 e 5,8 °C para gradientes de tensão de 3,6, 4,8 e 6,8 V·cm⁻¹, respectivamente. Gradientes de tensão mais elevados, geralmente, geram maiores diferenças de temperaturas. De acordo com estes autores, além da dissipação de calor, um fator que contribui para o gradiente de temperatura

no interior da célula é a formação de um campo elétrico não uniforme devido à presença de termopares.

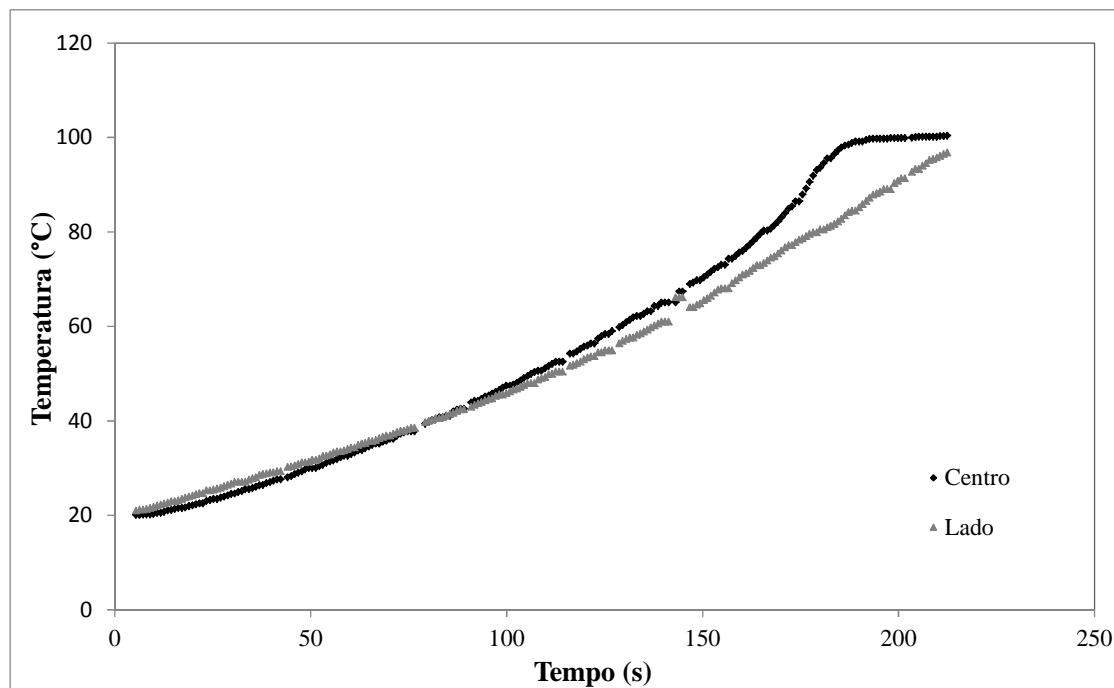


Figura 3.23 – Perfil de temperatura em dois pontos (centro e lado) da célula ôhmica #2 durante aquecimento ôhmico de polpa de acerola.

Os gradientes de temperatura no interior da célula ôhmica #2 são menores do que os encontrados para a célula ôhmica #1. Isso indica que a diminuição do tamanho da célula contribuiu para uma maior uniformidade de aquecimento. Contudo, a nova célula não apresentou uma redução para valores desejados, ou seja, diferenças de temperatura inferiores a 10 °C para o tratamento térmico de polpas de frutas.

A célula ôhmica #3 possui uma geometria completamente diferente das demais. A utilização de um agitador magnético promove agitação do produto que irá ser aquecido. Estudos para avaliar gradientes de temperatura entre dois pontos também foram conduzidos para esta célula. As curvas de aquecimento obtidas para polpas de acerola com teor de sólidos de 2,0, 5,0 e 7,8% são apresentadas na Figura 3.24. Para a polpa mais diluída, a máxima

diferença de temperatura entre os dois pontos foi 1,15 °C. Para a polpa com 5% de sólidos totais, o maior gradiente de temperatura foi 1,94 °C. Já a polpa mais concentrada apresentou um gradiente máximo de 3,34 °C. Os resultados obtidos demonstram que esta célula é mais eficiente com relação à uniformidade de aquecimento do que as demais células desenvolvidas neste estudo. Outra vantagem deste equipamento é que a pasteurização convencional, para efeitos comparativos, também pode ser realizada. É possível afirmar que esta célula está adequada para a realização de estudo e testes envolvendo o aquecimento ôhmico de polpas de frutas.

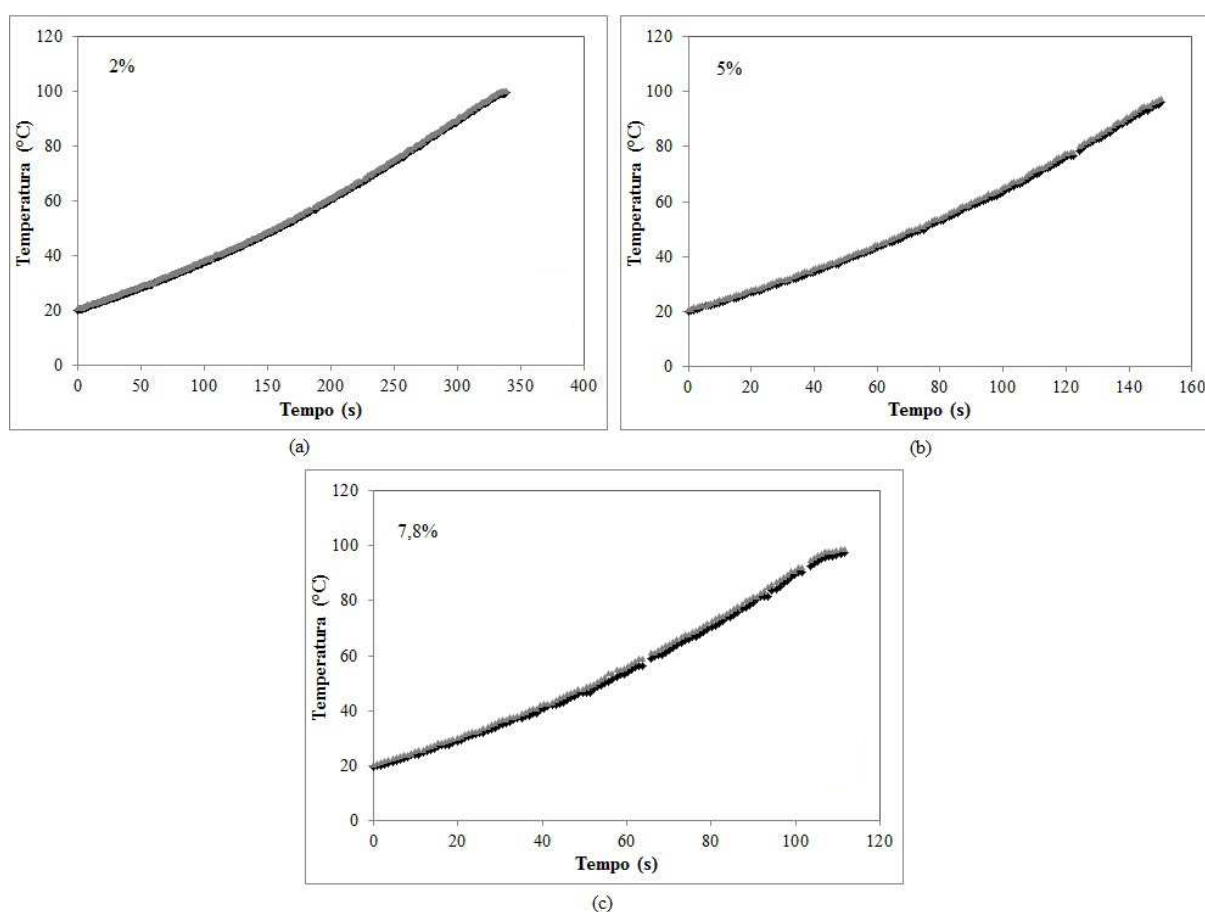


Figura 3.24 – Perfil de temperatura em dois pontos da célula ôhmica #3 durante o aquecimento de polpa de acerola com diferentes teores de sólidos totais: (a) 2%; (b) 5%; e (c) 8%.

Influência da agitação durante o processo de aquecimento ôhmico com a célula ôhmica #2

Com o objetivo de avaliar a contribuição da agitação para uma melhor uniformidade no aquecimento, foram realizados testes colocando a célula ôhmica #2 sobre uma mesa agitadora. Amostras de polpa de acerola contendo 2, 5 e 8% de sólidos totais foram aquecidas, em condições estáticas e sob agitação, utilizando tensões de 65, 93 e 120 V. Os testes foram realizados em duplicata para todas as voltagens, porém somente uma das curvas de aquecimento de cada condição será apresentada, pois o comportamento foi semelhante em todas as duplicatas.

As curvas de aquecimento para a polpa de acerola com 2% de sólidos totais são apresentadas na Figura 3.25. A análise desta figura mostra que, para a situação com agitação, os gradientes de temperatura entre o centro e a extremidade são menores do que os gradientes de temperatura para o caso sem agitação. A máxima diferença de temperatura obtida para cada condição está especificada Tabela 3.3. Nesta tabela, verifica-se que, para o processo sem agitação, a máxima diferença de temperatura para a polpa com 2% de sólidos totais foi de aproximadamente 7 °C para todas as tensões aplicadas. Com a agitação do sistema, essa diferença baixou para valores próximos a 2 °C. Ainda, verifica-se que o aquecimento sem agitação é mais rápido do que o aquecimento com a agitação para todas as tensões estudadas.

A Figura 3.26 apresenta as curvas de aquecimento para a polpa de acerola com 5% de sólidos totais. Uma maior diferença de temperatura foi observada para a polpa com 5% de sólidos totais do que para a polpa com 2% de sólidos totais. Para a condição estática, quanto menor a tensão aplicada, maior o gradiente de temperatura: para a menor tensão aplicada ao sistema, a máxima diferença de temperatura foi de aproximadamente 16 °C; para as tensões de 93 e 120 V, a máxima diferença de temperatura entre os pontos foi de 14 e 12 °C, respectivamente. A agitação do sistema reduziu essas diferenças para valores próximos a 3 °C para as três tensões avaliadas.

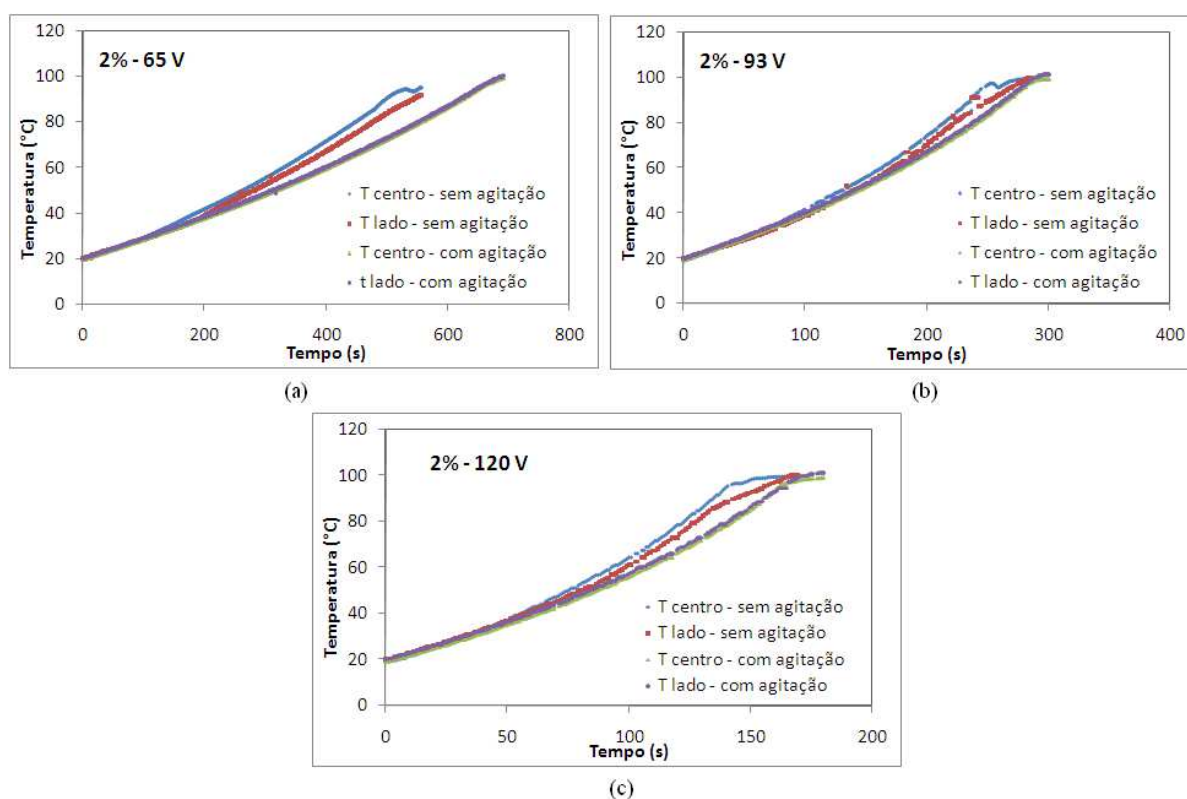


Figura 3.25 – Perfil de temperatura durante o aquecimento ôhmico utilizando a célula ôhmica #2 com e sem agitação para a polpa de acerola com 2% de sólidos totais para diferentes tensões: (a) 65 V; (b) 93V; e (c) 120 V.

De acordo com Fryer *et al.* (1993), taxas aceitáveis de aquecimento de sólidos e líquidos produzem diferenças de temperatura de até 10 °C em algumas partes do fluido. De um modo geral, a agitação do sistema contribuiu para um aquecimento mais uniforme no interior da célula ôhmica. Os gradientes de temperatura obtidos (valores máximos em torno de 6 °C) estão dentro da faixa aceitável para o processamento ôhmico de alimentos.

Os resultados obtidos para a polpa com 8% de teor de sólidos totais estão apresentados na Figura 3.27. A máxima diferença de temperatura foi de aproximadamente 15 °C para a menor tensão aplicada, conforme visualizado na Tabela 3.3. Com agitação, a diferença de temperatura média foi em torno de 6 °C para todas as tensões aplicadas.

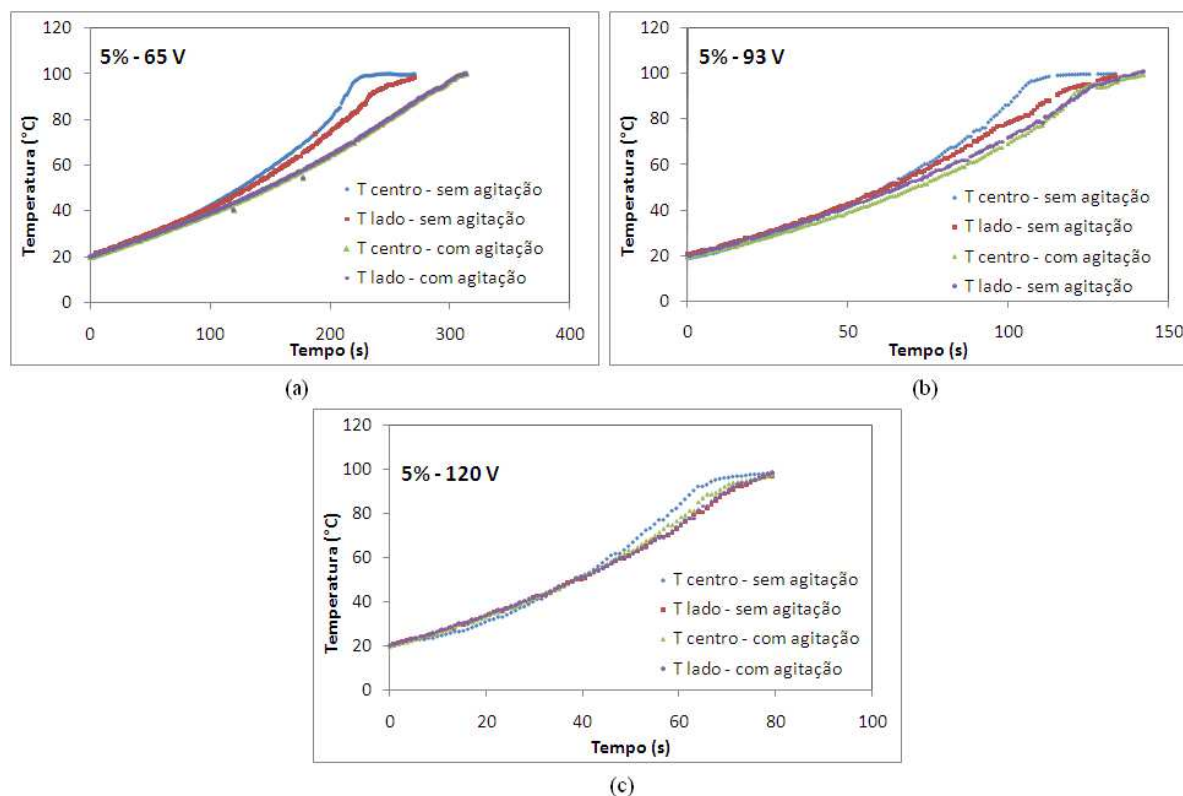


Figura 3.26 – Perfil de temperatura durante o aquecimento ôhmico utilizando a célula ôhmica #2 com e sem agitação para a polpa de acerola com 5% de sólidos totais para diferentes tensões: (a) 65 V; (b) 93V; e (c) 120 V.

Tabela 3.3 – Gradientes de temperatura entre o centro e o lado da célula obtidos durante o aquecimento ôhmico com e sem agitação de polpa de acerola com diferentes teores de sólidos totais.

Variáveis		ΔT (°C)	
Teor de sólidos (%)	Tensão (V)	Sem agitação	Com agitação
2	65	6,93	1,53
2	93	7,33	2,13
2	120	6,93	2,43
5	65	16,18	3,57
5	93	14,0	3,34
5	120	11,90	3,58
8	65	15,09	6,53
8	93	9,61	5,81
8	120	8,60	5,65

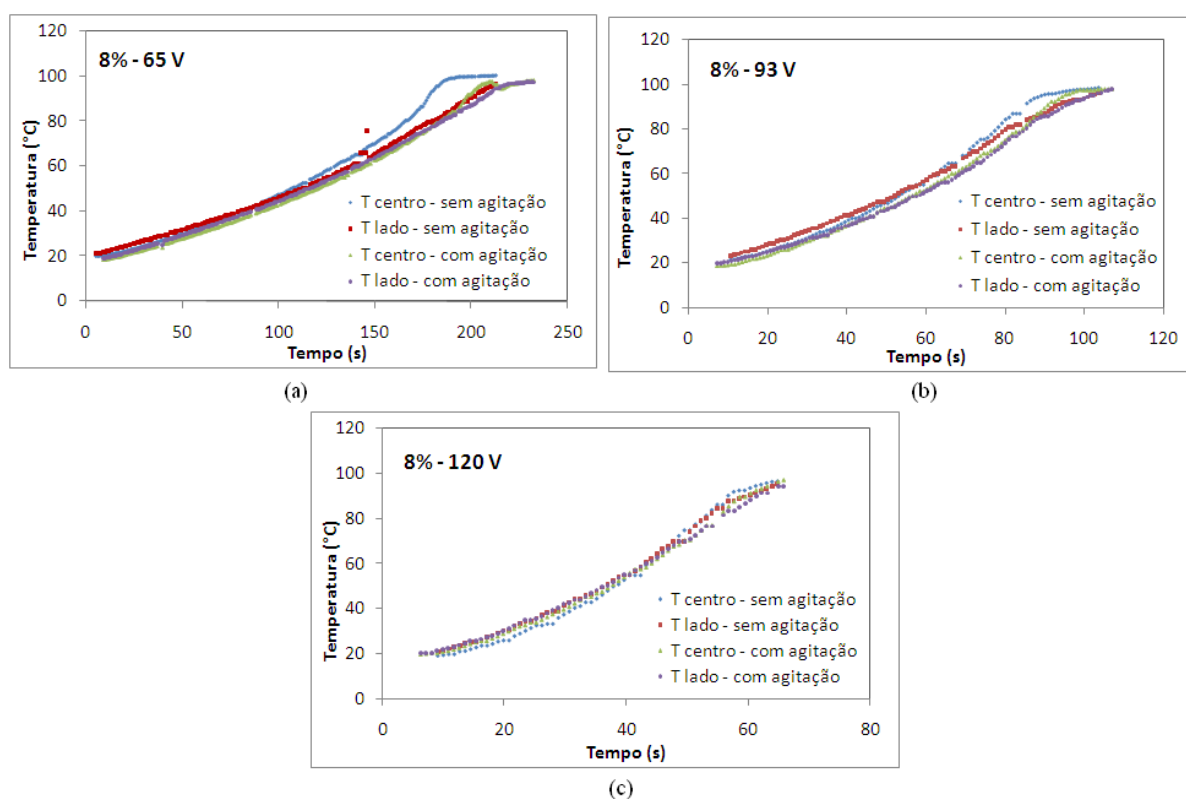


Figura 3.27 – Perfil de temperatura durante o aquecimento ôhmico utilizando a célula ôhmica #2 com e sem agitação para a polpa de acerola com 8% de sólidos totais para diferentes tensões: (a) 65 V; (b) 93V; e (c) 120 V.

3.3.3 Influência da concentração de sólidos totais na condutividade elétrica

Para avaliar a influência da concentração de sólidos totais (2 a 7,12%) na condutividade elétrica da polpa de acerola, amostras com diferentes concentrações de sólidos foram aquecidas ohmicamente. Durante o aquecimento, valores de tensão e corrente elétrica em função da temperatura foram registrados para o cálculo da condutividade elétrica.

As curvas de condutividade elétrica em função da temperatura, apresentadas na Figura 3.28, demonstram que condutividade elétrica da polpa de acerola aumentou com a temperatura e com o teor de sólidos totais. O aumento da condutividade com a temperatura em alimentos é causada por mudanças estruturais dos tecidos que aumentam a mobilidade iônica do meio (Palaniappan e Sastry, 1991b). Icier e Ilicali (2004) avaliaram a condutividade

de suco de maçã e suco de tomate durante o aquecimento ôhmico e concluíram que a condutividade elétrica dos sucos depende da temperatura, do gradiente de tensão aplicado e da concentração de sólidos totais.

Palaniappan e Sastry (1991b) avaliaram aplicação do processo de aquecimento ôhmico em suco de laranja e tomate e verificaram que a condutividade elétrica de ambos os sucos aumentou com a temperatura e diminuiu com o conteúdo de sólidos. De acordo com esses autores, a condutividade elétrica dos líquidos é afetada por efeitos químicos, como a natureza dos íons, e por efeitos estruturais, como movimento iônico e viscosidade do líquido, que são dependentes da temperatura. Quando os efeitos estruturais prevalecem, o aumento do teor de sólidos aumenta a resistência ao movimento, provocando queda da condutividade elétrica. Neste estudo, a condutividade elétrica aumentou com a concentração de sólidos, pois os efeitos químicos foram mais pronunciados. A diluição com água fez com que a concentração de espécies iônicas fosse menor, diminuindo a capacidade do meio de conduzir corrente elétrica.

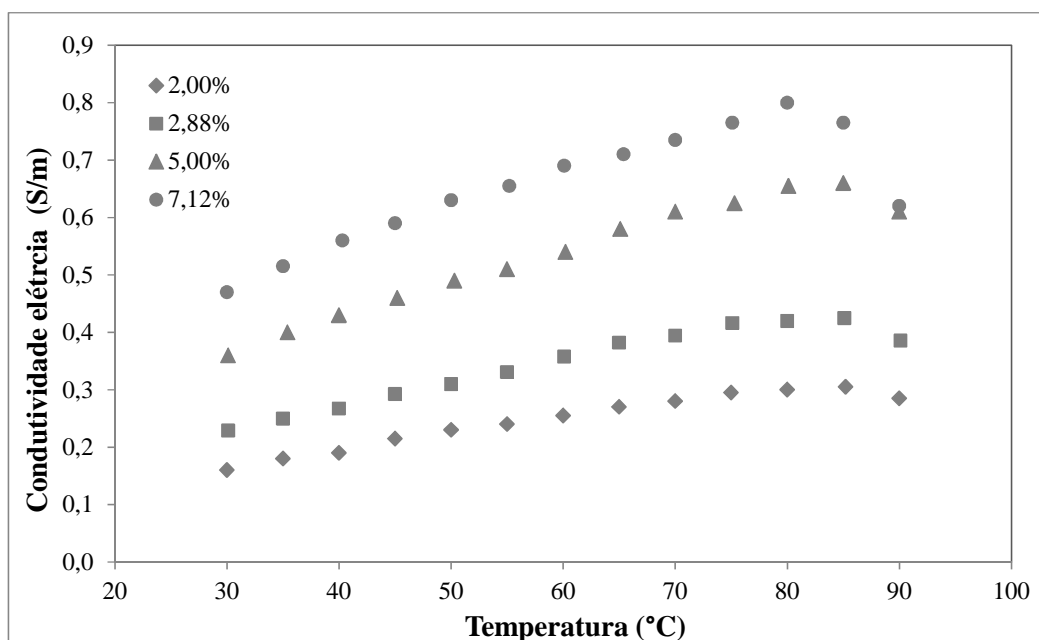


Figura 3.28 – Condutividade elétrica em função da temperatura durante o aquecimento ôhmico (célula #2) para polpa de acerola com diferentes concentrações de sólidos totais.

Na Figura 3.28, observa-se um comportamento linear da condutividade elétrica com a temperatura até temperaturas próximas a 80 °C. A partir de 80 °C, a condutividade elétrica começa a decair em função das bolhas formadas. Considerando apenas a porção linear da curva (valores até 80 °C), um ajuste linear dos dados à equação 3.8 foi realizado. Os resultados, apresentados na Tabela 3.4, demonstram que houve um bom ajuste dos dados ao modelo, visto que os coeficientes de determinação foram superiores a 0,98 para todas as concentrações estudadas. A partir dos valores de σ_{ref} , pode-se afirmar que, dentre as três faixas de condutividades elétricas definidas para produtos alimentícios, a polpa de acerola se classifica no grupo de alimentos de boa condutividade, pois os valores obtidos são superiores a 0,05 S m⁻¹.

Tabela 3.4 – Parâmetros do modelo linear condutividade elétrica – temperatura para diferentes teores de sólidos totais das amostras de polpa de acerola.

Teor de sólidos (%)	σ_{ref}^* (S/m)	m (°C ⁻¹)	R^2
2,00	0,154	0,018	0,984
2,88	0,214	0,018	0,987
5,00	0,339	0,017	0,996
7,12	0,461	0,013	0,983

* $T_{ref} = 25$ °C

Sarang *et al.* (2008) avaliaram o aquecimento ôhmico de frutas e carnes e verificaram que condutividade elétrica de todos os produtos apresentou um aumento quase linear com a temperatura. Os valores de condutividade elétrica em função da temperatura foram ajustados a Equação 3.8 e valores adequados para os coeficientes de determinação foram obtidos (acima de 0,97). A constante de proporcionalidade variou entre 0,049 a 0,041 para as frutas e entre 0,018 e 0,020 para produtos cárneos. Os valores de condutividade elétrica de referência a 25 °C para frutas como maçã, pêssego e morango foram 0,089, 0,179 e 0,234 S m⁻¹, respectivamente.

A Figura 3.29 apresenta as curvas de aquecimento ôhmico das amostras de polpa de acerola. Como pode ser observado nessa figura, a taxa de aquecimento deixa de ser linear

acima de 80 °C. Isso ocorre devido a um fenômeno observado visualmente em que parte do líquido arrastado pela bolhas para a parte superior da célula volta para a parte inferior central, diminuindo a temperatura nesta seção da célula, justamente onde se encontra o sensor de temperatura. O tempo requerido para aquecer a polpa de 30 a 80 °C aumentou com a diminuição de teor de sólidos. O tempo de aquecimento mais longo foi de 5,59 minutos para a polpa mais diluída e o menor tempo de aquecimento foi de 1,67 minutos para a polpa mais concentrada. Isso pode ser explicado pela diminuição da quantidade de íons livres (portadores de carga) nas polpas mais diluídas, que diminui a condutividade elétrica do meio.

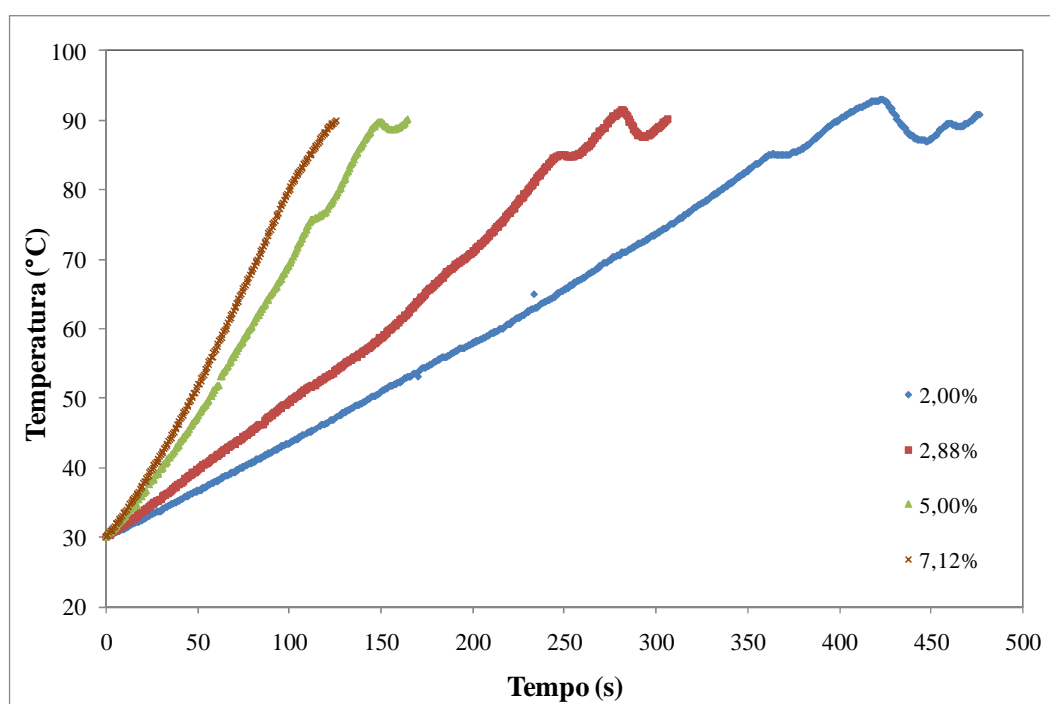


Figura 3.29 – Temperatura em função do tempo de aquecimento ôhmico (célula #2) para polpa de acerola com diferentes teores de sólidos totais.

3.4 Conclusões

Esta etapa do trabalho projetou, construiu e validou um sistema de aquecimento ôhmico em escala de bancada; foram construídas três diferentes células ôhmicas: célula ôhmica #1, célula ôhmica #2 e célula ôhmica #3. O equipamento desenvolvido apresentou

desempenho satisfatório com relação à aquisição de dados e ao aquecimento das substâncias testadas. Os testes com as soluções salinas (NaCl e Na₃PO₄) validaram o aparato experimental visto que diferenças entre medidas de condutividade elétrica realizadas pelo sistema de aquecimento ôhmico e pelo condutivímetro foram inferiores a 6.4% para diferentes concentrações de soluções salinas.

Os experimentos realizados com a polpa de acerola mostraram um comportamento não linear entre a condutividade elétrica e a temperatura, diferente do comportamento linear obtido com o uso do condutivímetro. Esse comportamento está associado com a formação de bolhas durante o processo de aquecimento. A utilização de polpas desaeradas, que se acreditava fornecer melhores resultados comparativos, mostrou-se insuficiente para explicar essa diferença, evidenciando que outros fenômenos estão envolvidos no processo.

Testes de monitoramento de temperatura em diferentes pontos da célula ôhmica demonstraram que o comportamento não linear pode ser explicado pela formação de bolhas decorrente do processo de ebulição da polpa que ocorre devido à existência de zonas mais quentes no interior da célula. Diferenças de temperatura entre o centro e a extremidade da célula #1 foram de até 27 °C em temperaturas próximas a 50 °C (temperatura do centro). Nessas zonas mais quentes, ocorre ebulição da amostra, enquanto parte do sistema encontra-se ainda numa temperatura inferior ao ponto de ebulição.

A célula ôhmica #2 apresentou gradientes de temperatura menores do que os encontrados para a célula ôhmica #1. Isso indica que a diminuição do tamanho da célula contribuiu para uma maior uniformidade de aquecimento. Contudo, esta célula não apresentou os resultados desejados, ou seja, diferenças de temperatura inferiores a 10 °C no tratamento térmico de polpas de frutas. A agitação da célula, utilizando uma mesa agitadora, promoveu a redução do gradiente de temperatura para valores inferiores a 6 °C, que estão dentro da faixa aceitável para o processamento ôhmico de alimentos.

O sistema de aquecimento ôhmico com a célula ôhmica #3, disposta sobre um agitador magnético, apresentou menores gradientes de temperatura (valores inferiores a 4 °C) do que a

célula ôhmica #2, disposta sobre a mesa agitadora. Os resultados obtidos demonstraram que esta célula é mais eficiente com relação à uniformidade de aquecimento do que as demais células desenvolvidas neste estudo.

A fim de promover uma diminuição da formação de bolhas, testes com a adição de antiespumante e espessante na polpa de acerola foram realizados. A adição de antiespumante resultou em uma leve diminuição da intensidade de formação de bolhas, principalmente, na concentração de 10 ppm. A adição de goma xantana, realizada com o intuito de promover mais estabilização dos sólidos suspensos, reduziu os valores de condutividade elétrica da polpa em temperaturas superiores a 60 °C, não sendo um bom aditivo a ser utilizado para o aquecimento ôhmico deste produto.

A determinação da condutividade elétrica da polpa de acerola com diferentes teores de sólidos totais demonstrou que a condutividade elétrica da polpa aumenta com o aumento da temperatura e do teor de sólidos totais. Os valores de condutividade elétrica de referência (σ_{ref}), superiores a 0,05 S m⁻¹, demonstram que a polpa de acerola se classifica no grupo de alimentos de boa condutividade elétrica.

Finalmente, é possível afirmar que o aparato desenvolvido está adequado para a realização de estudos e testes envolvendo o aquecimento ôhmico de polpas de frutas. A partir desse trabalho, pode ser realizada uma série de pesquisas, envolvendo, por exemplo, a validação de modelos para amostras sólido/líquido; observação do comportamento de misturas complexas durante o tratamento ôhmico; cálculo de parâmetros fundamentais, tais como condutividade elétrica do produto, tempo de aquecimento e homogeneidade do processo; testes de composição ideal do produto inicial ou monitoramento dos efeitos de processamento sobre a qualidade dos produtos finais; desenvolvimento de um conjunto mais completo de conhecimentos sobre a influência combinada da temperatura e campos elétricos na cinética de destruição dos principais microrganismos patogênicos e na cinética de degradação de nutrientes; desenvolvimento de métodos para controlar as temperaturas no interior de sólidos individuais, entre outros.

3.5 Referências bibliográficas

Balasubramaniam, V.; Sastry, S. Convective Heat Transfer at Particle-Liquid Interface in Continuous Tube Flow at Elevated Fluid Temperature. *Journal of Food Science*, v.59, n.3, p.675-681, 1994.

Bansal, B.; Chen, X.D. Effect of temperature and power frequency on Milk fouling in an ohmic heater. *Food and Bioproducts Processing*, v.84, n.C4, p.286-291, 2006.

Castro, I.; Teixeira, J.A.; Salengke, S.; Sastry, S.K.; Vicente, A.A. The influence of field strength, sugar and solid content on electrical conductivity of strawberry products. *Journal of Food Process Engineering*, v.26, n.1, p.17-29, 2003.

Castro, I.; Teixeira, J.A.; Salengke, S.; Sastry, S.K.; Vicente, A.A. Ohmic heating of strawberry products: electrical conductivity measurements and ascorbic acid degradation kinetics. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v.5, n.1, p.27-36, 2004.

De Alwis, A.a.P.; Fryer, P.J. A finite-element analysis of heat generation and transfer during ohmic heating of food. *Chemical Engineering Science*, v.45, n.6, p.1547-1559, 1990.

De Alwis, A.a.P.; Halden, K.; Fryer, P.J. Shape and conductivity effects in the ohmic heating of foods. *Chemical Engineering Research and Design* v.67, p.159-168, 1989.

FDA. Kinetics of microbial inactivation for alternative food processing technologies: Ohmic and inductive heating: Department of Health and Human Services, 2010.

Fellows, P.J. *Tecnologia do Processamento de Alimentos: Princípios e Prática*. Porto Alegre: Artmed. 2006

Fryer, P.J.; De Alwis, A.a.P.; Koury, E.; Stapley, A.G.F.; Zhang, L. Ohmic Processing of Solid-Liquid Mixtures: Heat Generation and Convection Effects. *Journal of Food Engineering* v.18, p.101-125, 1993.

Fu, W.R.; Hsieh, C.C. Simulation and Verification of Two-Dimensional Ohmic Heating in Static System. *Journal of Food Science*, v.64, n.6, p.946-949, 1999.

Goullieux, A.; Pain, J.P. Ohmic Heating. In: D.-W. Sun (Ed.). *Emerging technologies for food processing*. Italy: Elsevier Academic Press, 2005. Ohmic Heating, p.549

Halden, K.; De Alwis, A.a.P.; Fryer, P.J. Changes in the electrical conductivity of foods during ohmic heating. *International Journal of Food Science and Technology*, v.25, p.9-25, 1990.

- Icier, F.; Ilicali, C. Electrical conductivity of apple and sourcherry juice concentrates during ohmic heating. *Journal of Food Process Engineering*, v.27, n.3, p.159-180, 2004.
- Icier, F.; Ilicali, C. Temperature dependent electrical conductivities of fruit purees during ohmic heating. *Food Research International*, v.38, n.10, p.1135-1142, 2005a.
- Icier, F.; Ilicali, C. The use of tylose as a food analog in ohmic heating studies. *Journal of Food Engineering*, v.69, n.1, p.67-77, 2005b.
- Icier, F.; Yildiz, H.; Baysal, T. Peroxidase inactivation and colour changes during ohmic blanching of pea puree. *Journal of Food Engineering*, v.74, n.3, p.424-429, 2006.
- Içier, F.; Yildiz, H.; Baysal, T. Polyphenoloxidase deactivation kinetics during ohmic heating of grape juice. *Journal of Food Engineering*, v.85, n.3, p.410-417, 2008.
- Imai, T.; Uemura, K.; Ishida, N.; Yoshizaki, S.; Noguchi, A. Ohmic heating of Japanese White Radish *Raphanus sativus* L. *International Journal of Food Science and Technology*, v.30, n.461-472, 1995.
- Jun, S.; Sastry, S.K. Modeling and optimization of ohmic heating of foods inside a flexible package. *Journal of Food Process Engineering* v.28, n.4, p.417-436, 2005.
- Khalaf, W.G.; Sastry, S.K. Effect of fluid viscosity on the ohmic heating rate of solid-liquid mixtures. *Journal of Food Engineering*, v.27, p.145-158, 1996.
- Lima, M.; Heskitt, B.F.; Burianek, L.L.; Nokes, S.E.; Sastry, S.K. Ascorbic acid degradation kinetics during conventional and ohmic heating. *Journal of Food Processing and Preservation*, v.23, n.5, p.421-443, 1999.
- Marybeth, L.; Brian F, H.; Linda L, B.; Sue E, N.; Sudhir K, S. ASCORBIC ACID DEGRADATION KINETICS DURING CONVENTIONAL and OHMIC HEATING. *Journal of Food Processing and Preservation*, v.23, n.5, p.421-443, 1999.
- Ohlsson, T. Minimal processing of foods with thermal methods. In: T. Ohlsson e N. Bengtsson (Ed.). *Minimal processing technologies in the food industry*. Londres: Woodhead Publishing Limited 2002. Minimal processing of foods with thermal methods
- Palaniappan, S.; Sastry, S.K. Electrical conductivities of selected solid foods during ohmic heating. *Journal of Food Process Engineering*, v.14, n.3, p.221-236, 1991a.
- Palaniappan, S.; Sastry, S.K. Electrical conductivity of selected juices: influences of temperature, solids content, applied voltage, and particle size. *Journal of Food Process Engineering*, v.14, n.4, p.247-260, 1991b.

- Palaniappan, S.; Sastry, S.K. Effects of electroconductive heat treatment and electrical pretreatment on thermal death kinetics of selected microorganisms. *Biotechnology and Bioengineering*, v.39, p.225-232, 1992.
- Piette, G.; Buteau, M.L.; De Halleux, D.; Chiu, L.; Raymond, Y.; Ramaswamy, H.S.; Dostie, M. Ohmic heating of processed meat and its effects on product quality. *Journal of Food Science* v.69, n.2, p.FEP71-FEP77, 2004.
- Pongviratchai, P.; Park, J.W. Electrical conductivity and physical properties of Surimi-Potato starch under ohmic heating. *Journal of Food Science*, v.72, n.9, p.E503-E507, 2007.
- Qihua, T.; Jindal, V.K.; Van Winden, J. Design and performance evaluation of an ohmic heating unit for liquid foods. *Computers and Electronics in Agriculture*, v.9, n.3, p.243-253, 1993.
- Richardson, P.S. Introduction. In: P. S. Richardson (Ed.). *Thermal technologies in food processing*. Londres: Woodhead Publishing, Ltd., 2001. Introduction
- Ruan, R.; Ye, X.; Chen, P.; Doona, C.J. Ohmic heating. In: P. Richardson (Ed.). *Thermal technologies in food processing*. Londres: Woodhead Publishing Limited, 2001. Ohmic heating
- Salengke, S.; Sastry, S.K. Experimental investigation of ohmic heating of solid-liquid mixtures under worst-case heating scenarios. *Journal of Food Engineering*, v.83, n.3, p.324-336, 2007a.
- Salengke, S.; Sastry, S.K. Models for ohmic heating of solid-liquid mixtures under worst-case heating scenarios. *Journal of Food Engineering*, v.83, n.3, p.337-355, 2007b.
- Sarang, S.; Sastry, S.K.; Gaines, J.; Yang, T.C.S.; Dunne, P. Product Formulation for Ohmic Heating: Blanching as a Pretreatment Method to Improve Uniformity in Heating of Solid-Liquid Food Mixtures. *Journal of Food Science E: Food Engineering and Physical Properties*, v.72, n.5, p.E227-E234, 2007.
- Sarang, S.; Sastry, S.K.; Knipe, L. Electrical conductivity of fruits and meats during ohmic heating. *Journal of Food Engineering*, v.87, n.3, p.351-356, 2008.
- Sastry, S. Ohmic Heating and Moderate Electric Field Processing. *Food Science and Technology International*, v.14, p.419-422, 2008.
- Sastry, S.; Palaniappan, S. Mathematical modeling and experimental studies on ohmic heating of liquid-particle mixtures in a static heater. *Journal of Food Process Engineering* v.15, p.241-261, 1992.

-
- Sastry, S.K.; Salengke, S. Ohmic heating of solid-liquid mixtures: a comparison of mathematical models under worst-case heating conditions. *Journal of Food Process Engineering*, v.21, p.441-458, 1998.
- Singh, R.P. Heating and Cooling Processes for Foods. In: D. R. Heldman e D. B. Lund (Ed.). *Handbook of Food Engineering*. New York: CRC Press, 2007. Heating and Cooling Processes for Foods
- Tulsiyan, P.; Sarang, S.; Sastry, S.K. Electrical Conductivity of Multicomponent Systems During Ohmic Heating. *International Journal of Food Properties*, v.11, n.1, p.233-241, 2008.
- Wang, C.S.; Kuo, S.Z.; Kuo-Huang, L.L.; Wu, J.S.B. Effect of Tissue Infrastructure on Electric Conductance of Vegetable Stems. *Journal of Food Science: Food Engineering and Physical Properties*, v.66, n.2, p.284-288, 2001.
- Wang, W.; Sastry, S. Salt diffusion into vegetable tissue as a pretreatment for ohmic heating: determination of parameters and mathematical model verification. *Journal of Food Engineering*, v.20, p.311-323, 1993a.
- Wang, W.; Sastry, S. Salt diffusion into vegetables tissue as a pretreatment for ohmic heating: electrical conductivity profiles and vacuum infusion studies. *Journal of Food Engineering*, v.20, p.299-309, 1993b.
- Ye, X.; Ruan, R.; Chen, P.; Doona, C. Simulation and verification of ohmic heating in static heater using MRI temperature mapping. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, v.37, p.49-58, 2004.
- Zareifard, M.R.; Ramaswamy, H.S.; Trigui, M.; Marcotte, M. Ohmic heating behaviour and electrical conductivity of two-phase food systems. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v.4, n.1, p.45-55, 2003.
- Zhang, L.; Fryer, P.J. Models for the electrical heating of solid-liquid food mixtures. *Chemical Engineering Science* v.48, p.633-642, 1993.
- Zhao, Y.; Kolbe, E. A method to characterize electrode corrosion during ohmic heating. *Journal of Food Process Engineering* v.22, p.81-89, 1999.

Capítulo 4 - Estudo da degradação de vitamina C em polpa de acerola durante tratamento térmico

Neste capítulo é apresentada uma revisão geral sobre a vitamina C presente em alimentos, com enfoque na sua degradação durante os procedimentos pós-colheita de frutas e legumes e na industrialização dos alimentos. Na sequência, são apresentados estudos envolvendo a degradação da vitamina C em polpa de acerola após o tratamento térmico da mesma utilizando o processo de aquecimento ôhmico e convencional (aquecimento por transferência de calor em célula encamisada). Estes estudos serão apresentados na forma de artigos, na língua inglesa. A tecnologia de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) foi adotada e desenvolvida na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS para avaliação de vitamina C em polpa de acerola. Detalhes da implementação dessa metodologia e alguns resultados preliminares relativos à quantificação de ácido ascórbico em polpas e sucos de frutas são descritos no Anexo C.

4.1 Revisão bibliográfica e fundamentos teóricos

4.1.1 Vitamina C: estrutura e propriedades gerais

A vitamina C, fornecida por frutas e legumes, está presente nos tecidos vegetais principalmente na forma de ácido L-ascórbico (AA) (Gregory, 1996; Hernández, Lobo e González, 2006a). Esse composto, cuja fórmula química está mostrada na Figura 4.1, possui

propriedades redutoras e de acidez dadas pela porção 2,3-enediol; é bastante solúvel em soluções aquosas e insolúvel em solventes não polares (Gregory, 1996). O ácido ascórbico contém dois centros opticamente ativos, nas posições C4 e C5. O ácido L-isoascórbico (isoAA) é um isômero óptico na posição C5, e o ácido D-ascórbico é um isômero na posição C4 (Figura 4.1). Esses compostos são quimicamente semelhantes ao L-ascórbico, mas não apresentam atividade vitamínica. O ácido L-isoascórbico, também chamado de ácido eritórbico, é legalmente utilizado como antioxidante em alimentos, mas possui somente 5% do efeito do AA na prevenção do escorbuto. (Gregory, 1996; Fontannaz, Kilinc e Heudi, 2006).

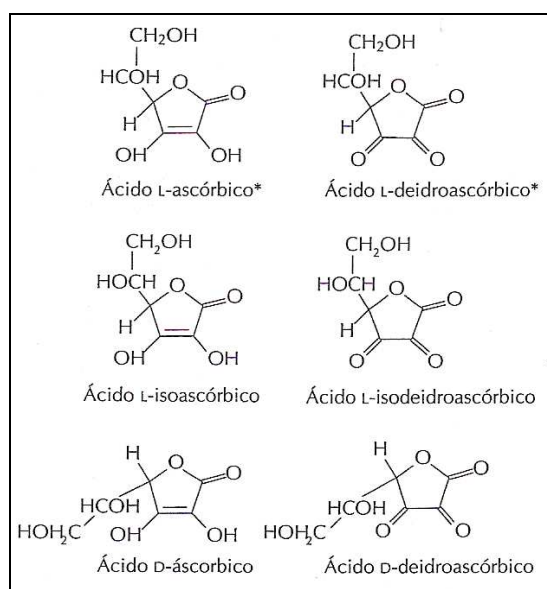


Figura 4.1 – Estrutura do ácido L-ascórbico, ácido L-deidroascórbico e suas formas isoméricas.

Fonte: Gregory (1996).

A degradação da vitamina C ocorre tanto em condições aeróbias quanto anaeróbias. O primeiro caso é caracterizado pela oxidação do AA, de modo reversível, em ácido dehidroascórbico (*DHA*), que também apresenta atividade biológica. Conforme visualizado na Figura 4.2, posteriormente o *DHA* pode ser convertido irreversivelmente em ácido 2, 3 – dicetogulônico (*DCG*), perdendo sua atividade biológica. Como o *DHA* pode ser facilmente convertido em AA no corpo humano, a determinação tanto AA como do *DHA* são importantes para se conhecer a atividade total de vitamina C (Gregory, 1996; Lee e Kader, 2000;

Furusawa, 2001). O DHA presente em alimentos é de difícil quantificação em função da instabilidade do composto, sendo normalmente realizada após a sua conversão em AA na presença de agentes redutores (Fontannaz, Kilinc e Heudi, 2006). Após a hidrólise em DCG, ocorrem oxidação, desidratação e polimerização adicionais para a formação de diversos produtos nutricionalmente inativos (Gregory, 1996; Lee e Kader, 2000).

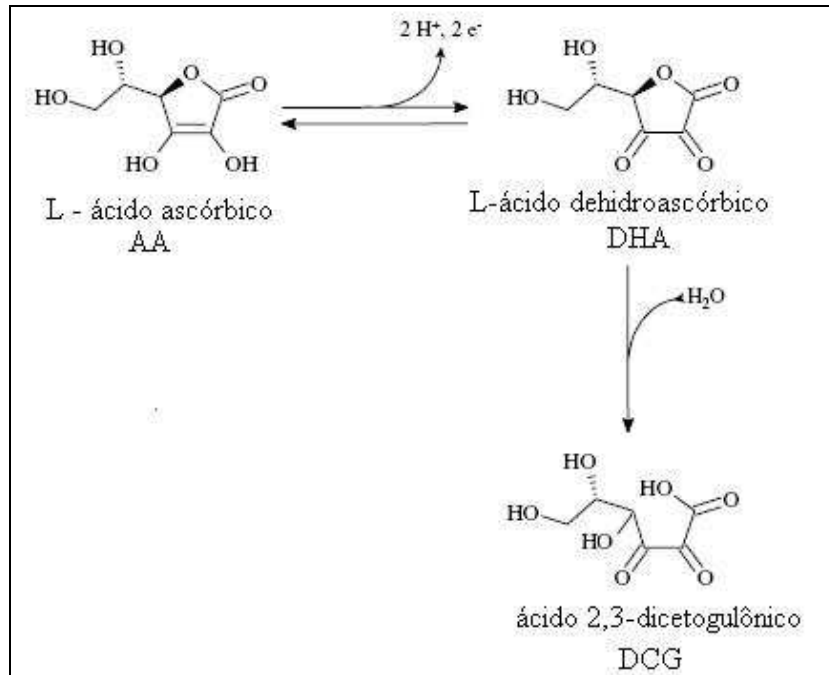


Figura 4.2 – Reação de oxidação do L-ácido ascórbico. Adaptado de Hernández *et al.* (2006a).

A vitamina C exerce muitas atividades biológicas no corpo humano, participando de processos biológicos tão diversos como na formação do colágeno, absorção de ferro inorgânico, redução dos níveis plasmáticos de colesterol, inibição da formação de nitrosoamina, aumento do sistema imunológico, além de reagir com o oxigênio singlete e outros radicais livres. Essa vitamina é necessária para a prevenção de escorbuto e manutenção do colágeno dos tecidos, como na pele, cartilagem, gengivas e vasos sanguíneos (Furusawa, 2001). Além disso, a vitamina C, como um antioxidante, supostamente reduz o risco de arteriosclerose, doenças cardiovasculares e algumas formas de câncer (Harris, 1996 apud Lee e Kader, 2000; Serpen e Gökmen, 2007).

No processamento e armazenamento, a vitamina C é mais sensível à destruição quando o produto é submetido a condições adversas. As perdas aumentam com o armazenamento prolongado, altas temperaturas, baixa umidade relativa, danos físicos e danos pelo frio (Lee e Kader, 2000). Muitos estudos relacionados com o aquecimento e a pasteurização de sucos e polpas de frutas têm relatado que as vitaminas são instáveis ao calor, ocorrendo degradação destes nutrientes quando elevadas temperaturas de processamento são utilizadas. Nestes estudos, grandes diferenças nos parâmetros cinéticos e na energia de ativação têm sido observadas (Vikram, Ramesh e Prapulla, 2005). Essa variação pode ser atribuída ao fato de que a destruição de nutrientes é uma função complexa de muitas variáveis, como temperatura, pH, oxigênio, sal, açúcar, presença de enzimas, aminoácidos e metais (Eison-Perchonok e Downest, 1982; Fennema, 1996).

A sensibilidade do ácido ascórbico em diferentes condições de processo e seus diversos benefícios nutricionais tornou-o um bom indicador de qualidade, sendo, portanto, importante a determinação de seu comportamento sob diversas condições (Serpen e Gökmen, 2007). Ao estabelecer a ordem da cinética de degradação adequada para a reação, obtém-se uma ferramenta quantitativa para a estimativa da vida útil do produto (Giannakourou e Taoukis, 2003). O efeito da temperatura pode ser descrito pela equação de Arrhenius, com a energia de ativação dependendo de outras propriedades químicas e físicas do meio reacional. A reação de degradação pode seguir várias pseudo-ordens, dependendo das condições do meio (Assiry, Sastry e Samaranyake, 2003).

Vários métodos analíticos têm sido desenvolvidos para a estimativa dos níveis de vitamina C em alimentos, como os métodos titulométricos (Kabasakalis, Siopidou e Moshatou, 2000; Assis, Lima e Oliveira, 2001; Lima, Elizondo e Bohuon, 2010), espectofotométricos (Arya, Mahajan e Jain, 1998) e amperométricos (Arya, Mahajan e Jain, 2000). Métodos enzimáticos, utilizando kits comerciais, também são utilizados. No entanto, vários problemas estão associados com a determinação dos níveis de vitamina C por estes métodos, como, por exemplo, a baixa recuperação do ácido ascórbico e o fato de a redução do DHA em AA não poder ser mensurada (Romeu-Nadal *et al.*, 2006).

Métodos alternativos, tais como as técnicas de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), foram implementados para quantificar individualmente ácido ascórbico e ácido dehidroascórbico (Furusawa, 2001; Fontannaz, Kilinc e Heudi, 2006; Hernández, Lobo e González, 2006a; Romeu-Nadal *et al.*, 2006; Odriozola-Serrano, Hernández-Jover e Martín-Belloso, 2007). A cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando um detector de UV, é atualmente a técnica mais utilizada para a análise de ácido ascórbico em alimentos (Vieira, Teixeira e Silva, 2000; Romeu-Nadal *et al.*, 2008; De Quirós, Fernández-Arias e López-Hernández, 2009).

4.1.2 Degradação da vitamina C durante o aquecimento ôhmico

Em relação aos problemas que as técnicas tradicionais de produção de polpas acarretam aos produtos, a preservação dos constituintes nutricionais representa um dos maiores desafios. A industrialização envolve, geralmente, etapas de tratamento térmico que podem reduzir a qualidade organoléptica e nutricional do produto. Ao longo dos anos, pesquisadores têm otimizado perfis de tempo/temperatura para minimizar a exposição do alimento ao calor. Além disso, novas tecnologias de processo podem potencialmente reduzir ou mesmo eliminar a exposição ao calor (Vikram, Ramesh e Prapulla, 2005). A aplicação do aquecimento ôhmico para pasteurização da polpa é uma alternativa a ser empregada, pois este processo resulta em um rápido aquecimento com menor dano térmico às substâncias termolábeis, tais como as vitaminas e os pigmentos.

Uma série de estudos tem abordado aspectos da engenharia básica e de transferência de calor de processos ôhmicos. Contudo, os aspectos eletroquímicos de tais processos são restritos a alguns estudos (Amatore, Berthou e Hébert, 1998). A influência da temperatura na cinética de degradação da vitamina C tem sido extensivamente estudada em muitos processos de aquecimento convencional de alimentos, porém poucos estudos avaliando a influência do método de processamento, em especial do aquecimento eletromagnético, foram realizados.

Vikram *et al.* (2005) analisaram a retenção e a cinética de degradação do ácido ascórbico durante o aquecimento eletromagnético, em processos como infravermelho, aquecimento ôhmico e micro-ondas, em comparação com o aquecimento convencional. A

destruição da vitamina C foi influenciada pelo método de aquecimento e pela temperatura de processamento. Entre os quatro métodos estudados, o aquecimento ôhmico apresentou o melhor resultado com maior retenção de vitaminas em todas as temperaturas. A degradação de vitamina C seguiu uma cinética de primeira ordem para todos os métodos de aquecimento estudados. A energia de ativação foi maior para o aquecimento por micro-ondas, seguido pelo aquecimento ôhmico, aquecimento convencional e infravermelho. O aquecimento ôhmico apresentou uma maior energia de ativação devido às propriedades dielétricas elevadas do suco e à geração de calor instantâneo pela passagem de corrente elétrica.

De acordo com Assiry *et al.* (2003), a degradação do ácido ascórbico durante o aquecimento ôhmico pode ocorrer devido aos seguintes fenômenos:

- oxidação química (catalisada ou não catalisada);
- degradação química anaeróbia;
- degradação eletroquímica devido à ocorrência de reações nos eletrodos.

Os dois primeiros tipos de degradação são comumente encontrados no processamento de alimentos, mas, na presença de oxigênio, o mecanismo de degradação oxidativo é o dominante (Fennema, 1996). A presença de íons metálicos catalisa a reação oxidativa em especial íons Fe^{3+} e Cu^{2+} , podendo acelerar a reação por várias ordens de magnitude. As taxas de degradação são influenciadas pela solubilidade do oxigênio na temperatura da reação (Assiry, Sastry e Samaranayake, 2003).

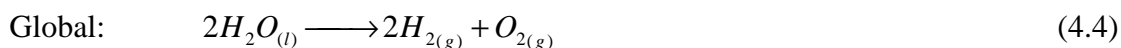
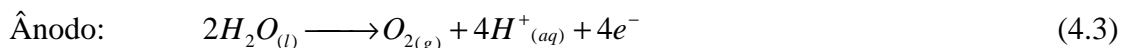
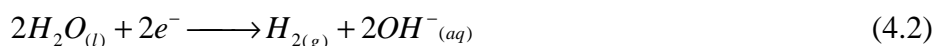
Sob condições de aquecimento resistivo, o mecanismo de degradação eletroquímica torna-se importante (Assiry, Sastry e Samaranayake, 2003). De acordo com Bansal e Chen (2006), a corrosão de superfícies se agrava na presença de uma fonte de alimentação externa, como é o caso do aquecimento ôhmico. A energia elétrica fornecida em um sistema de aquecimento ôhmico pode causar reações eletroquímicas não desejáveis na interface entre o eletrodo e o líquido. Qualquer taxa de reação diferente entre o aquecimento convencional e o aquecimento ôhmico será provavelmente devido a esse mecanismo de degradação. Na ausência de transporte convectivo, tais reações podem ser localizadas nas proximidades dos eletrodos; no entanto, em sistemas que possuem agitação, os produtos de eletrólise podem ser

dispersos por todo o meio (Assiry, Sastry e Samaranyake, 2003). De acordo com Bansal e Chen (2006), essas reações que causam corrosão podem ter uma série de efeitos:

- alterações das características de transferência de calor na superfície, que levam a mudanças nas condições térmicas e hidráulicas locais;
- alteração local significativa de valores de pH; dependendo do tipo de fluido a ser tratado e das condições operacionais, essa alteração pode afetar a cinética da reação;
- *fouling* causado pelos produtos resultantes da corrosão.

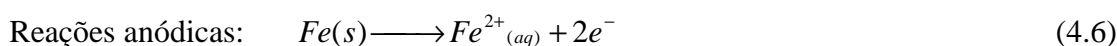
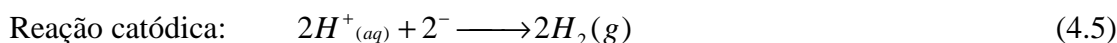
De acordo com Assiry *et al.* (2003), dentre as reações que ocorrem nos eletrodos, podem-se citar as descritas a seguir.

- Eletrólise da água, produzindo hidrogênio no cátodo e oxigênio no ânodo:



No caso do AO, a tensão utilizada é alternada, assim ambos os produtos podem ser liberados em cada eletrodo. O oxigênio molecular gerado por eletrólise da água pode ocasionar oxidação adicional de ácido ascórbico.

- Corrosão nos eletrodos, tanto por oxidação direta do metal, (conforme demonstrado abaixo) ou pela geração eletroquímica de produtos químicos corrosivos. Em particular, para os eletrodos de aço inoxidável, as seguintes reações podem ocorrer:





Os íons metálicos produzidos pela corrosão dos eletrodos podem migrar para o meio e então ser oxidados, sofrendo outras reações secundárias. Em particular, íons Fe^{2+} e Fe^{3+} presentes na solução servem para catalisar a oxidação do ácido ascórbico. O efeito líquido das reações acima é complexo e depende das interações específicas que são favorecidas nas condições do experimento.

De acordo com Ibrahim (1999), o dano causado por uma fonte de alimentação com corrente alternada (CA) é significativamente menor do que aquele com corrente contínua (DC). Alterar a frequência da fonte de alimentação pode ser outro método para controlar o processo de corrosão. Além disso, o desempenho da superfície do eletrodo varia de acordo com o material de construção a ser utilizado, como aço inoxidável, alumínio, titânio, platina, grafite e assim por diante. Aço inoxidável, um material amplamente utilizado na indústria de laticínios, mostra uma resistência significativa contra a corrosão, mas o desempenho geral é inferior ao titânio (Samaranayake e Sastry, 2005).

4.2 Artigo - Study of vitamin c degradation in acerola pulp during ohmic and conventional heat treatment

Authors: Giovana Domeneghini Mercali, Débora Pez Jaeschke, Isabel Cristina Tessaro, Ligia Damasceno Ferreira Marczak

Institution: Chemical Engineering Department, Federal University of Rio Grande do Sul, Rua Engenheiro Luiz Englert s/n - Porto Alegre, RS 90040-040 – Brazil.

Esta parte do estudo, que aborda degradação de vitamina C em polpa de acerola durante o tratamento térmico utilizando aquecimento ôhmico e convencional, será apresentada em inglês na forma de artigo, pois esses resultados já se encontram publicados na *LWT - Food Science and Technology* (v.47, p.91-95, 2012).

O presente trabalho foi desenvolvido no LATEPA, situado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, na cidade de Porto Alegre, Estado do Rio Grande do Sul, Brasil.

Abstract

Vitamin C degradation in acerola pulp during thermal treatment by ohmic and conventional heating was evaluated. The ohmic heating technology was studied using a Central Composite Rotatable Design, and two variables were evaluated: the solids content of the pulp (2 – 8 g/100g) and the heating voltage (120 – 200 V). The results indicate that ascorbic acid degradation was significantly influenced by both of the aforementioned variables. The total vitamin C degradation was influenced by the linear and the quadratic effects of the voltage. A comparative evaluation of the conventional and the ohmic heating processes showed that ohmic heating, when performed with low voltage gradients, promoted degradation of both the ascorbic acid and the total vitamin C in a manner similar to conventional heating. However, high voltage gradients induced greater ascorbic acid degradation because of electrochemical reactions. These reactions increased when high electric fields were applied, producing compounds that catalyzed the degradation pathways of ascorbic acid in the presence of oxygen.

Keywords: ohmic heating, ascorbic acid degradation, acerola pulp, heat treatment.

4.2.1 Introduction

Acerola (*Malpighia emarginata* D.C.), also known as Barbados Cherry, is a tropical fruit of great economic and nutritional value because of its high content of vitamin C, which is associated with the presence of carotenoids, anthocyanins, iron and calcium. Acerola's consumption *in natura* is limited because it is a small fruit with relatively large seeds and is very perishable. The fruit, however, has a good pulp yield, facilitating the development of several industrial products. Acerola has been processed in the form of juices, jams, ice creams, syrups, liqueurs and fruit syrups, among other products (Soares Filho and Oliveira, 2003). In this context, processed products, such as frozen pulp and concentrated pulp, have

economic importance; pulp production is a profitable activity that allows the freshly harvested perishable fruit to be stored and reprocessed off-season.

The preservation of nutritional constituents during processing represents a major challenge for the traditional techniques of pulp production. Processing generally involves heat treatment that can reduce the nutritional and organoleptic quality of the product. Over the years, new processing technologies have emerged to reduce or to eliminate the exposure of the fruit to heat. Ohmic heating is one alternative pulp pasteurization process. This technology can provide rapid and uniform heating, resulting in less thermal damage to labile substances such as vitamins and pigments (Castro *et al.*, 2004; Sarang, Sastry and Knipe, 2008).

Ohmic heating is defined as a process where electric currents pass through foods to heat them by internally generated energy, without involving any heating medium or heat transfer surface (Castro *et al.*, 2003b). This heating technology is particularly interesting for viscous products and foods containing particulates because it simultaneously generates heat in both phases and does not need to transfer heat either through a solid-liquid interface or within a solid (De Alwis and Fryer, 1990; Sastry and Palaniappan, 1992a; Imai *et al.*, 1995a). The potential applications of this technique in the food industry are very wide and include blanching, evaporation, dehydration, fermentation and pasteurization (Fda, 2000b; Sarang, Sastry and Knipe, 2008).

L-ascorbic acid (AA) is one of the most important natural antioxidants supplied by fruits and vegetables; it is the main biologically active form of vitamin C. This vitamin, present in high levels in the acerola pulp, is used as a quality index because it is very sensitive to degradation during processing and storage (Lee and Kader, 2000). The degradation of vitamin C occurs under both aerobic and anaerobic conditions. The first case is characterized by the reversible oxidation of AA to L-dehydroascorbic acid (*DHA*), which also exhibits biological activity. Further irreversible oxidation of *DHA* generates diketogulonic acid (*DCG*), which has no biological function. The degradation of vitamin C under anaerobic condition is not yet elucidated due to its complexity (Fennema, 1996). Vitamin C is most sensitive to destruction when the product is subjected to adverse handling and storage

conditions. Losses are increased by extended storage, high temperatures, low relative humidity, physical damage, and chilling injury (Lee and Kader, 2000).

The objective of this study is to evaluate the degradation of vitamin C in acerola pulp after thermal processing by both ohmic and conventional heating. The ohmic heating technology was studied using a Central Composite Rotatable Design in which the variables evaluated were the total solids content of the pulp (2 – 8 g/100g) and the heating voltage (120 – 200 V; electric field strength 21 – 36 V·cm⁻¹).

4.2.2 Materials and methods

Acerola Pulp

Acerola pulp, supplied by *Mais Fruta* Company, was received frozen in packs of 100 g and was stored at -18 °C for later analyses. The samples were diluted by adding deionized water to adjust the total solids content to five different amounts (ranging from 2.0 to 8.0 g/100g) and then homogenized using a magnetic stirrer (*Instrulab*, Model ARE, Brazil).

Ohmic heating process

Experimental setup

The experimental setup comprises a power supply, a variable transformer (*Sociedade Técnica Paulista LTDA*, model Varivolt, Brazil), a stabilizer (*Forceline*, model EV 1000 T/2-2, Brazil), a data acquisition system, a computer and an ohmic cell. The experimental apparatus is schematically shown in Figure 4.3. The voltage across and the current through the ohmically heated sample were measured using voltage and current transducers. The temperature was monitored by two temperature sensors (*Novus*, model pt-100, Brazil). These variables were recorded at constant time intervals by a data logger (*Novus*, model Field logger, Brazil) linked to a computer. The ohmic cell was made of a 400 mL Pyrex glass vessel and was equipped with a water jacket. The lid of the vessel contained four ports for temperature sensors and two ports for the electrodes. The electrodes were made of platinum with cross-sectional areas of 7.0 cm². The cell was placed on a magnetic stirrer (*Instrulab*,

Model ARE, Brazil) to promote agitation of the product during heating. A temperature-controlled water bath (*Lauda*, RM 12, Brazil) was connected to the ohmic cell to cool the sample after heating.

The samples were heated to 85 °C for 3 minutes. These conditions were chosen considering studies carried out by Kumar, Mohan and Murugan (2008) that showed that polyphenoloxidase enzyme from acerola loses stability at temperatures above 75 °C. The aforementioned authors found that a heat treatment at 85 °C for 3 minutes reduces the enzyme activity to values close to 10%.

The samples were heated at voltages determined by a factorial design. When the sample reached the desired temperature, the voltage was reduced of approximately 50% to maintain the temperature constant during 3 minutes. After this time, the water bath was turned on and cool water passed through the water jacket of the cell.

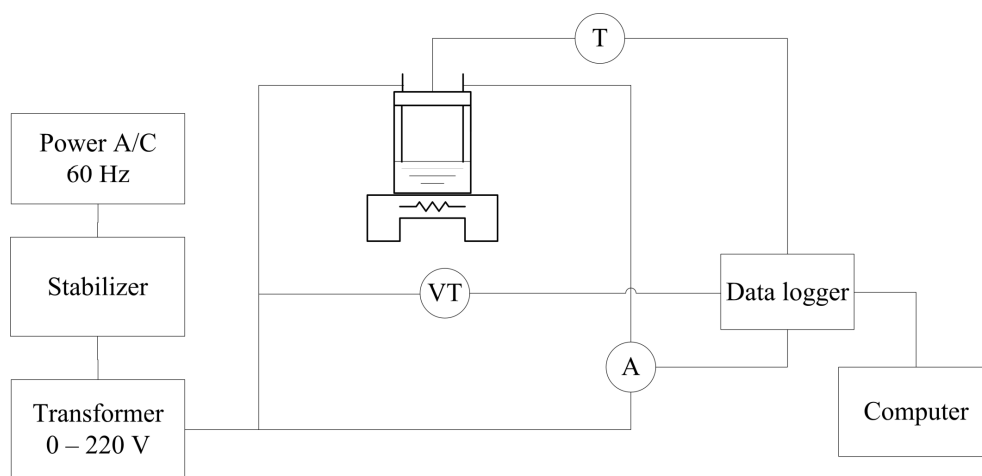


Figure 4.3 – Schematic diagram of the ohmic heating setup.

Experimental Design and Data Analysis

A central composite rotatable design was used to design the tests for the ohmic heating process, considering two variables: the solids content of the pulp (2 – 8 g/100g) and the heating voltage (120 – 200 V). The statistical design consisted of a 2^2 factorial with four axial points and four center points, giving a total of twelve treatments. The experimental design is shown in Table 4.1, where X_1 and X_2 are the real values of the heating voltage and the solids

content of the pulp, respectively. The dependent variables were the ascorbic acid degradation (D_{AA}) and total vitamin C degradation (D_{VTC}).

The solids content was chosen as independent variable because it affects the electrical conductivity of the product. The rate of ohmic heating is directly proportional to the square of the electric field strength and the electrical conductivity. Changing the rate of the ohmic heating results in different times of heating and this may influence on vitamin C degradation.

The statistical analyses were carried out using Statistica® 5.0 (Statsoft Inc., Tulsa, OK, USA).

Table 4.1 – Experimental design for ohmic heating experiments.

Levels	VT^a (V)	SC^b (g/100g)
	X_1	X_2
-1.41	120	2.00
-1	132	2.88
0	160	5.00
1	188	7.12
1.41	200	8.00

^a heating voltage ^b solids content

Conventional heating processing

The conventional heating processing was carried out in a 200 mL Pyrex glass vessel equipped with a water jacket. Two thermostatic water baths (*Lauda*, model T Alemanha; *Lauda*, RM 12, Brazil) were used to heat and cool the samples. Hot water (86 °C) circulated in the jacket of the vessel to heat the sample, and refrigerated water (4 °C) was used to cool it rapidly at the end of the heat treatment. The vessel was kept on a magnetic stirrer (*Instrulab*, Model ARE, Brazil) to promote agitation of the acerola pulp during heating. Samples with 2.00, 2.88, 5.00, 7.12 and 8.00 g/100g of solids content were heated to 85 °C and kept at this temperature for 3 minutes.

During the experiments, the temperature was monitored using type T thermocouples and a data acquisition system (*Novus*, model Field logger, Brazil), which was linked to a computer.

Determination of total vitamin C and ascorbic acid contents

The vitamin C content of the samples before and after the heating process was determined using a high performance liquid chromatograph (Perkin Elmer Corp., Series 200, Norwalk, CT, USA). The column used was a reverse C₁₈ (Brownlee Validated, RP-18, Spheri-5, PerkinElmer, Waltham, Massachusetts, USA). Isocratic chromatographic separation was carried out using a mobile phase of Milli-Q water with acetic acid (0.1 mL/100 mL) and methanol in a relative proportion of 95:5 (mL:mL). The eluent flow-rate was 0.7 mL/min, and the column temperature was 30 °C. Ascorbic acid was identified by comparing the retention time of the sample peak with that of the ascorbic acid standard at 254 nm. Quantification was carried out using external standardization.

The term vitamin C refers to AA and DHA because both have vitamin activity. The quantification of AA before and after the reduction of DHA to AA using DL-dithiothreitol allows an indirect estimation of DHA levels. To measure the total concentration of vitamin C, 1.5 g of sample and 4 mL of 0.045 g·mL⁻¹ DL-dithiothreitol were added into a 15 mL centrifuge tube. The tube was shaken for 30 s and then placed in a dark room for 20 min. Later, 1.5 mL of 0.0056 g·mL⁻¹ metaphosphoric acid solution was added to the contents of the 15 mL centrifuge tube. The tube was shaken for another 30 s and subsequently centrifuged (*Cientec*, model 500R, Brazil) for 10 minutes at 5 °C (3000 x g). Afterward, the solution was filtered through a PTFE membrane of 0.45 µm, and 40 µL was injected into the HPLC system.

To quantify ascorbic acid content, 5 g of sample and 5 mL of 0.045 g·mL⁻¹ metaphosphoric acid solution were placed into a 15 mL centrifuge tube. The tube was shaken for 30 s and centrifuged (*Cientec*, model 500R, Brazil) for 10 minutes at 5 °C (3000 x g). Finally, the solution was filtered using a PTFE membrane of 0.45 µm, and 40 µL was injected into the HPLC system. All the HPLC analyses were done, at least, in triplicate.

The reliability of the method was evaluated in terms of sensitivity, precision and recovery. The detection and quantification limits were 0.88 and 2.92 mg mL⁻¹, respectively. The precision of the method ranged from 0.2 to 1.3%, and the rate of recovery was above 95%.

4.2.3 Results and discussion

Ohmic heating process

Ascorbic acid degradation

The initial ascorbic acid content (C_{AAi}), the final ascorbic acid content (C_{AAf}) and the degradation percentage (D_{AA}) of each experiment are listed in Table 4.2. The results show that experiments 2 and 4, conducted with higher voltages (equivalent to an electric field strength of $34 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$), presented higher D_{AA} , approximately 10%. Moreover, treatment 7, conducted with the lowest voltage (electric field strength of $21 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$), showed the lowest D_{AA} of approximately 3%. As observed in Table 4.2, independent of the solids content of the pulp, lower values of D_{AA} were obtained using lower voltages.

Table 4.2 – Initial and final ascorbic acid content and the degradation percentage obtained after the ohmic heating process.

Treat.	VT (V)	SC (g/100g)	C_{AAi} (mg/100g, b.s.)	C_{AAf} (mg/100g, b.s.)	D_{AA} (%)
1	132	2.88	8.93 ± 0.02	8.61 ± 0.06	3.66
2	188	2.88	8.69 ± 0.03	7.79 ± 0.04	10.35
3	132	7.12	8.93 ± 0.02	8.60 ± 0.02	3.71
4	188	7.12	8.69 ± 0.03	7.77 ± 0.03	10.63
5	160	2.00	8.79 ± 0.03	8.17 ± 0.06	7.06
6	160	8.00	8.71 ± 0.03	8.15 ± 0.03	6.41
7	120	5.00	8.80 ± 0.03	8.53 ± 0.03	3.08
8	200	5.00	8.79 ± 0.03	7.97 ± 0.02	9.33
9	160	5.00	8.93 ± 0.02	8.31 ± 0.03	6.97
10	160	5.00	8.80 ± 0.03	8.18 ± 0.02	6.89
11	160	5.00	8.80 ± 0.03	8.19 ± 0.03	6.98
12	160	5.00	8.79 ± 0.03	8.19 ± 0.03	6.91

Vikram, Ramesh and Prapulla (2005) studied the kinetics of ascorbic acid degradation during ohmic heating of orange juice by applying an electric field strength of $42 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$; after 3 minutes of heating at $90 \text{ }^\circ\text{C}$, D_{AA} was approximately 35%. Assiry, Sastry and Samaranayake

(2003) evaluated the ascorbic acid degradation in a buffer solution of pH 3.5 using a bath ohmic heater with uncoated stainless steel electrodes; after 10 minutes of heating at 80 °C, D_{AA} was approximately 13%. Lima, Heskitt, Burianek, Nokes and Sastry (1999) used ohmic heating to heat orange juice for 30 minutes at 90 °C with an electric field of 18.2 V·cm⁻¹, and D_{AA} was approximately 21%. Clearly, the literature values for ascorbic acid degradation in food products are quite varied. This behavior may be due to vitamin C degradation mechanisms that differ depending on the nature of the food system or reaction medium. Degradation can occur through aerobic and/or anaerobic pathways, depending on a number of factors such as pH, acidity, metal ions, light, humidity, water activity, temperature, presence of amino acids, carbohydrates, lipids and enzymes, among others (Gregory, 1996).

A statistical analysis was conducted to evaluate the influence of the voltage (VT) and the solids content (SC) on the D_{AA} . Table 4.3 presents the analysis of the perturbations caused by the factors on D_{AA} . This table also presented the same analysis for D_{VTC} , which will be discussed later. Linear and quadratic effects of VT significantly influenced D_{AA} at a 95% confidence level. VT exerted a positive effect on D_{AA} , indicating that D_{AA} increased when VT changed from the minimum to the maximum value. The linear effect of SC also significantly influenced D_{AA} but it is worth mentioning that its p coefficient was 0.019, a value very close to the stipulated confidence limit. It is also possible to observe that the influence of voltage was stronger than the influence of solids content on D_{AA} .

Lima *et al.* (1999) verified that the presence of an electric field had no significant effect on the ascorbic acid degradation in orange juice. Although there was electrolysis and metal corrosion when stainless steel electrodes were used, these phenomena did not affect the final concentration of ascorbic acid. However, Assiry *et al.* (2003) found that during ohmic heating of a buffer solution of pH 3.5, the power, the temperature and the NaCl content affected the degradation rate of ascorbic acid. According to these authors, electrode reactions and electrolysis products may influence both, the reaction mechanism and the kinetics parameters.

In the present work, despite using platinum electrodes, electrolysis and electrochemical reactions were observed at a low intensity. Gas production appeared to occur

above 40 °C. The presence of stainless steel temperature sensors may have contributed to the occurrence of these reactions. Qihua, Jindal and Van Winden (1993b) also observed bubble formation during the heating process probably because of some electrochemical reactions, especially when the orange juice temperature reached 50 °C. According to Gregory (1996), the presence of iron may adversely affect the ascorbic acid retention, catalyzing the degradation pathways involving oxygen. Moreover, studies indicate that gas producing reactions accelerate with increasing electric field strengths (Palaniappan and Sastry, 1991a; Qihua, Jindal and Van Winden, 1993b); this may explain the results obtained in the present study. A greater degradation of ascorbic acid in acerola pulp is observed using high voltages because electrolysis and metal corrosion increase when high electric fields are applied, producing compounds that catalyze the degradation pathways of ascorbic acid in the presence of oxygen.

Table 4.3 – Analysis of the perturbation of the response variables (D_{AA} and D_{VTC}) caused by the factors during the ohmic heating process.

Factors	Effect	Standard error	<i>t</i> (3)	<i>p</i> coefficient
D_{AA}				
Mean	6.935	0.022	308.79	0.0000
VT^a	5.621	0.032	176.70	0.0000
VT^{2a}	-0.419	0.036	-11.74	0.0013
SC^a	-0.147	0.032	-4.63	0.0190
SC^2	0.109	0.036	3.07	0.0546
$VT \times SC$	0.111	0.045	2.48	0.0895
D_{VTC}				
Mean	2.419	0.101	23.98	0.0002
VT^a	2.278	0.143	15.95	0.0005
VT^{2a}	1.466	0.160	9.16	0.0028
SC	-0.159	0.143	-1.11	0.3464
SC^2	0.352	0.160	2.20	0.1152
$VT \times SC$	0.194	0.202	0.96	0.4079

^a Significant at 95 % of confidence level ($p < 0.05$).

Total vitamin C degradation

The initial vitamin C content (C_{VTCi}), the final vitamin C content (C_{VTCf}) and the degradation percentage of each experiment are listed in Table 4.4. It can be observed from this table that the experiments conducted with higher voltages showed higher vitamin C degradation (D_{VTC}). The maximum value of D_{VTC} was 5% at a voltage of 200 V. For voltages lower than 160 V, the maximum degradation was 2.7%. Furthermore, the total vitamin C degradation was lower than the ascorbic acid degradation for all experiments.

Table 4.4 – Initial and final vitamin C content and the degradation percentage obtained after the ohmic heating process.

Exp.	VT (V)	SC (g/100g)	C_{VTCi} (mg/100g, b.s.)	C_{VTCf} (mg/100g, b.s.)	D_{VTC} (%)
1	132	2.88	9.09 ± 0.04	8.84 ± 0.07	2.71
2	188	2.88	8.85 ± 0.04	8.42 ± 0.06	4.90
3	132	7.12	9.09 ± 0.04	8.88 ± 0.04	2.25
4	188	7.12	8.85 ± 0.04	8.42 ± 0.05	4.82
5	160	2.00	8.88 ± 0.03	8.66 ± 0.07	2.46
6	160	8.00	8.86 ± 0.03	8.65 ± 0.03	2.39
7	120	5.00	8.96 ± 0.03	8.78 ± 0.05	2.00
8	200	5.00	8.88 ± 0.03	8.43 ± 0.05	5.06
9	160	5.00	9.09 ± 0.04	8.85 ± 0.04	2.63
10	160	5.00	8.96 ± 0.03	8.69 ± 0.05	2.15
11	160	5.00	8.96 ± 0.03	8.74 ± 0.06	2.47
12	160	5.00	8.88 ± 0.03	8.74 ± 0.08	2.44

Table 4.5 presents the AA/DHA ratios for unpasteurized and pasteurized samples. As can be seen, after pasteurization, the AA/DHA ratio changed; experiments conducted with lower voltages achieved AA/DHA ratios closer to those of the non-pasteurized samples than those conducted with higher voltages. The first oxidation reaction (conversion of AA to DHA) probably happened faster than the subsequent reaction, which converts DHA into DCG, a compound that has no biological activity. This result indicates that, during heat treatment, more AA was oxidized to DHA than DHA was oxidized to DCG. As the compound DHA does

exhibit biological activity, the total vitamin C degradation was lower than the ascorbic acid degradation. However, it is noteworthy that only AA has antioxidant activity and DHA is a pro-oxidant compound that can be easily converted into AA in the human body (Gregory, 1996).

The statistical analysis for D_{VTC} , presented in Table 4.3, shows that only the linear and the quadratic effects of VT were significant for D_{VTC} at a 95% confidence level. VT positively influenced D_{VTC} , indicating that an increase of VT caused an increase in D_{VTC} . It is also possible to observe that higher VT promotes higher D_{VTC} , independent of the solids content of the pulp.

Table 4.5 – AA/DHA ratio before and after the heat treatment by the ohmic heating process.

Experimental Design			$R_{AA/DHA}$ (%) initial		$R_{AA/DHA}$ (%) final	
Exp.	VT (V)	SC (g/100g)	AA	DHA	AA	DHA
1	132	2.88	98.30	1.70	97.34	2.66
2	188	2.88	98.20	1.80	92.57	7.43
3	132	7.12	98.30	1.70	96.83	3.17
4	188	7.12	98.20	1.80	92.22	7.78
5	160	2.00	98.98	1.02	94.31	5.69
6	160	8.00	98.34	1.66	94.29	5.71
7	120	5.00	98.18	1.82	97.09	2.91
8	200	5.00	98.98	1.02	94.52	5.48
9	160	5.00	98.30	1.70	93.92	6.08
10	160	5.00	98.18	1.82	94.18	5.82
11	160	5.00	98.18	1.82	93.64	6.36
12	160	5.00	98.98	1.02	93.67	6.33

Pasteurization by conventional process

Pulps with solids content ranging between 2 and 8 g/100g were pasteurized using a conventional heating process. The ascorbic acid and the vitamin C contents of pasteurized (P) and non-pasteurized (NP) acerola pulp samples are presented in Table 4.6. The NP pulp

showed a total vitamin C content of 9.39 mg per 100 g of dry product and ascorbic acid content of 9.28 mg per 100 g of dry product. As can be seen, conventional pasteurization slightly decreased ascorbic acid and vitamin C levels of the samples, with degradation values ranging from 2.87 to 3.70%. The most diluted sample showed the highest degradation: 3.6% for ascorbic acid and 3.70% for vitamin C. Table 4.6 also shows the percentage of AA and DHA relative to the total content of vitamin C. Both, NP and P samples, showed similar percentages of AA and DHA.

Table 4.6 – Initial and final ascorbic acid and vitamin C content and the degradation percentage obtained for experiments conducted by conventional heating.

SC (g/100g)	C (mg/100g, b.s)		$R_{AA/DHA}$ (%)		Degradation (%)	
	AA	VTC	AA	DHA	AA	VTC
NP ^a	9.28 ± 0.03	9.39 ± 0.03	98.92	1.08	-	-
2.00	8.95 ± 0.04	9.04 ± 0.08	99.01	0.99	3.60	3.70
2.88	8.97 ± 0.03	9.07 ± 0.05	98.95	1.05	3.34	3.37
5.00	9.01 ± 0.02	9.12 ± 0.03	98.81	1.19	2.97	2.87
7.12	8.98 ± 0.03	9.09 ± 0.02	98.78	1.22	3.24	3.10
8.00	9.00 ± 0.03	9.11 ± 0.03	98.80	1.20	3.07	2.96

^a NP – non-pasteurized

Ohmic heating versus conventional heating

It can be seen from data presented in Table 4.2 and Table 4.6 that the ohmic heating experiments carried out at low voltages (<140 V) exhibited AA degradation similar to the conventional heating (0 V). Castro *et al.* (2004) determined the ascorbic acid degradation kinetics in strawberry pulp under ohmic and conventional heating. The ascorbic acid degradation kinetics for temperatures ranging from 60 to 97 °C was not affected by low values of electric field (< 20 V·cm⁻¹). Studies performed by Lima *et al.* (1999) also demonstrated that the nature of the heating, either ohmic or conventional, did not significantly affect the degradation of AA in orange juice. In contrast, in the present study, high voltages promoted greater AA degradation during the ohmic heating when compared to the conventional heating. A similar analysis can be done for the total vitamin C degradation. As observed in Table 4.4 and Table 4.6, the VTC degradation of experiments with low voltage

gradients was smaller than the degradation of the experiments with conventional heating. Furthermore, high voltage gradients caused higher total vitamin C degradation. This behavior can be explained by the increase of electrochemical reactions during high voltage gradient operations which release ions into the liquid that catalyze the oxidation of ascorbic acid. Qihua *et al.* (1993b) observed that during ohmic heating of orange juice, bubbles were produced quickly in high voltage gradient operations as a consequence of electrochemical reactions.

Assiry *et al.* (2003) compared the ascorbic acid degradation kinetics in a buffer solution of pH 3.5 using conventional and ohmic heating. The kinetics of degradation can be described adequately by a first order model for both conventional and ohmic treatments, but unlike conventional heating, the temperature dependence of degradation for some ohmic treatments cannot be represented by the Arrhenius relation. Electrode reactions, electrolysis of the solution, as well as reactions between electrode materials and the electrolysis products may all influence the reaction mechanism and the kinetic parameters. These researchers observed a brown color to the buffer solution, indicating the presence of ferric chloride. Insoluble brown deposits were also observed on the electrode surfaces, indicating the possible formation of iron (III) oxide or ferric chloride.

The results obtained in present study confirm the importance of using either inert coatings on electrodes and sensors or high frequency electric currents to control electrochemical reactions. Further studies of the ohmic heating process should be conducted to achieve a better understanding of the mechanisms involved in the ascorbic acid degradation in the presence of oxygen and metallic ions. In addition, other parameters should be evaluated to compare both heating technologies. For example, studies of the inhibition of enzymatic activity, the destruction of microorganisms and the degradation of other important compounds (such as anthocyanins and phenolic compounds) can be performed to evaluate the potential of the ohmic heating process as an alternative in the heat treatment of foods.

4.2.4 Conclusion

This work presents a study regarding total vitamin C and ascorbic acid degradation in acerola pulp during thermal treatment by ohmic and conventional heating. For the ohmic heating technology, the ascorbic acid degradation ranged from 3.08 to 10.63%. The applied voltage and the solids content of the pulp significantly influenced the degradation of the compounds. The voltage gradient had a positive effect, i.e., an increase in the voltage gradient lead to an increase in the AA degradation. The total vitamin C degradation ranged from 2.0 to 5.1%. The vitamin C degradation was influenced only by the linear and the quadratic effects of the voltage.

Ohmic heating, when performed with low voltage gradients, exhibited vitamin C and ascorbic acid degradation similar to conventional heating. However, high voltage gradients increased the degradation of both vitamin C and ascorbic acid. This behavior may be explained by the increase of electrochemical reactions when using high voltage gradients, which can adversely affect the ascorbic acid and catalyze the degradation pathways in the presence of oxygen.

4.3 Artigo - Ascorbic acid degradation and color changes in acerola pulp during ohmic heating: effect of electric field frequency.

Authors: Giovana Domeneghini Mercali¹, Steven Schwartz², Ligia Damasceno Ferreira Marczak¹, Isabel Cristina Tessaro¹, Sudhir Sastry³.

Institutions: ¹Chemical Engineering Department, Federal University of Rio Grande do Sul, Rua Engenheiro Luiz Englert s/n - Porto Alegre, RS 90040-040 – Brazil. ²Department of Food Science and Technology, The Ohio State University, 235 Parker Food Science Building, 2015 Fyffe Ct., Columbus, OH 43210 – USA. ³Department of Food, Agricultural and Biological Engineering, The Ohio State University, 590 Woody Hayes Drive, Columbus, OH 43210-1057 – USA.

O objetivo desta etapa do trabalho foi estudar a influência da frequência da campo elétrico utilizada durante o aquecimento ôhmico na cinética de degradação do ácido ascórbico presente na polpa de acerola e também na perda de cor. Essa etapa foi realizada durante um

estágio sanduíche (maio de 2011 a maio de 2012), no Departamento de Agronomia e Engenharia Biológica e de Alimentos (*Department of Food, Agricultural and Biological Engineering*) e no Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos (*Department of Food Science and Technology*) na Universidade do Estado de Ohio (*The Ohio State University*). O trabalho foi supervisionado pelo Prof. Dr. Sudhir Sastry, nome de referência no estudo do aquecimento ôhmico voltado ao processamento de alimentos.

Abstract

The effect of the electric field frequency on ascorbic acid degradation and color changes in acerola pulp during ohmic heating was evaluated and this technology was compared with the conventional heating process. The electric field frequency was evaluated in the range between 10 and 10^5 Hz. The use of low electric field frequency (10Hz) led to higher ascorbic acid degradation and higher color changes probably due to the occurrence of electrochemical reactions. Above 100 Hz, these reactions were minimized and, as a result, ohmic and conventional heating processes showed similar degradation rates of ascorbic acid and similar color changes. The increase of the field frequency (above 100 Hz) during ohmic heating did not affect the degradation kinetics of ascorbic acid and pigment compounds, even at high frequencies where the molecules are not able to reorient in the rapidly varying electric field and there is no time for an equilibrium polarization to be established.

Keywords: ohmic heating; electric field frequency; ascorbic acid; acerola pulp; color.

4.3.1 Introduction

Acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) is a tropical fruit of great nutritional value because of its high content of vitamin C (1000 – 4000 mg/100g) and the presence of other nutrients such as anthocyanins, carotenoids, iron and calcium. Loss of its vitamins and pigments due to thermal treatment during food processing is a major concern, which may be potentially mitigated by alternative pasteurization processes such as ohmic heating.

Ohmic heating is based on the passage of an alternating current through a sample which responds by generating heat internally due to its inherent resistance (Palaniappan and

Sastry, 1991a; Fryer *et al.*, 1993). The energy generation is proportional to the square power of the local electric field strength and the electrical conductivity of the product (Ruan *et al.*, 2001b; Goullieux and Pain, 2005). This technology is one alternative to thermal processing that allows high-temperature/short-time processing (Stirling, 1987; De Alwis and Fryer, 1992), thus avoiding excessive thermal damage to labile substances.

The ohmic heating consists on the application of AC voltage to electrodes in contact with the product. When an electric field is applied to a sample, each molecule in the field suffers a slight distortion of electron distribution, called electronic polarization (North, 1972). The electric field distorts the negative cloud of electrons around the positive atomic nuclei in a direction opposite to the field. This slightly separation of charges make one side of the atom somewhat positive and the opposite side negative. The consequence of each molecular dipole along the direction of the field is a polarization of the whole sample. The rate of the polarization process is determined by the charge mobility. This is irrelevant if the electric field changes slowly, but if the electric field is altered rapidly (as a high frequency alternating voltage) there is not time for an equilibrium polarization to be established (North, 1972).

Studies have been performed to evaluate the effect of the electric field frequency during moderate electric field treatments on food properties and process parameters (Imai *et al.*, 1995b; Lima, Heskitt and Sastry, 1999; Bansal and Chen, 2006; Kulshrestha and Sastry, 2006; Shynkaryk *et al.*, 2010), diffusion and extraction of certain constituents of foodstuffs (Lima and Sastry, 1999; Wang and Sastry, 2002; Kulshrestha and Sastry, 2003; Lakkakula, Lima and Walker, 2004), stimulation of microbial growth (Loghavi, Sastry and Yousef, 2008; 2009) and inactivation kinetics of spores (Somavat *et al.*, 2012). However, little is known about the effect of the electric field frequency on nutrients stability during ohmic heating.

The nutritional components of acerola pulp, such as ascorbic acid and pigment compounds, are subjected to an electric field distortion when the ohmic heating technology is applied. High electric field frequencies do not allow the polarization to reach the equilibrium and this phenomenon could influence on their degradation kinetics. For this reason, the objective of this work was to evaluate the effect of the electric field frequency (from 10 to 10⁵

Hz) on ascorbic acid degradation and color changes in acerola pulp during ohmic heating and also to compare this technology with the conventional heating process.

4.3.2 Materials and methods

Acerola Pulp

Acerola pulp, supplied by *EcoFruits* Company (South Jordan, USA), was received frozen and was stored at -18 °C for later analyses. The nutritional composition of the product was studied. The total dry matter and moisture content was determined by the gravimetric method (Aoac, 2005). The soluble solid content and pH values were determined using a refractometer (*Sper Scientific*, model 300017, Scottsdale, AZ, USA) and a pH meter (*Mettler Toledo*, pH-/ Cond-/ DO- / ISE-Meter model, USA), respectively. Monomeric anthocyanins were analyzed using the pH-differential method (Lee, Durst and Wrolstad, 2005). Total phenolic content was determined by the Folin-Ciocalteu method (Waterhouse, 2003). All analyses were performed at least in triplicate.

Ohmic heating process

The ohmic heating apparatus comprised a power amplifier (*Industrial Test Equipment*, model 500A, Port Washington, NY, USA), a function generator (*Tektronix Inc.*, model AFG3252, Richardson, Tex, USA), an Agilent 34970A data acquisition unit and HP BenchLink Data Logger software (*Agilent Technologies Inc.*, Palo Alto, CA, USA), a computer and an ohmic cell (Figure 4.4). The temperature was monitored by 2 type-T thermocouples. The current flowing through the circuit was monitored by a Pearson current transformer (*Pearson Electronics Inc.*, model 150, Palo Alto, CA, USA) with a working range of 40 Hz to 20 MHz. The ohmic cell consisted of a 500 ml jacketed glass vessel. The lid of the cell contained three ports for temperature sensors and two ports for the electrodes which were made of titanium. The cell was placed on a magnetic stirrer plate (*Fisher Scientific*, Model Isotemp, USA) for agitation of the product during heating.

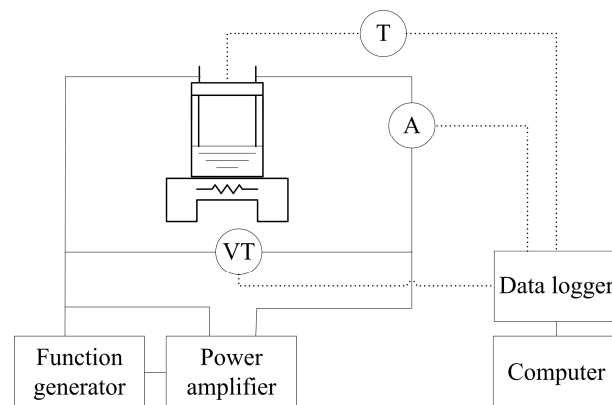


Figure 4.4 – Schematic diagram of the ohmic heating setup (VT = voltage measurement; A = current transformer; T = temperature sensor).

The kinetic experiments were conducted at 85 °C for up to 2 hours, using 30 V and 75 °C water in the jacket, simultaneously. This was necessary to match the time-temperature histories in the conventional and ohmic heating processes. This procedure allows the evaluation the non-thermal effects of electricity during the thermal treatment. Figure 4.5 presents a plot of temperature against time for the ohmic and conventional heating experiments conducted at 85 °C.

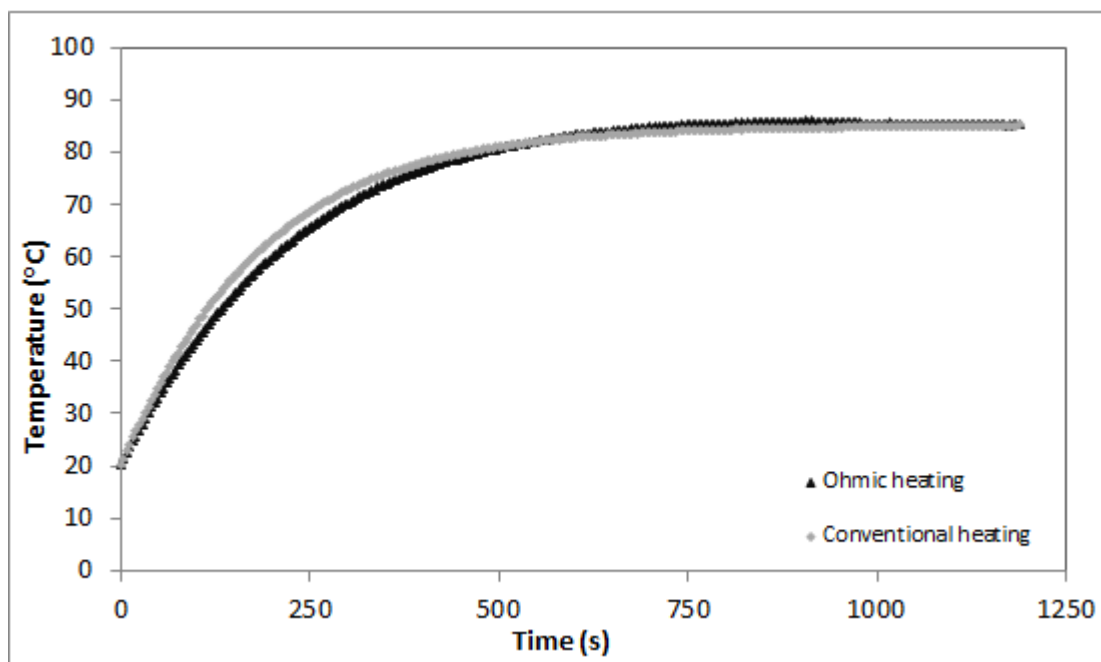


Figure 4.5 – Thermal histories of acerola pulp during the conventional and ohmic heating treatments.

Samples were withdrawn at various heating times (0, 20, 40, 60, 80, 100 and 120 min). For each sample, the ascorbic acid concentration and moisture content (gravimetric method, AOAC, 2005) were determined. The ascorbic acid content after the sample reached the desired holding temperature was considered the initial ascorbic acid content. This was required to eliminate the effect of heating the sample until reaching the desired start-up temperature as a variable during the experiments. Trials were conducted in triplicate for each frequency analyzed (10, 100, 1000, 10,000, 100,000 Hz).

Conventional heating process

The conventional heating process was carried out in the ohmic cell without the presence of the electrodes. The same thermostatic water bath (*Brookfield Engineering Laboratories*, model EX-100, MA, USA) was used to heat the samples. The kinetic experiments were conducted at the same temperature (85 °C) and the samples were withdrawn at same heating times (from 0 to 120 min).

Determination of ascorbic acid content

The ascorbic acid content of the samples was determined using a high performance liquid chromatograph (*Hewlett-Packard*, HP Agilent 1100 system, Norwalk, CT, USA). The column used was a reverse C₁₈ Luna® (5 µm, 250 x 4.6 mm, *Phenomenex*, Torrance, CA, USA). Isocratic chromatographic separation was carried out using a mobile phase of KH₂PO₄ (5%). The eluent flow-rate was 0.7 ml/min and the column temperature was of 25 °C. Ascorbic acid was identified by comparing the retention time of the sample peak with that of the ascorbic acid standard at 254 nm.

The extraction of ascorbic acid consisted on adding 1.5 g of sample to 7.5 ml of 4.5% (w/v) *meta*-phosphoric acid solution. The mixture was then homogenized for 30 s and centrifuged (5 min, 1500×g). The supernatants were filtered through a 0.45-µm PTFE membrane, diluted and injected into the HPLC system. Samples were protected from light during all procedures.

Color measurement

Color measurements were performed using ColorQuest XE colorimeter (*Hunter Assoc. Laboratory*, VA, USA). The CIELAB parameters were obtained with the light source D65 and observation angle of 10°, using the reflectance specular included mode.

The CIELAB color space has three coordinates: L^* represents the lightness of the color ($L^* = 0$ denotes black and $L^* = 100$ denotes white), a^* indicates the position between green and red (a^* varies from -80 to +100) and b^* is the extent of blueness/yellowness (b^* varies from -50 to +70). Total color difference (ΔE^*) was calculated using the Hunter-Scotfield equation (Hunter, 1975):

$$\Delta E^* = (\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2})^{1/2} \quad (4.10)$$

where $\Delta a^* = a^* - a_0^*$, $\Delta b^* = b^* - b_0^*$ and $\Delta L^* = L^* - L_0^*$; subscript '0' indicates color at time zero.

Determination of the kinetic parameters

The degradation of ascorbic acid and loss of color data were fitted to the first-order kinetic model:

$$C = C_0 \exp(-k \cdot t) \quad (4.11)$$

where t is the time (min), k is the rate constant (min^{-1}), C_0 and C are the quality parameters at time zero and time t , respectively.

The decimal reduction time (D -value) is the time needed for a tenfold reduction of the initial concentration at a given temperature. It is related to k -values according to Equation 4.12:

$$D = \frac{\ln(10)}{k} \quad (4.12)$$

The half-life ($t_{1/2}$) value of degradation is given by Equation 4.13:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (4.13)$$

Statistical analysis

Three independent experiments were carried out for each frequency studied during ohmic heating and also for the conventional heating. The results were fitted to the first-order model by nonlinear estimation using Statistica 7.0 software for Windows (Statsoft @, Tulsa, OK, USA). Statistical significance was determined by Tukey test (5% of confidence level).

The average errors between the experimental values and the values predicted by the models were calculated by Equation 4.14:

$$E(\%) = \frac{100}{m} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{\text{exp}} - y_{\text{pred}}}{y_{\text{exp}}} \right| \quad (4.14)$$

where E is the average error, m is the number of experimental data points, y_{exp} are the experimental values and y_{pred} are the values predicted by the model.

The goodness of fit of the proposed models was estimated by means of the determination coefficient (R^2), the Chi-squared parameter (χ^2) and the standard error of means ($S.E.M.$). Chi-squared and $S.E.M.$ parameters were calculated by Equations 4.15 and 4.16, respectively:

$$\chi^2 = \frac{\sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{pred}})^2}{(m - p)} \quad (4.15)$$

$$S.E.M. = \frac{\sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{pred}})^2}{\sqrt{m}} \quad (4.16)$$

where p is the number of parameters.

4.3.3 Results and discussion

Sample characterization

The nutritional properties of acerola pulp are presented in Table 4.7. The product showed a good content of vitamin C, $1,657 \pm 45$ mg/100g. Monomeric anthocyanins and phenolic contents were of 2.16 ± 0.17 mg/100g and $1,445 \pm 35$ g/100g, respectively. The soluble solids content was approximately 11 °Brix.

Table 4.7– Nutritional properties of acerola pulp.

Property	Value
Total solids content (g/100g)	12.81 ± 0.33
pH	3.27 ± 0.03
Vitamin C (mg/100g)	$1,657 \pm 45$
Monomeric anthocyanins (mg/100g)	2.16 ± 0.17
Phenolic content (mg/100g)	$1,445 \pm 35$
Soluble solids content (°Brix)	11.3 ± 0.3

Ascorbic acid degradation

Thermal stability of ascorbic acid from acerola pulp was evaluated using different frequencies during ohmic and conventional heating treatment. The relationship between the ascorbic acid concentration and time for all treatments is presented in Figure 4.6. Error bars were not added because it would be impossible to distinguish between the different treatments. The standard deviations were lower than 3%. The ascorbic acid degradation percentage after 120 min of ohmic heating at 10 and 10^5 Hz were approximately 17 and 13%, respectively. For the conventional heating process, the degradation percentage after 120 min was 14%. The impact of temperature and time on ascorbic acid degradation was lower than the expected. It is possible that the oxygen dissolved in the medium is a limiting reactant since the vitamin C content in acerola pulp is very high. Lima *et al.* (2010) also found that temperature impact on ascorbic acid degradation in ground cashew apples was not as high as expected. They observed that after heat treatment at 100 °C and 120 min, ascorbic acid

content was only 30% lower than the initial value. Lima *et al.* (1999) used ohmic heating to heat orange juice for 30 minutes at 90 °C and ascorbic acid degradation was approximately 21%. Clearly, the literature values for ascorbic acid degradation in food products vary. Studies have shown that its stability is influenced by the intrinsic properties of the product and the process characteristics (Louarme and Billaud; Eison-Perchonok and Downest, 1982; Esteve *et al.*, 1999; Vikram, Ramesh and Prapulla, 2005; Serpen and Gökmen, 2007; Odriozola-Serrano *et al.*, 2008; Mercali *et al.*, 2012). Vitamin C degradation can occur through aerobic and/or anaerobic pathways, depending on a number of factors such as pH, acidity, metal ions, light, humidity, water activity, temperature, presence of amino acids, carbohydrates, lipids and enzymes, among others (Gregory, 1996).

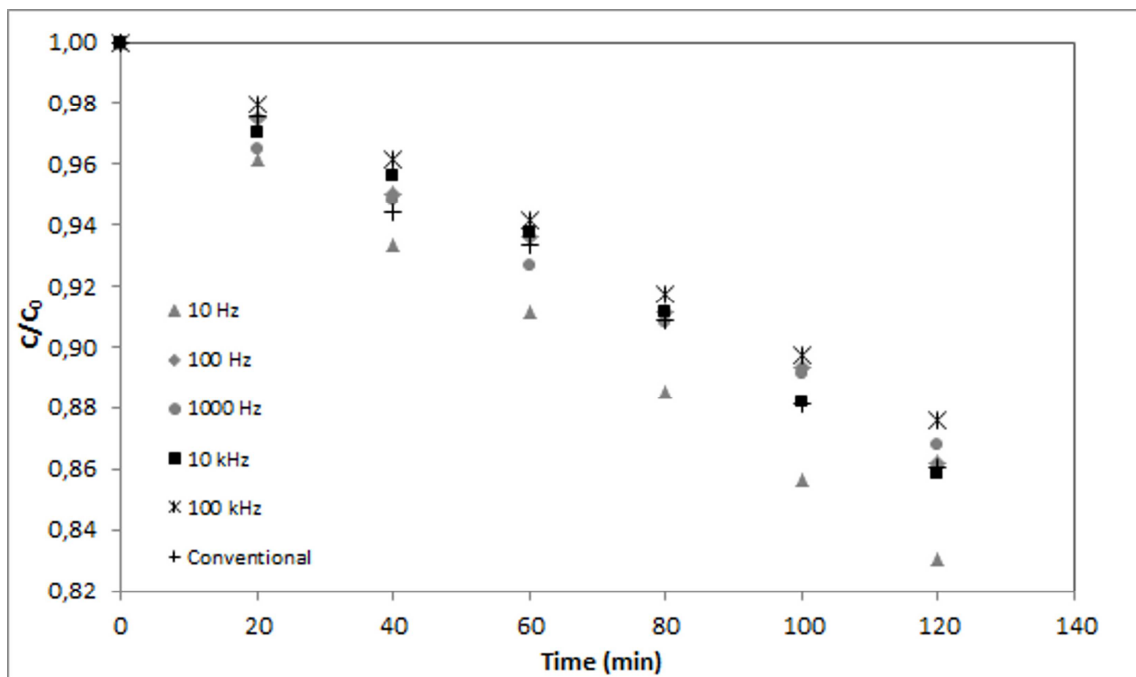


Figure 4.6 – Thermal degradation of ascorbic acid during the ohmic and conventional heating processes. The standard deviations were lower than 3%.

The results of ascorbic acid concentration against time were fitted to the first-order equation by nonlinear estimation. The quality of the adjustment of the first-order model to the experimental data was evaluated through the statistical parameters presented in Table 4.8. The accuracy of the first-order model was confirmed by the small deviation between the values

estimated by the model and the experimental data. The determination coefficients (R^2) presented values higher than 0.98 for all treatments, and χ^2 and *S.E.M.* values were low. This suggests that the first-order model is suitable for predicting ascorbic acid degradation of acerola pulp during ohmic and conventional heating.

Table 4.9 summarizes the kinetic parameters obtained for each frequency evaluated during ohmic heating and also for the conventional process. The kinetic rate constants ranged from 1.1 to 1.6 x 10⁻³ min⁻¹. The rate constant for the ohmic heating process at 10 Hz was higher than the rate constants for all other treatments. There was no difference ($p < 0.05$) in ascorbic acid degradation rates for experiments carried out with field frequencies ranging from 100 to 10⁵ Hz.

Table 4.8 – Statistical parameters of the first-order model that describes ascorbic acid degradation during ohmic and conventional heating.

Frequency (Hz)	R^2	E (%)	$\chi^2 \times 10^5$	<i>S.E.M.</i> x 10 ⁵
10	1.00	0.34	2.1	3.9
100	0.99	0.40	1.9	3.5
1000	0.98	0.48	3.9	7.3
10 ⁴	0.99	0.55	3.4	6.5
10 ⁵	1.00	0.22	0.8	1.5
Conventional	0.99	0.35	2.0	3.7

Two mechanisms of ascorbic acid degradation are commonly encountered in food processing: chemical oxidation and chemical degradation via the anaerobic pathway (Gregory, 1996). The first case, and the dominant mechanism, is characterized by reversible oxidation of ascorbic acid into dehydroascorbic acid, which also has biological activity. Further oxidation generates diketogulonic acid, which has no biological function. (Gregory, 1996; Lee and Kader, 2000; Furusawa, 2001). After diketogulonic acid hydrolysis, additional oxidation, dehydration, polymerization and reaction with amino acids and proteins generate various nutritionally inactive products (Gregory, 1996; Lee and Kader, 2000). The

degradation of vitamin C under anaerobic condition is not yet elucidated due to its complexity (Gregory, 1996).

Table 4.9 – Kinetic parameters of the first-order model for ascorbic acid degradation in acerola pulp during ohmic and conventional heating.

Frequency (Hz)	K (min^{-1})	D (min)	$t_{1/2}$ (min)
10	0.0016 ± 0.0001^a	1480 ± 72^a	446 ± 22^a
100	0.0012 ± 0.0001^b	1948 ± 50^b	587 ± 15^b
1000	0.0012 ± 0.0001^b	1927 ± 183^b	580 ± 55^b
10^4	0.0012 ± 0.0001^b	1889 ± 124^b	569 ± 37^b
10^5	0.0011 ± 0.0001^b	2145 ± 179^b	646 ± 54^b
Conventional	0.0012 ± 0.0001^b	1860 ± 151^b	560 ± 45^b

Mean of three replicates \pm standard error; Means in the same column with different lowercase letters (a and b) are significantly different ($p < 0.05$).

Another relevant mechanism of degradation during ohmic heating process is electrochemical degradation by reactions at the electrodes, such as electrolysis of water and electrode corrosion. Electrolysis of water releases hydrogen and oxygen in the medium which may cause additional oxidation of the ascorbic acid. On the other hand, electrode corrosion release metal ions that also catalyze the oxidation process (Assiry, Sastry and Samaranayake, 2003).

Some experimental observations may be explained by the above mentioned mechanisms of degradation. Higher degradation rates at 10 Hz may be due to the occurrence of electrochemical reactions, mainly electrolysis of water. Samaranayake and Sastry (2005) noticed corrosion of electrodes and apparent (partial) electrolysis of the heating medium with most types of electrodes at low-frequency alternating currents. They demonstrated that although the titanium electrodes showed a relatively high corrosion resistance, apparent electrolysis was seen at all the pH values. In addition, experiments conducted by Assiry *et al.* (2006) showed that at a given power level, higher electric field strengths are conducive to increased incidence of faradaic reactions during ohmic heating of pH 5.7 buffer solution. Moreover, some studies have shown that electrochemical reactions are accelerated by the use

of high voltage and low frequency (Palaniappan and Sastry, 1991b; Qihua, Jindal and Van Winden, 1993b; Assiry, Sastry and Samaranayake, 2003; Mercali *et al.*, 2012).

As can be observed in Table 4.9, the rate constant for the conventional treatment was similar to the ones for the ohmic heating process using frequencies from 100 to 10^5 Hz. Above 100 Hz the electrochemical reactions were probably minimized and the mainly mechanism of degradation is the oxidation. Experiments conducted by Bansal and Chen (2006) suggested the use of a high frequency power supply can be a useful tool in controlling the corrosion of electrode surfaces during ohmic heating. Leizeron and Shimoni (2005) evaluated the effect of ultrahigh-temperature continuous ohmic heating treatment on fresh orange juice in comparison to the conventional pasteurization; they also matched the thermal histories and they found that both technologies had similar results of ascorbic acid degradation. Lima *et al.* (1999) examined ascorbic acid degradation in pasteurized orange juice during conventional and ohmic heating matching the time-temperature histories and the type of heating had no significant effect on vitamin C degradation. Castro *et al.* (2004) found that the presence of an electric field ($< 20\text{V cm}^{-1}$) does not affect ascorbic acid degradation during ohmic heating of strawberry products. Vikram, Ramesh and Prapulla (2005) evaluated the kinetic degradation of vitamin C during infrared, ohmic and microwave heating in comparison with conventional heating. The destruction of vitamin C was influenced by the heating method and the temperature of processing. Out of the four methods studied, ohmic heating gave the best result, with better vitamin C retention at all temperatures.

In this study, the increase of the electric field frequency above 100 Hz during ohmic heating did not affect the degradation kinetics of ascorbic acid. The predisposition to hydrogen donation from ascorbic acid molecule, which characterizes its oxidation, was not affected by the non-achievement of the polarization equilibrium. Even under rapidly alteration of the electric field, when the dipoles become unable to follow the changes of the field, the degradation kinetics of ascorbic acid showed no distinct behavior. In this manner, the hypothesis that high electric field frequencies could influence on its degradation kinetics was not confirmed.

Color changes

The acerola pulp showed initial L^* values of 44.07 ± 0.41 , a^* values of 7.84 ± 0.22 and b^* values of 20.05 ± 0.51 , which characterizes the acerola pulp tonality as orange/red. Color is an important quality indicator to evaluate the extent of deterioration due to thermal processing. Figure 4.7 to Figure 4.10 show color losses during ohmic and conventional heating. As can be observed in these figures, L^* , a^* and b^* parameters decreased over time for all treatments. This indicates that samples were less red and yellow and also were darker after the heating process. The color parameters values were fitted to the first-order model. The accuracy of the first-order equation was confirmed by the small deviation between the values estimated by the model and the experimental data ($<1.61\%$). The determination coefficients (R^2) presented values higher than 0.89 for all treatments, and the χ^2 ($<3.54 \times 10^{-4}$) and S.E.M. ($<6.70 \times 10^{-4}$) values were low. This suggests that the first-order model satisfactorily described color changes in acerola pulp during ohmic and conventional heating.

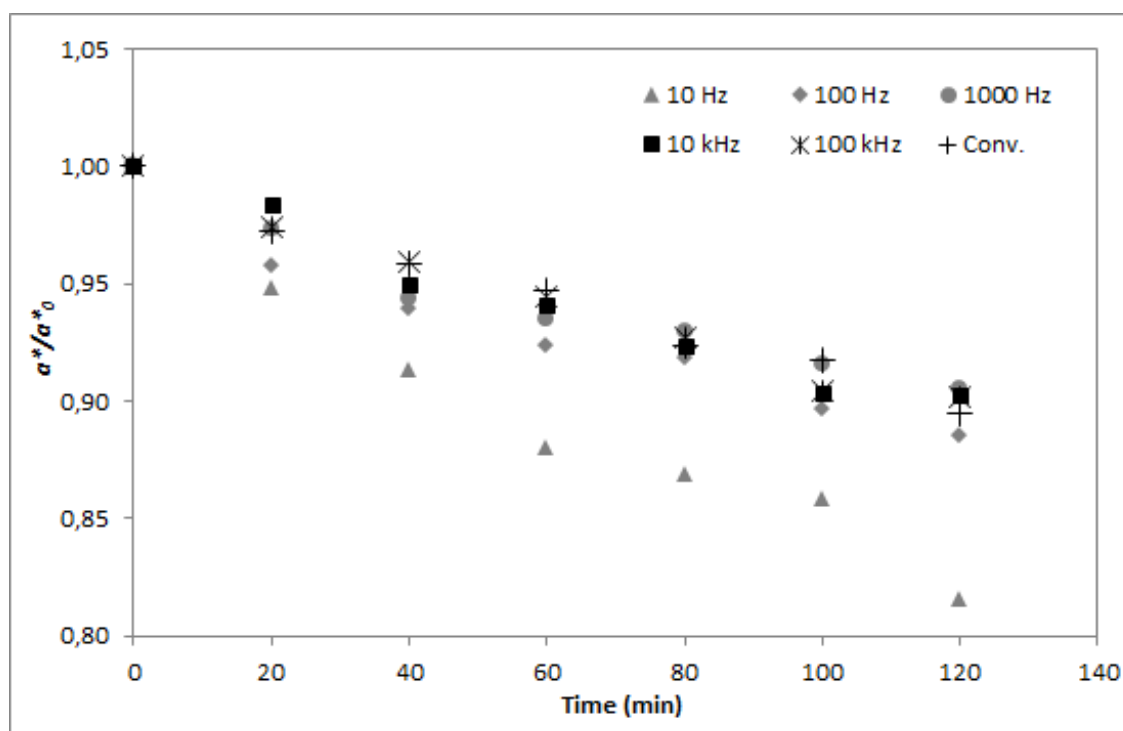


Figure 4.7 – a^* values of acerola pulp during the ohmic and conventional heating treatments. The standard deviations were lower than 6%.

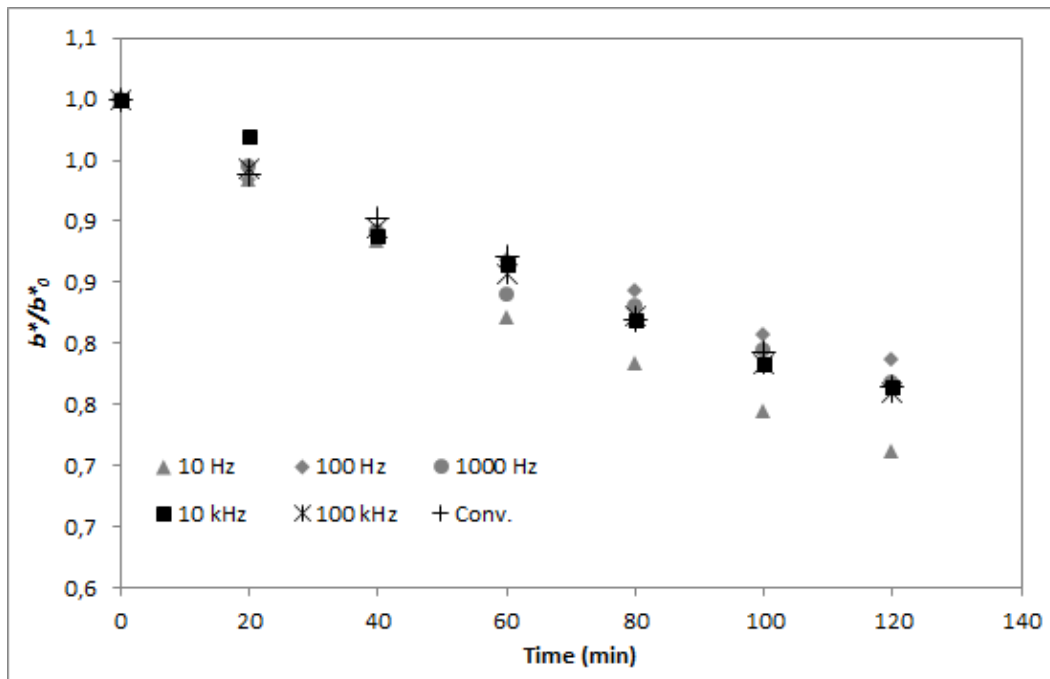


Figure 4.8 – b^* values of acerola pulp during the ohmic and conventional heating treatments. The standard deviations were lower than 6%.

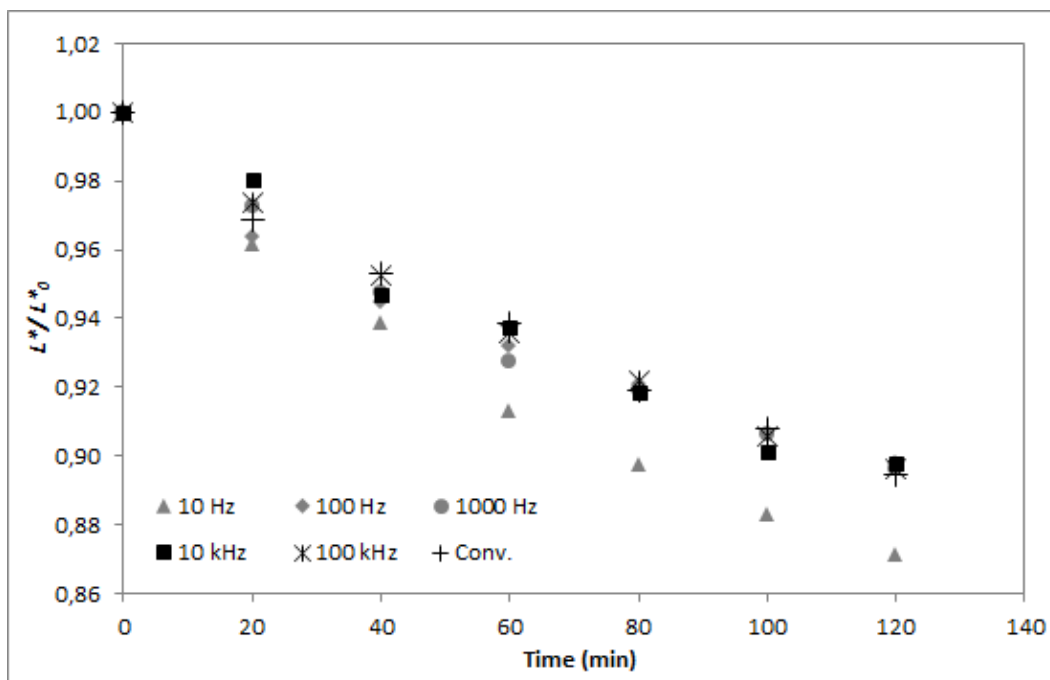


Figure 4.9 – L^* values of acerola pulp during the ohmic and conventional heating treatments. The standard deviations were lower than 6%.

In the last years many studies have better elucidated color instrumentation as an alternative to control the presence of bioactive compounds in foods (Icier, Yildiz and Baysal, 2006; Bozkurt and Icier, 2010; Fustier *et al.*, 2011). The kinetic parameters for L^* , a^* and b^* values obtained for each frequency evaluated during ohmic heating and also for the conventional process are presented in Table 4.10 and Table 4.11. They can be used as an alternative method for estimating the degradation of nutritional compounds during processing. Non-enzymatic browning of citrus beverages is an important quality deterioration factor. More than one type of mechanism may be involved in the formation of brown pigments, such as the reactions between amino acids and reducing sugars (Maillard reactions) and the aerobic and anaerobic degradation of the ascorbic acid with further reactions of the carbonyl compounds to yield brown pigments (Fustier *et al.*, 2011). In acerola pulp, L^* parameter can be associated with non-enzymatic browning especially due to ascorbic acid degradation. The rate constant for L^* values ranged from 0.0010 to 0.0013 min^{-1} . The experiment using the lowest frequency (10 Hz) showed the highest rate constant. All others treatments showed no statistical difference (5% confidence level) on rate constants values. These results are comparable to the ones found for ascorbic acid degradation.

Acerola is a good source of anthocyanins that are the responsible for the red color of the pulp. During food processing, anthocyanins can easily degrade resulting in color changes in the final product. The a^* parameter is a good indicator of anthocyanin degradation. The gradual degradation of red color, visually observed during the heating process of the acerola pulp, was confirmed by the decrease of a^* values. The rate constant for a^* values ranged from 0.0009 to 0.0018 min^{-1} .

Acerola pulp also has a good amount of carotenoid pigments which account for the natural yellow, orange or red colors of many foods. Mezadri *et al.* (2005) identified 17 carotenoid pigments in acerola fruit, in which the four major carotenoids were the yellowish ones: β -carotene, β -cryptoxanthin, lutein, and violaxanthin. These yellowish carotenoids when isolated presented positive values of b^* (Fustier *et al.*, 2011). In this manner, the b^* parameter can be correlated with the degradation of these important pigments. As can be observed in

Table 4.10, the rate constants for b^* values ranged from 0.0022 to 0.0030 min^{-1} , being the color parameter most affected by the heating processing.

Table 4.10 – Kinetic parameters of the first-order model for color changes (a^* and b^* parameters) in acerola pulp during ohmic and conventional heating.

FQ (Hz)	a^* parameter			b^* parameter		
	k (min^{-1})	D (min)	R^2	k (min^{-1})	D (min)	R^2
10	0.0018 ± 0.0002^a	1318 ± 154^a	0.93	0.0030 ± 0.0002^a	772 ± 54^a	0.99
100	0.0011 ± 0.0001^b	2062 ± 171^b	0.90	0.0022 ± 0.0001^b	1065 ± 51^b	0.95
1000	0.0009 ± 0.0002^b	2568 ± 562^b	0.89	0.0024 ± 0.0003^b	976 ± 122^b	0.96
10^4	0.0010 ± 0.0001^b	2416 ± 230^b	0.96	0.0024 ± 0.0002^b	965 ± 69^b	0.98
10^5	0.0009 ± 0.0001^b	2481 ± 357^b	0.98	0.0024 ± 0.0001^b	948 ± 35^b	0.99
Conv.	0.0009 ± 0.0001^b	2476 ± 176^b	0.98	0.0024 ± 0.0001^b	981 ± 49^b	0.99

Mean of three replicates \pm standard error; Means in the same column with different lowercase letters (a and b) are significantly different ($p < 0.05$).

Overall, the behavior of the L^* , a^* and b^* parameters with frequency was similar. The experiment conducted at 10 Hz showed the highest color changes (highest rate constants) for L^* , a^* and b^* parameters. This result is confirmed by total color difference (ΔE^*) curves shown in Figure 4.10. ΔE^* values were obtained taking in consideration the three coordinates of the CIELAB space. As shown in Figure 4.10, the experiment performed at 10 Hz showed the highest total color difference. This may be due to the occurrence of electrochemical reactions that accelerate the degradation of the acerola pulp pigments. On the other hand, the experiments carried out at frequencies between 100 and 10^5 Hz showed no statistical difference (5% confidence level) on rate constants values. As shown in Figure 4.10, the curves of total color difference for these experiments were very close to each other. Moreover, the comparison between conventional and ohmic heating showed that the conventional technology had results similar to experiments conducted at frequencies higher than 100 Hz. This is also confirmed by ΔE^* values shown in Figure 4.10.

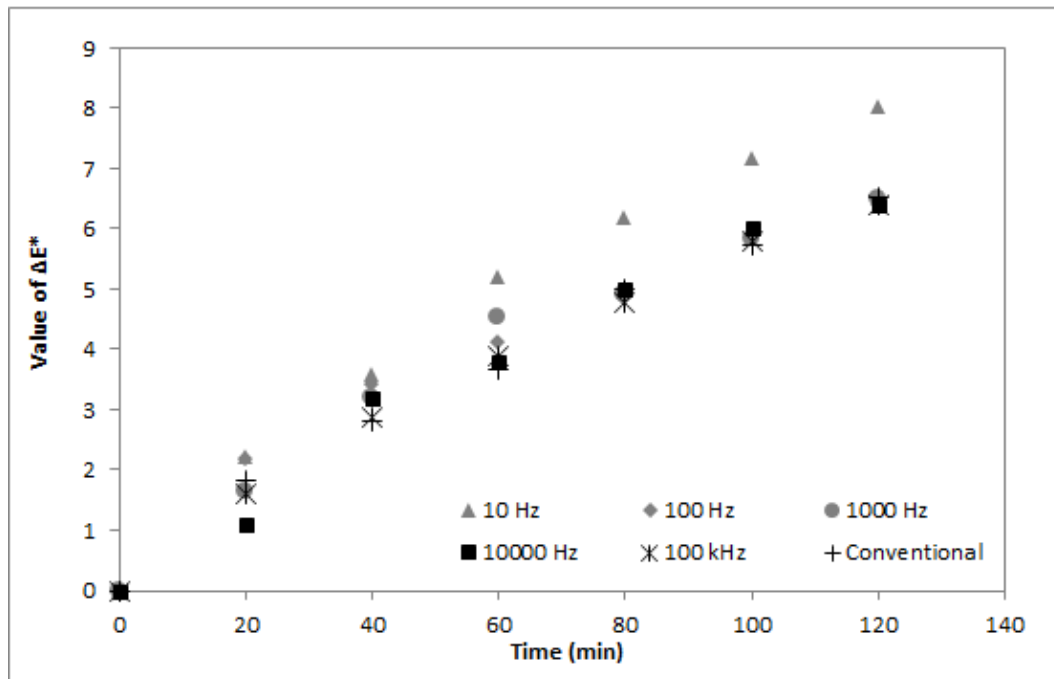


Figure 4.10 – ΔE^* values of acerola pulp during the ohmic and conventional heating treatments. The standard deviations were lower than 6%.

Table 4.11 – Kinetic parameters of the first-order model for color changes (L^* parameter) in acerola pulp during ohmic and conventional heating.

L^* parameter			
FQ (Hz)	k (min^{-1})	D (min)	R^2
10	0.0013 ± 0.0002^a	1812 ± 230^a	0.95
100	0.0010 ± 0.0001^b	2280 ± 130^b	0.90
1000	0.0010 ± 0.0000^b	2255 ± 85^b	0.94
10^4	0.0010 ± 0.0000^b	2285 ± 122^b	0.97
10^5	0.0010 ± 0.0000^b	2324 ± 59^b	0.97
Conv.	0.0010 ± 0.0000^b	2313 ± 102^b	0.96

Mean of three replicates \pm standard error; Means in the same column with different lowercase letters (a and b) are significantly different ($p < 0.05$).

4.3.4 Conclusion

This work studied the effect of electric field frequency on degradation kinetics of ascorbic acid and color changes in acerola pulp during thermal treatment by ohmic heating.

Ascorbic acid degradation fitted a first-order reaction model and the rate constants ranged from 1.1 to $1.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Color parameters L^* , a^* and b^* decreased over time for all treatments, which indicates loss of color during the heating treatment.

Low electric field frequency (10 Hz) showed higher ascorbic acid degradation and higher color changes probably due to occurrence of electrochemical reaction. Electrolysis of water releases in the medium oxygen, which catalyzes the degradation pathways of this compounds. Ohmic (above 100 Hz) and conventional heating processes showed similar degradation rates of ascorbic acid. This might be an indication that above 100 Hz the electrochemical reactions were probably minimized and the mainly mechanism of degradation is the oxidation. The increase of the field frequency (above 100 Hz) during ohmic heating did not affect the degradation kinetics of ascorbic acid. This was observed even at high frequencies where the molecules are not able to reorient in the rapidly varying electric field and there is no time for an equilibrium polarization to be established. Further work in this area is required to achieve a better understanding of the effect of the electric field frequency during ohmic heating on the kinetic reactions of nutritional compounds.

4.4 Artigo - Ascorbic acid degradation in acerola pulp and acerola serum during ohmic heating: effect of electric field frequency and solids content.

Authors: Giovana Domeneghini Mercali¹, Steven Schwartz², Ligia Damasceno Ferreira Marczak¹, Isabel Cristina Tessaro¹, Sudhir Sastry³.

Institutions: ¹Chemical Engineering Department, Federal University of Rio Grande do Sul, Rua Engenheiro Luiz Englert s/n - Porto Alegre, RS 90040-040 – Brazil. ²Department of Food Science and Technology, The Ohio State University, 235 Parker Food Science Building, 2015 Fyffe Ct., Columbus, OH 43210 – USA. ³Department of Food, Agricultural and Biological Engineering, The Ohio State University, 590 Woody Hayes Drive, Columbus, OH 43210-1057 – USA.

Esta etapa do trabalho também foi realizada durante o estágio sanduíche sob supervisão do Prof. Dr. Sudhir Sastry. O objetivo desta etapa do trabalho foi investigar a influência da presença de sólidos quando diferentes frequências de campo elétrico são utilizadas. A avaliação da influência da presença de sólidos foi realizada através comparação

da cinética de degradação de ácido ascórbico em polpa de acerola e no soro (obtido por centrifugação da polpa).

Abstract

This study investigated the influence of the electric field frequency (from 10 to 10^5 Hz) on the degradation kinetics of ascorbic acid during ohmic heating. The effect of the presence of solids was also evaluated by comparing the degradation kinetics of acerola pulp and acerola serum. A HPLC-UV method was used to quantify ascorbic acid content. The results were fitted to a first-order reaction model and the kinetic rate constants ranged from 1.1 to $1.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and 1.1 to $1.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for the pulp and the serum, respectively. A distinct behavior between the degradation kinetics of the pulp and the serum in the range of frequencies between 10 and 1000 Hz indicates that the presence of solids may have an influence on ascorbic acid degradation. The solid particles might affect either the heating rates in the surrounding medium and the polarization process stimulated by the oscillating electric field. The pulp had insoluble solids which may participate on bonding interactions that restrict the dipolar orientations affecting the relaxation time of the molecules. This may have an influence on hydrogen-donating capability in oxidation reactions.

Keywords: ohmic heating; ascorbic acid; electric field frequency; polarization, solids content.

4.4.1 Introduction

Acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) is a small tropical fruit that stands out due to its high content of vitamin C. A study conducted by De Assis, Lima and Oliveira (2001) showed that the vitamin C content of acerola in five different stages of maturity ranged between 957 and 2424 mg/100g. Since it is a very perishable and acid fruit, acerola is usually processed into frozen pulps, concentrated pulps and juices, and then used in the development of several industrial products.

Food processing usually includes heat treatments that affect the ascorbic acid levels in fruit products and vegetables. Ohmic heating is one alternative for the heat treatment where an alternating current is passed through food materials thereby leading to heat generation (Ruan

et al., 2001b; Goullieux and Pain, 2005). This technology is particularly suitable for viscous products and foods containing particles within a liquid phase because the heat is generated inside the food product. It allows processing at the rate of HTST processes, but without the limitation of conventional HTST on heat transfer to particulates (Ruan *et al.*, 2001b).

Ohmic heating has its unique electrical heating mechanisms. Several factors can affect the temperature within an ohmic process. Studies have shown that the electrical conductivities of solid and liquid phases, the temperature dependence of electrical conductivity, thermophysical properties of the food, electric field strength, as well as the size, shape and orientation of particles play significant roles in the process (Palaniappan and Sastry, 1992; Fryer *et al.*, 1993; Sastry and Salengke, 1998; Fda, 2000b; Salengke and Sastry, 2007a; Salengke and Sastry, 2007b). All these factors make the process complex what encouraged researchers to seek the fundamental understanding of this technology.

In ohmic heating devices the signal is an alternating bipolar current. Some studies have shown that low frequency periodic signal tend to increase the occurrence of electrochemical reactions (Assiry, Sastry and Samaranayake, 2003; Samaranayake and Sastry, 2005; Assiry, Sastry and Samaranayake, 2006). These faradaic reactions are generated through electrode/product interfaces and are enhanced by a low frequency periodic signal, high current density, inappropriate electrode material, high temperature or aggressive product (Goullieux and Pain, 2005). One way to overcome this problem is by using high electric field frequency, since at high alternating frequencies, there is no apparent corrosion of electrode surfaces and electrolysis (Ruan *et al.*, 2001b).

When an electric field is applied to a sample, the molecules of the sample attempt to align themselves with the oscillating electric field in a process known as polarization. The electronic polarization is the displacement of electrons of atoms with respect to the nucleus, and the atomic polarization is the displacement of atomic nuclei within the molecules (North, 1972; Mezquita and Vigoa, 2000). When a high frequency alternating voltage is used (the electric field is altered rapidly) the orientational movements of the molecules that arise from the polarization process may not be accomplished. The polarization depends on the relaxation

time of the molecular dipoles, which is, in turn, influenced by molecular weight and mobility of the molecules (Heng *et al.*, 2010).

In this context, the objective of this work was (1) to evaluate the effect of the electric field frequency (from 10 to 10^5 Hz) on the degradation kinetics of ascorbic acid during ohmic heating of acerola pulp and acerola serum in comparison with the conventional heating process; (2) to investigate the influence of the presence of solids when using different frequencies by comparing the degradation kinetics of the pulp and the serum.

4.4.2 Materials and methods

Acerola Pulp

Acerola pulp, supplied by *EcoFruits* Company (South Jordan, USA), was received frozen and was stored immediately at $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. The product showed vitamin C content of $1,657 \pm 45$ mg/100g. The serum was obtained by collecting the supernatant after centrifuging the acerola pulp (10 min, $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, and $3000 \times g$). The total solids content of the pulp and the serum were 12.8 and 9.9 g / 100g, respectively.

Ohmic heating process

The schematic diagram of the ohmic heating apparatus used to conduct the experiments is presented in Figure 4.11. It comprised a function generator (*Tektronix Inc.*, model AFG3252, Richardson, Tex, USA), a power amplifier (*Industrial Test Equipment*, model 500A, Port Washington, NY, USA), an Agilent 34970A data acquisition unit and HP BenchLink Data Logger software (*Agilent Technologies Inc.*, Palo Alto, CA, USA), a computer and an ohmic cell. The current flowing through the circuit was monitored by a Pearson current transformer (*Pearson Electronics Inc.*, model 150, Palo Alto, CA, USA) with a working range of 40 Hz to 20 MHz. The temperature was monitored by 2 type-T thermocouples. The ohmic cell, which consisted of a 500 ml jacket glass vessel, was placed on a magnetic stirrer plate (*Fisher Scientific*, Model Isotemp, USA) to promote agitation of the product during heating. The velocity of the agitation is an important factor to be considered because it has influence on the amount of oxygen incorporated into the product. In

this manner, the velocity of the agitation of both products was matched in order to eliminate this variable during the experiments. The electrodes used were made of titanium.

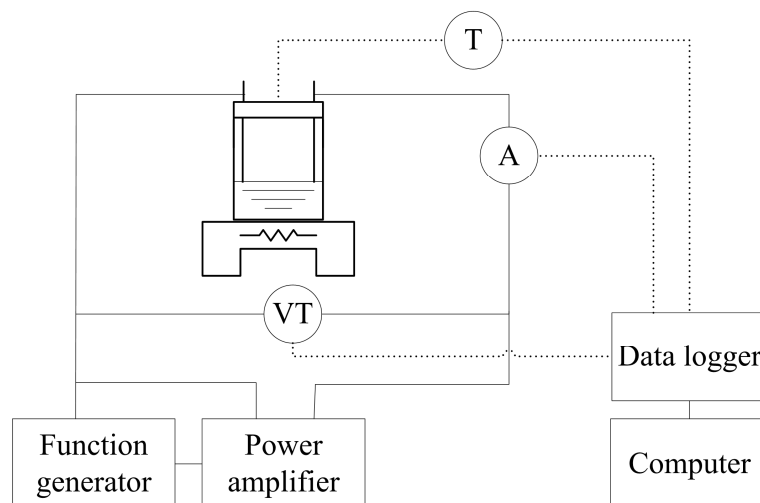


Figure 4.11 – Schematic diagram of the ohmic heating setup (VT = voltage measurement; A = current transformer; T = temperature sensor).

The kinetics experiments were conducted at 85 °C for up to 2 hours, using 30 V and 75 °C water in the jacket, simultaneously. This was necessary to match the time-temperature histories in the conventional and ohmic heating processes. Samples were withdrawn at various heating times (from 0 to 120 min). The time zero was set when the sample reached the desired holding temperature. Five different electric field frequencies were studied: 10, 100, 1000, 10^4 and 10^5 Hz.

Conventional heating process

The conventional heating process was conducted in the ohmic cell without the presence of the electrodes. The samples were heated by a thermostatic water bath (*Brookfield Engineering Laboratories*, model EX-100, MA, USA). The kinetics experiments were conducted at the same temperature (85 °C) and the samples were collected at heating times ranging from 0 to 120 min.

Determination of ascorbic acid content

The ascorbic acid content was determined using high performance liquid chromatography (*Hewlett-Packard*, HP Agilent 1100 system, Norwalk, CT, USA). A reverse C₁₈ Luna® (5 µm, 250 x 4.6 mm, *Phenomenex*, Torrance, CA, USA) was used with an isocratic chromatographic separation carried out using a mobile phase KH₂PO₄ (5%). The column temperature was of 25 °C and the eluent flow-rate was of 0.7 ml/min. The ascorbic acid was identified by comparing the retention time of the sample peak with that of the ascorbic acid standard at 254 nm.

The extraction of ascorbic acid was carried out by adding 1.5 g of sample to 7.5 ml of 4.5% (w/v) *meta*-phosphoric acid solution. The mixture was homogenized for 30 s and centrifuged (5 min, 1500×g). The supernatants were filtered through a 0.45 µm PTFE membrane, diluted and injected into the HPLC system. Samples were protected from light and kept on ice during all procedures.

Determination of the kinetic parameters

The data of ascorbic acid degradation were fitted to the first-order kinetic model:

$$C = C_0 \exp(-k \cdot t) \quad (4.17)$$

where t is the time (min), k is the rate constant (min⁻¹), C_0 and C are the ascorbic acid content at time zero and time t , respectively.

The decimal reduction time (D -value), the time needed for a tenfold reduction of the initial concentration at a given temperature, is related to k -values according to Equation 4.18:

$$D = \frac{\ln(10)}{k} \quad (4.18)$$

Statistical analysis

Three independent experiments were conducted for each frequency studied during ohmic heating and also for the conventional heating. The mean values of the three

independent experiments were fitted to the first-order model by nonlinear estimation using Statistica 7.0 (Statsoft @, Tulsa, OK, USA). Statistical significance was determined by Tukey test (5% of confidence level).

The average errors between the experimental values and the values predicted by the models were calculated by Equation 4.19:

$$E(\%) = \frac{100}{m} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{\text{exp}} - y_{\text{pred}}}{y_{\text{exp}}} \right| \quad (4.19)$$

where E is the average error, m is the number of experimental data points, y_{exp} are the experimental values and y_{pred} are the values predicted by the model.

The goodness of fit of the proposed models was evaluated by means of the Chi-squared parameter (χ^2), the determination coefficient (R^2) and the standard error of means ($S.E.M.$). Chi-squared and $S.E.M.$ parameters were obtained using Equations 4.20 and 4.21, respectively:

$$\chi^2 = \frac{\sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{pred}})^2}{(m - p)} \quad (4.20)$$

$$S.E.M. = \frac{\sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{pred}})^2}{\sqrt{m}} \quad (4.21)$$

where p is the number of parameters.

4.4.3 Results and discussion

The degradation of ascorbic acid over time for acerola pulp and acerola serum during conventional and ohmic heating (using different frequencies) is shown in Figure 4.12 and Figure 4.13, respectively. It can be observed that the pulp and the serum showed a distinct behavior when analyzing the degradation curves in the same range of frequencies. For a better comparison between treatments, the results of ascorbic acid concentration against time were fitted to the first-order equation by nonlinear estimation. The determination coefficients (R^2) presented values higher than 0.98 for all treatments, and χ^2 ($< 1.1 \times 10^{-5}$) and $S.E.M.$

(< 1.3×10^{-5}) values were low. The accuracy of the first-order model was confirmed by the small deviation between the values estimated by the model and the experimental data ($E < 0.57\%$). This suggests that the model satisfactorily described the ascorbic acid degradation for all experiments.

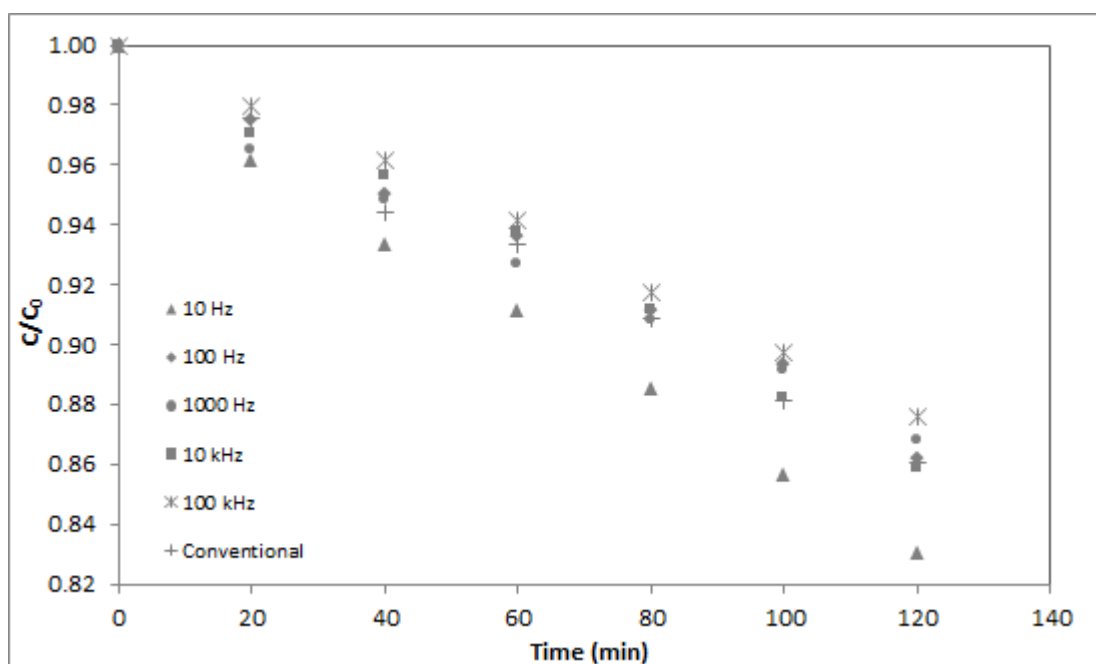


Figure 4.12 – Thermal degradation of ascorbic acid of acerola pulp during the ohmic and conventional heating processes. The standard deviations were lower than 3%.

Table 4.12 presents the kinetic parameters of the first-order model obtained for each frequency evaluated during ohmic heating and also for the conventional process for both products. The kinetic rate constants ranged from 1.1 to $1.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for the pulp and from 1.1 to $1.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for the serum. Some points observed when comparing Figure 4.12 and Figure 4.13 are confirmed by the statistical analysis. For acerola pulp, there was no difference ($p < 0.05$) of ascorbic acid degradation rates for experiments carried out with electric field frequencies ranging from 100 to 10^5 Hz . Also, the rate constants of these experiments did not differ from the one found for the conventional heating treatment. The rate constant of the ohmic heating process at 10 Hz was higher than the rate constants of all other treatments. However, for the serum a different behavior was observed. The rate constant of the ohmic heating process at 10 Hz was statistically similar to the rate constants of the treatments at 100

and 1000 Hz. These three conditions showed rate constants statically different from the experiments conducted at 10^4 and 10^5 Hz. Also, the conventional process showed similar rate constants to the ones obtained for treatments using 10^4 and 10^5 Hz.

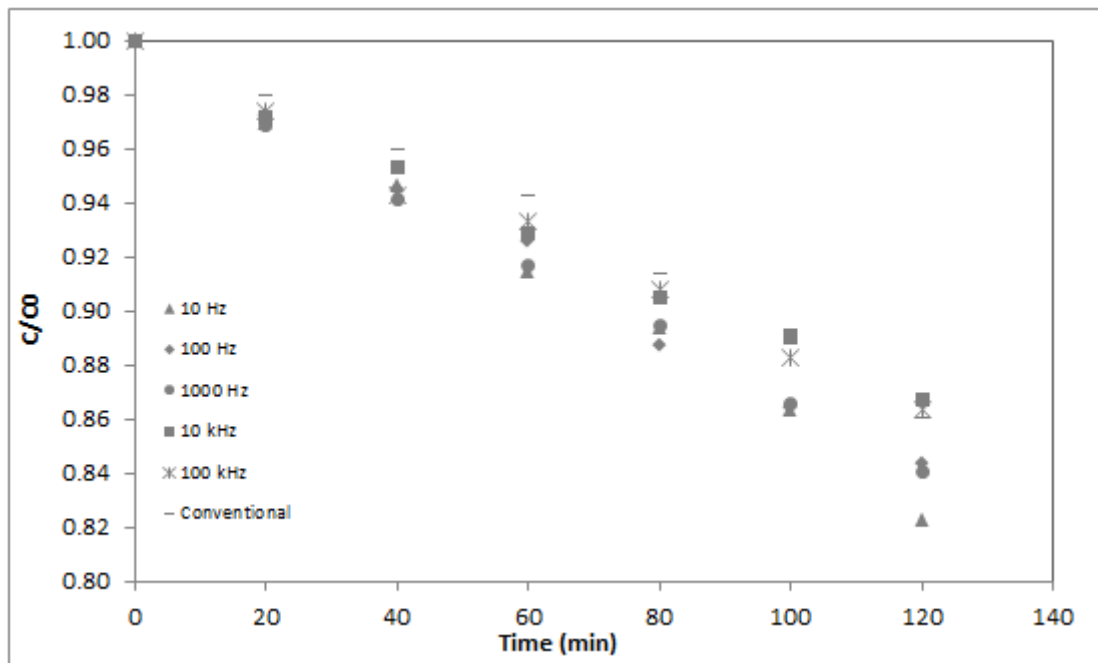


Figure 4.13 – Thermal degradation of ascorbic acid of acerola serum during the ohmic and conventional heating processes. The standard deviations were lower than 3%.

Higher degradation rates at lower frequencies may be explained by the occurrence of electrochemical reactions, mainly electrolysis of water. Corrosion of electrodes and apparent (partial) electrolysis of the heating medium with most types of electrodes at low-frequency alternating currents were noticed in experiments carried out by Samaranayake and Sastry (2005). These authors verified that apparent electrolysis was seen at all pH values, even though titanium electrodes showed a relatively high corrosion resistance. In high frequencies, the electrochemical reactions were probably minimized and the mainly mechanism of degradation was the oxidation. Experiments conducted by Bansal and Chen (2006) suggested that the use of a high frequency power supply can be a useful tool in controlling the corrosion of electrode surfaces during ohmic heating.

The distinct behavior shown between acerola pulp and acerola serum indicates that the presence of solids may have influence on the kinetics degradation of ascorbic acid at frequencies ranging from 10 to 1000 Hz. The particle type, size, concentration, shape and orientation in the electric field affect the heating rate in an ohmic heating system. Studies have shown that the presence of solids influenced on the drag for ionic mobility and, consequently, on electrical conductivity of the sample (Palaniappan and Sastry, 1991b; Castro *et al.*, 2003b; Icier and Ilicali, 2004).

Table 4.12 – Kinetic parameters of the first-order model for ascorbic acid degradation in acerola pulp and acerola serum during ohmic and conventional heating.

Frequency (Hz)	<i>Acerola pulp</i>		<i>Acerola serum</i>	
	<i>K</i> (min ⁻¹)	<i>D</i> (min)	<i>K</i> (min ⁻¹)	<i>D</i> (min)
10	0.0016 ± 0.0001 ^a	1480 ± 72 ^a	0.00151 ± 0.00001 ^a	1524 ± 9 ^b
100	0.0012 ± 0.0001 ^b	1948 ± 50 ^b	0.00143 ± 0.00008 ^a	1612 ± 86 ^{b,c}
1000	0.0012 ± 0.0001 ^b	1927 ± 183 ^b	0.00144 ± 0.00003 ^a	1599 ± 37 ^b
10 ⁴	0.0012 ± 0.0001 ^b	1889 ± 124 ^b	0.00112 ± 0.00007 ^b	1923 ± 110 ^{a,c}
10 ⁵	0.0011 ± 0.0001 ^b	2145 ± 179 ^b	0.00123 ± 0.00003 ^b	1867 ± 39 ^c
Conventional	0.0012 ± 0.0001 ^b	1860 ± 151 ^b	0.00118 ± 0.00003 ^b	1951 ± 56 ^{a,c}

Mean of three replicates ± standard error; Means in the same column with different lowercase letters (a and b) are significantly different ($p < 0.05$).

Many studies have been conducted to evaluate the heating rates of solid-liquid mixtures (Sastry and Palaniappan, 1992a; Fryer *et al.*, 1993; Khalaf and Sastry, 1996; Salengke and Sastry, 2007a; Salengke and Sastry, 2007b). Sastry and Palaniappan (1992a) developed a three-dimensional finite element model for the ohmic heating of particle-liquid mixtures and found that particle-liquid mixtures heat at rates which depend on the relative conductivities of the phases, and the volume fractions of the respective phases. As reported by these authors, if the particle represents only a small part of the overall circuit resistance, it may thermally lag the fluid. This occurs with small particle concentrations, when the fluid conductivity is significantly greater than that of the particle, and offers sufficiently wide parallel conduction paths to the current. This is the case of the acerola pulp which has low solids concentration (mostly pectin, cellulose and sugars) with lower conductivity than the

liquid phase. According to Salengke and Sastry (2007b), when the medium is more conductive, the presence of solids lead to cold zones within the solid and also in the medium at shadow zones immediately in front/back of the particle. The pulp had insoluble solids (which are not present in the serum), what may increase the occurrence of cold spots in the medium.

The effects of the polarization stimulated by the oscillating electric field have also to be considered. The polarization process is critically dependent on the relaxation time of the molecular dipoles. Relaxation time refers to the time taken by the dipoles to revert to random orientation when the field is removed and is influenced by their molecular weight and mobility (Içier and Baysal, 2004; Heng *et al.*, 2010). As liquid and solids have different relaxation times, the polarization of the whole sample depends on the relative contribution of the phases present in the sample. The acerola pulp had higher solids content than the serum, which makes them to have different dielectric properties, and, consequently, different behavior when subjected to electric fields.

The ascorbic acid is a small polar water-soluble molecule (Nováková, Solich and Solichová, 2008). Even though its molecular weight is higher than the water, some considerations can be done comparing its behavior with the water molecule. When an electric field is applied at low frequencies to a polar liquid (like water), the time interval taken for the field to reverse its polarity would presumably be longer than the relaxation times of the molecules. This means that there is enough time available for the molecules to respond and orientate in accordance to the direction of field changes. As field frequency increases, the time interval between reverse movements in field polarity gradually becomes of a similar order to the relaxation times of the molecules. At this point, they still respond to the changing fields but with increasing lag time and energy absorption. At very high frequencies, the dipole motion can no longer keep up with the changing field. These molecules will cease to respond and remain in their random, steady state orientations (Içier and Baysal, 2004; Heng *et al.*, 2010).

However, in many materials, such as in acerola pulp, the water molecules are often chemically bound to other molecules in the material. The ascorbic acid is also chemically

bound to water and other substances due the presence of hydroxyls groups in its structure. According to Ryyänen (1995), hydrogen bonds restrict the free movement of the molecules and, therefore, bounded molecules possess longer relaxation times. In the same way, the extensive intermolecular bonding interactions prevalent in solid materials restrict dipolar orientations (Heng *et al.*, 2010). In this manner, different solids content may enhance bonding interactions and, consequently, influence the achievement of the equilibrium of the polarization process. These phenomena may have influenced the oxidation reactions, affecting the predisposition to hydrogen donation from ascorbic acid molecule.

This study highlights the importance of evaluating dielectric properties of food products to determine their behavior when subjected to an electric field strength. The increase in use of electrical heating methods in recent years requires the knowledge of electrical properties and their effects on food processing. Further work is necessary to have a better knowledge of the effects of the electric field frequency during ohmic heating on food properties and preservation.

4.4.4 Conclusion

This study investigated the influence of the presence of solids when using different frequencies (from 10 to 10^5 Hz) during ohmic heating on the degradation kinetics of ascorbic acid by comparing the results obtained for acerola pulp and acerola serum. The kinetic rate constants ranged from 1.1 to $1.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and 1.1 to $1.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for the pulp and the serum, respectively. A distinct behavior between the degradation kinetics of the pulp and the serum in the range of frequencies between 10 and 1000 Hz indicates that the presence of solids may have an influence on ascorbic acid degradation. The presence of solid particles might affect both the heating rates in the surrounding medium and the polarization process stimulated by the oscillating electric field. The pulp had insoluble solids which may have participated on bonding interactions that restrict the dipolar orientations affecting the relaxation time of the molecules. These phenomena may have influenced the hydrogen-donating capability in oxidation reactions.

4.5 Referências bibliográficas

- Amatore, C.; Berthou, M.; Hébert, S. Fundamental principles of electrochemical ohmic heating of solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.457, n.1-2, p.191-203, 1998.
- An, H.J.; King, J.M. Thermal Characteristics of Ohmically Heated Rice Starch and Rice Flours. *Journal of Food Science*, v.72, n.1, p.C084-C088, 2007.
- Aoac. *Official Methods of Analysis* Gaithersburg, MD, USA: AOAC International. 2005
- Arya, S.P.; Mahajan, M.; Jain, P. Photometric methods for the determination of vitamin C. *Analytical Sciences*, v.14, p.889-895, 1998.
- Arya, S.P.; Mahajan, M.; Jain, P. Non-spectrophotometric methods for the determination of vitamin C *Analytica Chimica Acta*, v.417, p.1-14, 2000.
- Assiry, A.; Sastry, S.K.; Samaranayake, C. Degradation kinetics of ascorbic acid during ohmic heating with stainless steel electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* v.33, p.187-196, 2003.
- Assiry, A.M.; Sastry, S.K.; Samaranayake, C.P. Influence of temperature, electrical conductivity, power and pH on ascorbic acid degradation kinetics during ohmic heating using stainless steel electrodes. *Bioelectrochemistry*, v.68, n.1, p.7-13, 2006.
- Assis, S.; Lima, D.C.; Oliveira, O.M.M.F. Activity of pectinmethylesterase, pectin content and vitamin C in acerola fruit at various stages of fruit development *Food Chemistry*, v.74, n.2, p.133-137, 2001.
- Bansal, B.; Chen, X.D. Effect of temperature and power frequency on Milk fouling in an ohmic heater. *Food and Bioproducts Processing*, v.84, n.C4, p.286-291, 2006.
- Bozkurt, H.; Icier, F. Ohmic cooking of ground beef: Effects on quality. *Journal of Food Engineering*, v.96, n.4, p.481-490, 2010.
- Castro, I.; Teixeira, J.A.; Salengke, S.; Sastry, S.K.; Vicente, A.A. The influence of field strength, sugar and solid Content on electrical conductivity of strawberry products *Journal of Food Process Engineering*, v.26, p.17-29, 2003.
- Castro, I.; Teixeira, J.A.; Salengke, S.; Sastry, S.K.; Vicente, A.A. Ohmic heating of strawberry products: electrical conductivity measurements and ascorbic acid degradation kinetics. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v.5, n.1, p.27-36, 2004.
- De Alwis, A.a.P.; Fryer, P.J. A finite-element analysis of heat generation and transfer during ohmic heating of food. *Chemical Engineering Science*, v.45, n.6, p.1547-1559, 1990.

De Alwis, A.a.P.; Fryer, P.J. Operability of the ohmic heating process: Electrical conductivity effects. *Journal of Food Engineering*, v.15, n.1, p.21-48, 1992.

De Assis, S.A.; Lima, D.C.; Oliveira, O.M.M.F. Activity of pectinmethylesterase, pectin content and vitamin C in acerola fruit at various stages of fruit development. *Food Chemistry*, v.74, p.133-137, 2001.

De Quirós, A.R.; Fernández-Arias, M.; López-Hernández, J. A screening method for the determination of ascorbic acid in fruit juices and soft drinks. *Food Chemistry* v.116, p.509-512, 2009.

Eison-Perchonok, M.H.; Downest, W. Kinetics of Ascorbic Acid Autoxidation as a Function of Dissolved Oxygen Concentration and Temperature. *Journal of Food Science*, v.47, p.765-767, 1982.

Esteve, M.J.; Frígola, A.; Martorell, L.; Rodrigo, C. Kinetics of green asparagus ascorbic acid heated in a high-temperature thermoresistometer. *Z Lebensm Unters Forsch A*, v.208, p.144-147, 1999.

Fda. Kinetics of microbial inactivation for alternative food processing technologies: Ohmic and inductive heating: Department of Health and Human Services. 2010 2000.

Fennema, O.R. *Food Chemistry*. New York, USA: CRC Press. 1996. 1144 p.

Fontannaz, P.; Kilinc, T.; Heudi, O. HPLC-UV determination of total vitamin C in a wide range of fortified food products. *Food Chemistry* v.94, p.626-631, 2006.

Fryer, P.J.; De Alwis, A.a.P.; Koury, E.; Stapley, A.G.F.; Zhang, L. Ohmic Processing of Solid-Liquid Mixtures: Heat Generation and Convection Effects. *Journal of Food Engineering* v.18, p.101-125, 1993.

Furusawa, N. Rapid high-performance liquid chromatographic identification/quantification of total vitamin C in fruit drinks. *Food Control* v.12, p.27-29, 2001.

Fustier, P.; St-Germain, F.; Lamarche, F.; Mondor, M. Non-enzymatic browning and ascorbic acid degradation of orange juice subjected to electroreduction and electro-oxidation treatments. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v.12, p.491-498, 2011.

Giannakourou, M.C.; Taoukis, P.S. Kinetic modelling of vitamin C loss in frozen green vegetables under variable storage conditions. *Food Chemistry* v.83 p.33-41, 2003.

Goullieux, A.; Pain, J.P. Ohmic Heating. In: D.-W. Sun (Ed.). *Emerging technologies for food processing*. Italy: Elsevier Academic Press, 2005. Ohmic Heating, p.549

Gregory, J. Vitamins. In: O. R. Fennema, D. Srinivasan *et al.* (Ed.). *Food Chemistry*. New York, USA: CRC Press, 1996. Vitamins, p.1144

Heng, P.W.S.; Loh, Z.H.; Liew, C.V.; Lee, C.C. Dielectric properties of pharmaceutical materials relevant to microwave processing: Effects of field frequency, material density, and moisture content. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v.99, n.2, p.941 - 956, 2010.

Hernández, Y.; Lobo, M.G.; González, M. Determination of vitamin C in tropical fruits: A comparative evaluation of methods. *Food Chemistry*, v.96, p.654-664, 2006.

Hunter, R.S. Scales for measurements of color differences. In: (Ed.). *Measurement of Appearance*. NY: Wiley-Interscience, 1975. Scales for measurements of color differences, p.133

Ibrahim, E.S. Corrosion control in electric power systems. *Electric Power Systems Research* v.52, p.9-17, 1999.

Içier, F.; Baysal, T. Dielectrical Properties of Food Materials - 1: Factors Affecting and Industrial Uses. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v.44, n.6, 2004/11/01, p.465-471, 2004.

Icier, F.; Ilicali, C. Electrical conductivity of apple and sourcherry juice concentrates during ohmic heating. *Journal of Food Process Engineering*, v.27, n.3, p.159-180, 2004.

Icier, F.; Yildiz, H.; Baysal, T. Peroxidase inactivation and colour changes during ohmic blanching of pea puree. *Journal of Food Engineering*, v.74, n.3, p.424-429, 2006.

Imai, T.; Uemura, K.; Ishida, N.; Yoshizaki, S.; Noguchi, A. Ohmic heating of Japanese White Radish *Raphanus sativus* L. *International Journal of Food Science and Technology*, v.30, n.4, p.461-472, 1995a.

Imai, T.; Uemura, K.; Ishida, N.; Yoshizaki, S.; Noguchi, A. Ohmic heating of Japanese white radish *Raphanus sativus* L. *International Journal of Food Science & Technology*, v.30, n.4, p.461-472, 1995b.

Kabasakalis, V.; Siopidou, D.; Moshatou, E. Ascorbic acid content of commercial fruit juices and its rate of loss upon storage. *Food Chemistry*, v.70, p.325-328, 2000.

Khalaf, W.G.; Sastry, S.K. Effect of fluid viscosity on the ohmic heating rate of solid-liquid mixtures. *Journal of Food Engineering*, v.27, p.145-158, 1996.

Kulshrestha, S.; Sastry, S.K. Frequency and voltage effects on enhanced diffusion during moderate electric field (MEF) treatment. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v.4, n.2, p.189-194, 2003.

Kulshrestha, S.A.; Sastry, S.K. Low-frequency dielectric changes in cellular food material from ohmic heating: Effect of end point temperature. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v.7, n.4, p.257-262, 2006.

- Kumar, V.B.A.; Mohan, T.C.K.; Murugan, K. Purification and kinetic characterization of polyphenol oxidase from Barbados cherry (*Malpighia glabra* L.). *Food Chemistry*, v.110, p.328-333, 2008.
- Lakkakula, N.R.; Lima, M.; Walker, T. Rice bran stabilization and rice bran oil extraction using ohmic heating. *Bioresource Technology*, v.92, n.2, p.157-161, 2004.
- Lee, J.; Durst, R.W.; Wrolstad, R.E. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the ph differential method: Collaborative study. *Journal of AOAC International*, v.88, n.5, p.1269-1278, 2005.
- Lee, S.K.; Kader, A.A. Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops. *Postharvest Biology and Technology* v.20 p.207–220, 2000.
- Leizeron, S.; Shimoni, E. Effect of Ultrahigh-Temperature Continuous Ohmic Heating Treatment on Fresh Orange Juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.53, n.9, 2005/05/01, p.3519-3524, 2005.
- Lima, J.R.; Elizondo, N.J.; Bohuon, P. Kinetics of ascorbic acid degradation and colour change in ground cashew apples treated at high temperatures (100–180°C). *International Journal of Food Science and Technology*, v.45, p.1724-1731, 2010.
- Lima, M.; Heskitt, B.F.; Burianek, L.L.; Nokes, S.E.; Sastry, S.K. Ascorbic acid degradation kinetics during conventional and ohmic heating. *Journal of Food Processing and Preservation*, v.23, n.5, p.421-443, 1999.
- Lima, M.; Heskitt, B.F.; Sastry, S.K. The effect of frequency and wave form on the electrical conductivity-temperature profiles of turnip tissue. *Journal of Food Process Engineering*, v.22, n.1, p.41-54, 1999.
- Lima, M.; Sastry, S.K. The effects of ohmic heating frequency on hot-air drying rate and juice yield. *Journal of Food Engineering*, v.41, p.115-119., 1999.
- Loghavi, L.; Sastry, S.K.; Yousef, A.E. Effect of moderate electric field frequency on growth kinetics and metabolic activity of *Lactobacillus acidophilus*. *Biotechnology Progress*, v.24, p.148-153, 2008.
- Loghavi, L.; Sastry, S.K.; Yousef, A.E. Effects of moderate electric field frequency and growth stage on the cell membrane permeability of *Lactobacillus acidophilus*. *Biotechnology Progress*, v.25, n.1, p.85-94, 2009.
- Louarme, L.; Billaud, C. Evaluation of ascorbic acid and sugar degradation products during fruit dessert processing under conventional or ohmic heating treatment. *LWT - Food Science and Technology*, n.0.

Mercali, G.D.; Jaeschke, D.P.; Tessaro, I.C.; Marczak, L.D.F. Study of vitamin C degradation in acerola pulp during ohmic and conventional heat treatment. *LWT - Food Science and Technology*, v.47, n.1, p.91-95, 2012.

Mezadri, T.; PáRez-GãLvez, A.; Hornero-MãNdez, D.M. Carotenoid pigments in acerola fruits (*Malpighia emarginata* DC.) and derived products. *European Food Research and Technology*, v.220, n.1, p.63-69, 2005.

Mezquita, P.C.; Vigoa, Y.G. La acerola. Fruta marginada de America con alto contenido de acido ascorbico. *Alimentaria*, v.37, p.113-124, 2000.

North, A.M. Dielectric relaxation in polymer solutions. *Chemical Society Reviews*, v.1, n.1, p.49-72, 1972.

Nováková, L.; Solich, P.; Solichová, D. HPLC methods for simultaneous determination of ascorbic and dehydroascorbic acids. *Trends in Analytical Chemistry*, v.27, n.10, p.942-958, 2008.

Odriozola-Serrano, I.; Hernández-Jover, T.; Martín-Belloso, O. Comparative evaluation of UV-HPLC methods and reducing agents to determine vitamin C in fruits. *Food Chemistry* v.105, p.1151-1158, 2007.

Odriozola-Serrano, I.; Soliva-Fortuny, R.; Gimeno-añÓ, V.; MartíN-Belloso, O. Kinetic Study of Anthocyanins, Vitamin C, and Antioxidant Capacity in Strawberry Juices Treated by High-Intensity Pulsed Electric Fields. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.56, n.18, 2008/09/24, p.8387-8393, 2008.

Palaniappan, S.; Sastry, S.K. Electrical conductivities of selected solid foods during ohmic heating. *Journal of Food Process Engineering*, v.14, n.3, p.221-236, 1991a.

Palaniappan, S.; Sastry, S.K. Electrical conductivity of selected juices: influences of temperature, solids content, applied voltage, and particle size. *Journal of Food Process Engineering*, v.14, n.4, p.247-260, 1991b.

Palaniappan, S.; Sastry, S.K. Effects of electroconductive heat treatment and electrical pretreatment on thermal death kinetics of selected microorganisms. *Biotechnology and Bioengineering*, v.39, p.225-232, 1992.

Qihua, T.; Jindal, V.K.; Van Winden, J. Design and performance evaluation of an ohmic heating unit for liquid foods. . *Computers and Electronics in Agriculture*, v.9, p.243-253, 1993.

Romeu-Nadal, M.; Castellote, A.I.; Gayà, A.; López-Sabater, M.C. Effect of pasteurisation on ascorbic acid, dehydroascorbic acid, tocopherols and fatty acids in pooled mature human milk. *Food Chemistry* v.107, p.434-438, 2008.

Romeu-Nadal, M.; Morera-Pons, S.; Castellote, A.I.; López-Sabater, M.C. Rapid high-performance liquid chromatographic method for Vitamin C determination in human milk versus an enzymatic method. *Journal of Chromatography B*, v.830 p.41-46, 2006.

Ruan, R.; Ye, X.; Chen, P.; Doona, C.J. Ohmic heating. In: P. Richardson (Ed.). *Thermal technologies in food processing*. Londres: Woodhead Publishing Limited, 2001. Ohmic heating

Ryynänen, S. The electromagnetic properties of food materials: A review of the basic principles. *Journal of Food Engineering*, v.26, n.4, p.409-429, 1995.

Salengke, S.; Sastry, S.K. Experimental investigation of ohmic heating of solid-liquid mixtures under worst-case heating scenarios. *Journal of Food Engineering*, v.83, n.3, p.324-336, 2007a.

Salengke, S.; Sastry, S.K. Models for ohmic heating of solid-liquid mixtures under worst-case heating scenarios. *Journal of Food Engineering*, v.83, n.3, p.337-355, 2007b.

Samaranayake, C.P.; Sastry, S.K. Electrode and pH effects on electrochemical reactions during ohmic heating. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.577, n.1, p.125-135, 2005.

Sarang, S.; Sastry, S.K.; Knipe, L. Electrical conductivity of fruits and meats during ohmic heating. *Journal of Food Engineering*, v.87, n.3, p.351-356, 2008.

Sastry, S.; Palaniappan, S. Mathematical modeling and experimental studies on ohmic heating of liquid-particle mixtures in a static heater. *Journal of Food Process Engineering* v.15, p.241-261, 1992.

Sastry, S.K.; Salengke, S. Ohmic heating of solid-liquid mixtures: a comparison of mathematical models under worst-case heating conditions. *Journal of Food Process Engineering*, v.21, p.441-458, 1998.

Serpen, A.; Gökmen, V. Reversible degradation kinetics of ascorbic acid under reducing and oxidizing conditions. *Food Chemistry* v.104, p.721-725, 2007.

Shynkaryk, M.V.; Ji, T.; Alvarez, V.B.; Sastry, S.K. Ohmic Heating of Peaches in the Wide Range of Frequencies (50 Hz to 1 MHz). *Journal of Food Science*, v.75, n.7, p.E493-E500, 2010.

Soares Filho, W.S.; Oliveira, J.R.P. Introdução. In: R. Ritzinger, A. K. Kobayashi *et al.* (Ed.). *A cultura da aceroleira*. Cruz das Almas, BA: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2003. Introdução, p.198

Somavat, R.; Mohamed, H.M.H.; Chung, Y.-K.; Yousef, A.E.; Sastry, S.K. Accelerated inactivation of *Geobacillus stearothermophilus* spores by ohmic heating. *Journal of Food Engineering*, v.108, n.1, p.69-76, 2012.

Stirling, R. Ohmic heating - A new process for the food industry. *Power Engineering Journal*, v.1, n.6, p.365-371, 1987.

Vieira, M.C.; Teixeira, A.A.; Silva, C.L.M. Mathematical modeling of the thermal degradation kinetics of vitamin C in cupuacçu (*Theobroma grandiflorum*) nectar. *Journal of Food Engineering* v.43, p.1-7, 2000.

Vikram, V.B.; Ramesh, M.N.; Prapulla, S.G. Thermal degradation kinetics of nutrients in orange juice heated by electromagnetic and conventional methods. *Journal of Food Engineering* v.69, p.31-40, 2005.

Wang, W.-C.; Sastry, S.K. Effects of moderate electrothermal treatments on juice yield from cellular tissue. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v.3, n.4, p.371-377, 2002.

Waterhouse, A.L. Determination of Total Phenolics. In: R. E. Wrolstad (Ed.). *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*. New York: Wiley, 2003. Determination of Total Phenolics

Capítulo 5 - Estudo da degradação de antocianinas em polpa de acerola durante tratamento térmico

Neste capítulo é apresentada uma revisão geral sobre antocianinas, abordando aspectos relacionados com a sua degradação durante o processamento de alimentos. Na sequência, é apresentado um estudo envolvendo a degradação de antocianinas em polpa de acerola após o tratamento térmico da mesma utilizando o processo de aquecimento ôhmico e convencional.

5.1 Revisão bibliográfica e fundamentos teóricos

As antocianinas são pigmentos pertencentes ao grupo dos flavonoides e são responsáveis pela coloração azul, roxo, violeta, magenta, vermelho e laranja de diversas plantas, frutas, flores e folhas. Dentre os compostos fenólicos, os flavonoides compreendem um grande grupo, possuindo grande potencial antioxidante. As antocianinas pertencem a esse grupo devido à característica de seu esqueleto carbônico, sendo a sua estrutura composta por dois anéis aromáticos ligados por três carbonos, $C_6C_3C_6$ (Fennema, 2010).

A Figura 5.1 apresenta a estrutura básica de uma molécula de antocianina, o 2-fenilbenzopirílio do sal flavílico. Mais de 600 tipos de antocianinas já foram identificadas, e os compostos diferem entre si no número de hidroxilas ou metoxilas presentes, no tipo, número e lugares onde estão ligados os açúcares e nos tipos e números de ácidos alifáticos ou aromáticos ligados aos açúcares da molécula (Kowalczyk *et al.*, 2003; Fennema, 2010). Os

açúcares mais comumente ligados a esses compostos (geralmente no carbono 3 e no caso de dois açúcares também no carbono 5) são glicose, ramnose, xilose, galactose, arabinose e frutose, podendo ocorrer como mono, di e triglicosídeos, glicosilados diretamente na aglicona. Os açúcares podem ou não estar acilados por ácidos aromáticos (p-cumárico, ferúlico, caféico, p-hidroxibenzóico, gálico e sinápico) ou por ácidos alifáticos (malônico, acético, succínico, oxálico e málico) (Francis e Markakis, 1989; Fennema, 2010).

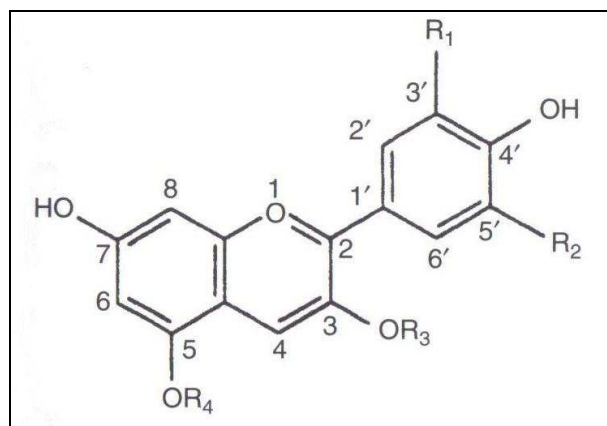


Figura 5.1 – Cátion flavílico. R_1 e $R_2 = -H, -OH$ ou $-CH_3$, $R_3 =$ açúcares, $R_4 = -H$ ou açúcares. Fonte: Fennema (2010).

Quando o grupamento do açúcar é hidrolisado, o composto é denominado antocianidina. Existem 19 antocianidinas na natureza, no entanto, apenas as seis ocorrem comumente em alimentos: pelargonidina, malvinidina, cianidina, peonidina, delphinidina e petunidina. É possível obter esses compostos através da hidrólise dos açúcares ligados à molécula (Francis e Markakis, 1989; Bravo, 1998a; Da Costa, Horton e Margolis, 2000; Shahidi e Nacz, 2004). Na Figura 5.2 são apresentadas as seis antocianidinas descritas anteriormente. É possível observar que o aumento das substituições nos radicais resulta em aumento da tonalidade.

A cor das antocianinas ou das antocianidinas resultam da excitação de uma molécula pela luz visível. A facilidade com a qual uma molécula é excitada depende da mobilidade eletrônica de sua estrutura. As ligas duplas, presentes nas antocianinas e nas antocianidinas, são facilmente excitáveis, sendo sua presença essencial para a cor. O aumento da tonalidade

resulta de uma mudança batocrômica, ou seja, a banda de absorção da luz na faixa de espectro visível muda de um comprimento de onda pequeno para um grande. Os efeitos batocrômicos são causados por grupos auxocromos, que não tem propriedades de cromóforo por si só, mas causam aumento da tonalidade quando ligados à molécula.

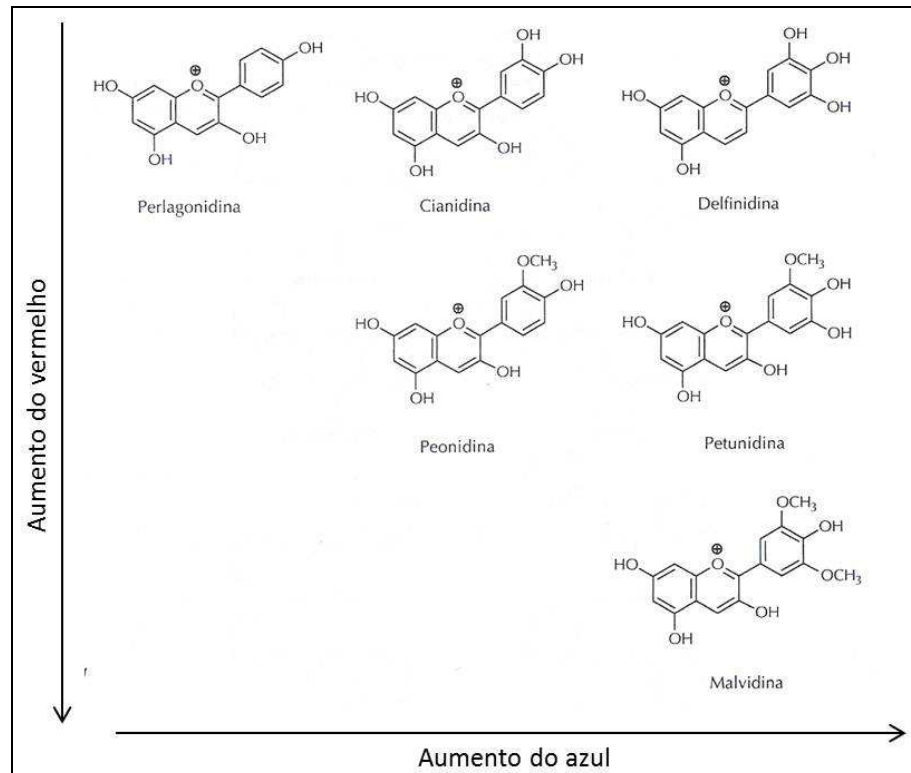


Figura 5.2 – Estrutura das principais antocianidinas. Fonte: Fennema (2010).

A estabilidade química das antocianinas é o foco principal de muitos estudos, devido ao grande potencial de aplicação, aos seus efeitos benéficos e ao seu uso como alternativa aos corantes artificiais nos alimentos. Esses pigmentos são facilmente degradados durante o processamento de alimentos. A instabilidade destes compostos está relacionada à composição inicial do produto de origem, sendo influenciada pelo tipo de antocianinas (estrutura química) e pela presença de determinados componentes dos alimentos como enzimas, íons metálicos, ácido ascórbico, dióxido sulfúrico, açúcares e copigmentos. Porém, os principais responsáveis pela degradação das antocianinas são fatores externos como temperatura, pH, luz e a presença de oxigênio (Francis e Markakis, 1989; Castañeda-Ovando *et al.*, 2009; Fennema, 2010).

Durante o tratamento térmico, a estabilidade das antocianinas é bastante afetada pela temperatura. O mecanismo de degradação das antocianinas com a temperatura ainda não foi completamente elucidado. Alguns estudos indicam que durante o aquecimento o equilíbrio se desloca no sentido de formação das chalconas, resultando em um decréscimo das formas coloridas (Mazza e Brouillard, 1987; Furtado *et al.*, 1993; Yúfera, 1998; Fennema, 2010).

Os métodos mais comumente utilizados na determinação do teor de antocianinas em alimentos são o método do pH diferencial, no qual se utiliza o espectrofotômetro, e o método que utiliza a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Outras técnicas de análise aparecem em menor quantidade como a eletroforese capilar e a cromatografia líquida associada à espectrometria de massa. A identificação e quantificação de antocianinas em alimentos por HPLC é bastante complicada. Por existirem mais de 600 compostos já identificados, é inviável a aquisição e elaboração de curvas para todos os padrões. Por hidrólise ácida é possível quebrar as ligações glicosídicas das moléculas, diminuindo consideravelmente o número de compostos que podem ser encontrados. Através desse processo são obtidas as antocianidinas, que nos alimentos se apresentam em apenas seis formas e cujos padrões encontram-se comercialmente disponíveis.

5.2 Artigo: Degradation kinetics of anthocyanins in acerola pulp: Comparison between ohmic and conventional heat treatment

Authors: Giovana Domeneghini Mercali, Débora Pez Jaeschke, Isabel Cristina Tessaro, Ligia Damasceno Ferreira Marczak

Institutions: Chemical Engineering Department, Federal University of Rio Grande do Sul, Rua Engenheiro Luiz Englert s/n - Porto Alegre, RS 90040-040 – Brazil.

Esta parte do estudo, que aborda a cinética de degradação de antocianinas em polpa de acerola durante o tratamento térmico utilizando aquecimento ôhmico e aquecimento convencional, será apresentada em inglês na forma de artigo, pois esses resultados foram publicados no *Food Chemistry* (v.136, p.853-857, 2013).

O presente trabalho foi desenvolvido no LATEPA, situado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, na cidade de Porto Alegre, Estado do Rio Grande do Sul, Brasil.

Abstract

Degradation kinetics of monomeric anthocyanins in acerola pulp during thermal treatment by ohmic and conventional heating was evaluated at different temperatures (75-90 °C). Anthocyanin degradation fitted a first-order reaction model and the rate constants ranged from 5.9 to 19.7 x 10⁻³ min⁻¹. There were no significant differences between the rate constants of the ohmic and conventional heating processes at all evaluated temperatures. D-values ranged from 116.7 to 374.5 for ohmic heating and from 134.9 to 390.4 for conventional heating. Values of the free energy of inactivation were within the range of 100.19 and 101.35 kJ mol⁻¹. The enthalpy of activation presented values between 71.79 and 71.94 kJ mol⁻¹ and the entropy of activation ranged from -80.15 to -82.63 J mol⁻¹ K⁻¹. Both heating technologies showed activation energy of 74.8 kJ mol⁻¹ and close values for all thermodynamic parameters, indicating similar mechanisms of degradation.

Keywords: thermal processing, ohmic heating, anthocyanins, acerola pulp.

5.2.1 Introduction

Acerola fruit (*Malpighia emarginata* D.C.), also known as Barbados Cherry, is known for its high nutritional value, especially because of its substantial content of vitamin C, associated with the presence of anthocyanins, carotenoids and elements such as iron and calcium. Anthocyanins are polyphenolic pigments responsible for the red, blue, and purple colours of many fruits and vegetables. Musser, Lemos, de Lima, Melo, Lederman and dos Santos (2004) evaluated the anthocyanin content of mature acerola fruits from 12 genotypes harvested at three different seasons and the results showed an average variation between 3.8 and 47.4 mg/100g. Studies carried out for identification of anthocyanin pigments in acerola pulp found that the fruit exhibited two types of anthocyanins: cyanidin 3-rhamnoside and pelargonidin 3-rhamnoside (De Rosso *et al.*, 2008).

These brightly colored compounds have a significant antioxidant capacity and they play a potentially important role in human health by reducing risks of cancer, cardiovascular disease, and other pathologies (Bravo, 1998b; Konczak and Zhang, 2004). Nevertheless, anthocyanins easily degrade during food processing and storage, being highly sensitive to factors such as, light, pH, temperature, presence of oxygen and enzymes (Fennema, 1996).

Food processing generally includes heat treatments that effectively preserve foodstuffs and also provide desirable sensory properties. However, current knowledge indicates that heat processing, particularly under severe conditions, may affect anthocyanin levels in fruit products and vegetables (Jiménez *et al.*, 2010; Moreira *et al.*, 2010; Hou *et al.*, 2011). Therefore, over the years new thermal and non-thermal technologies have emerged to reduce or eliminate the exposure of food to heat. Ohmic heating is one alternative to thermal food processing whereby the electrical resistance of the food itself generates heat as current is passed through it. This technology allows high-temperature/short-time processing of particulates, thus avoiding excessive thermal damage to labile substances, such as vitamins and pigments (Palaniappan and Sastry, 1991b; Castro *et al.*, 2004).

The objective of the present study was to comparatively evaluate the effect of ohmic heating (*OH*) and conventional heating (*CV*) on the degradation kinetics of monomeric anthocyanins of acerola pulp at temperatures ranging from 75 to 90 °C.

5.2.2 Materials and methods

Acerola Pulp

Acerola pulp was supplied by *Mais Fruta* Company (Jarinu, SP, Brazil). The product presented high moisture content, approximately 92%, pH value of 3.3 and soluble solids of 7.2 °Brix.

Ohmic heating process

The experimental setup, described in details by Mercali, Jaeschke, Tessaro and Marczak (2012), comprises a power supply, a variable transformer (*Sociedade Técnica*

Paulista LTDA, model Varivolt, São Paulo, SP, Brazil), a stabilizer (*Forceline*, model EV 1000 T/2-2, São Paulo, SP, Brazil), a data acquisition system, a computer and an ohmic cell. The ohmic cell was a 400 ml water jacket glass vessel. The electric field frequency used was 60 Hz. The electrodes were made of platinum, with cross-sectional areas of 7.0 cm². The cell was placed on a magnetic stirrer plate (*Instrulab*, Model ARE, Brazil) for agitation of the product during heating.

The kinetic experiments were conducted at 75, 80, 85 and 90 °C. Samples were withdrawn at various heating times (0, 15, 30, 45, 60, 75 and 90 min.). In order to eliminate the heating time as a variable during the experiments, the time-temperature histories in conventional and ohmic processes were matched using the following control strategy. A temperature-controlled water bath (*Lauda*, model T, Germany) was connected to the ohmic cell to heat the sample at one degree above the desired temperature of the study. When this temperature was reached, the pump was turned off. The water in the jacket was removed while the temperature of the sample gradually decreased. When the sample reached the desired temperature, the first sample, associated with time zero, was collected. Then, the ohmic heater was turned on using 25 V to maintain the desired temperature inside the cell during 90 min.

Although one of the advantages of ohmic heating over the conventional process is that food exposure to heat is significantly reduced due to more rapidly temperature increments, this heating procedure was necessary to evaluate the non-thermal effects of electricity during the thermal treatment. Figure 5.3 presents plots of temperature against time for ohmic and conventional heating experiments conducted at 75 and 90 °C. The time-temperature histories at 80 and 85 °C showed a similar plot behaviour.

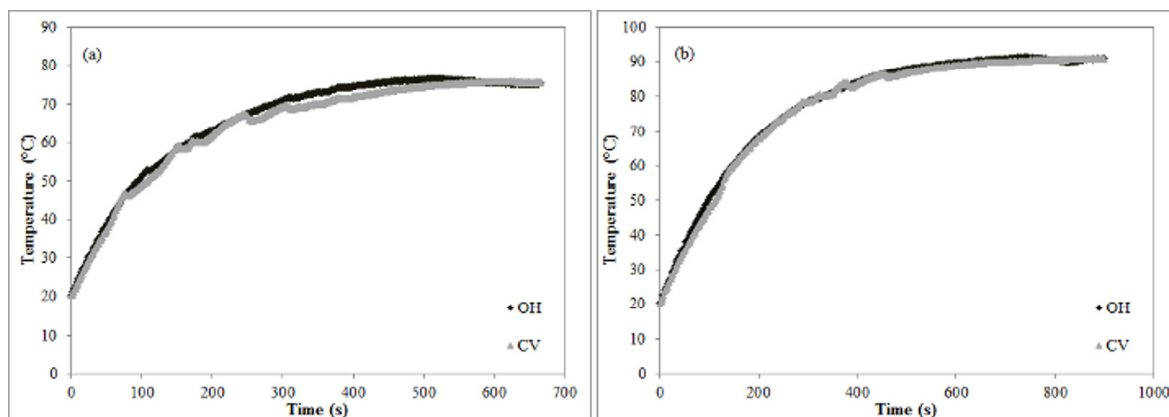


Figure 5.3 – Time-temperature histories in the conventional and ohmic heating processes for experiments carried out at (a) 75 and (b) 90 °C.

Conventional heating process

The conventional heating process was carried out in the ohmic cell without the presence of the electrodes. The same thermostatic water bath (*Lauda*, model T, Germany) was used to heat the samples. The experiments were conducted at the same range of temperatures (75 – 90 °C) and the samples were withdrawn at same heating times (0 – 90 min).

Determination of monomeric anthocyanin content

The monomeric anthocyanin content of the samples was analyzed by UV-Visible spectroscopy using the pH-differential method (Lee, Durst and Wrolstad, 2005). Briefly, the samples were centrifuged (*Cientec*, model 500R, Piracicaba, SP, Brazil) at 5 °C (10 min, 3000×g). Then, two dilutions of the sample were prepared using the supernatant: one with potassium chloride buffer, pH 1.0; and the other with sodium acetate buffer, pH 4.5. These dilutions were sat out at room temperature for 20 min. The absorbance of the samples was calculated using Equation 5.1:

$$A = (A_{520} - A_{700})_{pH1,0} - (A_{520} - A_{700})_{pH4,5} \quad (5.1)$$

where A_{520} is the absorbance at the wavelength 520 nm and A_{700} is the absorbance at the wavelength 700 nm.

The monomeric anthocyanin content of the sample was calculated using Equation 5.2:

$$\text{Anthocianins}(mg/L) = \frac{A \times MW \times FD \times 10^3}{\varepsilon \times l} \quad (5.2)$$

where MW is the molar weight ($g \cdot mol^{-1}$), DF is the dilution factor, ε is the molar absorptivity ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) and l is pathlength of the cuvette (cm).

Determination of the kinetic parameters

In accordance with previous studies, anthocyanins follow first-order degradation kinetics:

$$C = C_0 \exp(-k \cdot t) \quad (5.3)$$

where t is the time (min), k is the first order kinetic rate constant (min^{-1}), C_0 and C are the anthocyanin content ($mg L^{-1}$) at time zero and t , respectively.

The decimal reduction time (D -value), which is the time needed for a tenfold reduction of the initial concentration at a given temperature, is related to k -values according to Equation 5.4:

$$D = \frac{\ln(10)}{k} \quad (5.4)$$

The half-life ($t_{1/2}$) value of degradation is given by the Equation 5.5:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (5.5)$$

Thermodynamic analysis

The activation energy was obtained by nonlinear regression using Equation 5.6, which is the combination of the first-order model and Arrhenius equation. In this manner, a more precise estimation is obtained since all data is used at once to estimate the activation energy.

$$\frac{C}{C_0} = \exp \left\{ -k_{ref} \cdot \exp \left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \cdot t \right\} \quad (5.6)$$

where T_{Ref} is the reference temperature (82.5 °C), k_{Ref} is the anthocyanin loss rate at T_{Ref} (min^{-1}), E_a is the activation energy (J mol^{-1}), R is the ideal gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) and T is the temperature (K).

The activation enthalpy ($\Delta H^\#$) and the free energy of inactivation ($\Delta G^\#$) at each temperature studied were obtained using Equations 5.7 and 5.8, respectively:

$$\Delta H^\# = E_a - R \cdot T \quad (5.7)$$

$$\Delta G^\# = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{k \cdot h}{k_B \cdot T} \right) \quad (5.8)$$

where h ($6.6262 \times 10^{-34} \text{ J s}$) is the Planck's constant and k_B ($1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) is the Boltzmann's constant.

From Equations 5.7 and 5.8, it is possible to calculate the activation entropy ($\Delta S^\#$):

$$\Delta S^\# = \frac{\Delta H^\# - \Delta G^\#}{T} \quad (5.9)$$

Statistical analysis

Two independent experiments were carried out for each temperature and type of heating technology evaluated. Monomeric anthocyanin assays were performed in duplicate for each experiment. The mean values of the two independent experiments were fit to the first-order Arrhenius model by nonlinear estimation using Matlab 5.3 (The MathWorks Inc., USA). Statistical significance was determined by Tukey test (5% of confidence level) using Statistica 7.0 software for Windows (Statsoft®, Tulsa, OK, USA).

The average errors between the experimental values and the values predicted by the models were calculated by Equation 5.10:

$$E(\%) = \frac{100}{m} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{\text{exp}} - y_{\text{pred}}}{y_{\text{exp}}} \right| \quad (5.10)$$

where E is the average error, m is the number of experimental data points, y_{exp} are the experimental values and y_{pred} are the values predicted by the model.

The goodness of fit of the proposed models was estimated by means of the determination coefficient (R^2), the Chi-squared parameter (χ^2) and the standard error of means ($S.E.M.$). Chi-squared and $S.E.M.$ parameters were calculated by Equations 5.11 and 5.12, respectively:

$$\chi^2 = \frac{\sum (y_{exp} - y_{pred})^2}{(m - p)} \quad (5.11)$$

$$S.E.M. = \frac{\sum (y_{exp} - y_{pred})^2}{\sqrt{m}} \quad (5.12)$$

where p is the number of parameters.

5.2.3 Results and discussion

Monomeric anthocyanin degradation

The average concentration of monomeric anthocyanins in the acerola pulp (fresh sample) was 6.36 ± 0.24 mg/100 g. Studies conducted by de Rosso *et al.* (2008) analyzed the composition of two Brazilian acerola varieties and similar values were found: Waldy variety showed total anthocyanin content of 6.5–7.6 mg/100 g, while 7.9–8.4 mg/100 g were found for Olivier variety.

The relationship between the monomeric anthocyanin concentration and time during treatment by ohmic and conventional heating is presented in Figure 5.4 and Figure 5.5. The anthocyanin degradation percentage after 90 min of ohmic heating at 75 °C and 90 °C was approximately 46% and 84%, respectively. For the conventional heating process, the degradation percentage after 90 min at 75 °C and 90 °C was 43% and 80%, respectively. Sadilova, Carle and Stintzing (2007) observed that elderberry anthocyanin content dropped from 194 mg L⁻¹ to 46 mg L⁻¹ after 4 h of heating at 95 °C. However, the same authors verified that anthocyanins from black carrots had a similar decrease after 6 h of thermal

exposure, reflecting its higher heat resistance. As observed in Figure 5.4 and Figure 5.5, the magnitude and the duration of heating have a strong influence on anthocyanin stability. However, recent studies have shown that anthocyanin stability is not just a function of the processing temperature but is in turn influenced by the intrinsic properties of the product and the process characteristics (Garzón and Wrolstad, 2002; Lee, Durst and Wrolstad, 2002; Kirca, Özkan and Cemeroglu, 2007; Wang and Xu, 2007).

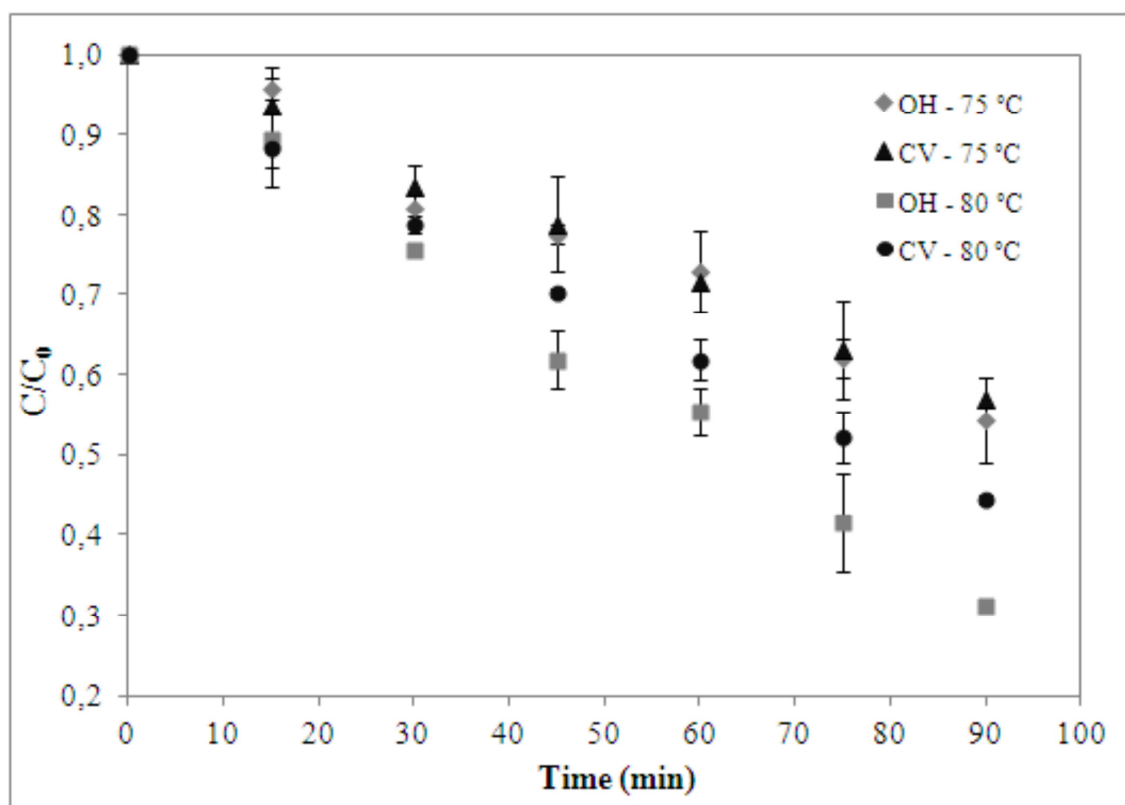


Figure 5.4 – Thermal degradation of anthocyanins during ohmic and conventional heating processes at 75 e 80 °C.

Quite little is known about the mechanistic aspects of anthocyanin degradation; some studies suggested the first degradation step is the opening of the pyrilium ring and chalcone glycoside formation. The latter would be cleaved to yield the chalcone, which, due to its thermolability, instantly degrades into a phenolic acid and aldehyde (Markaris, Livingston and Fellers, 1957; Sadilova, Carle and Stintzing, 2007).

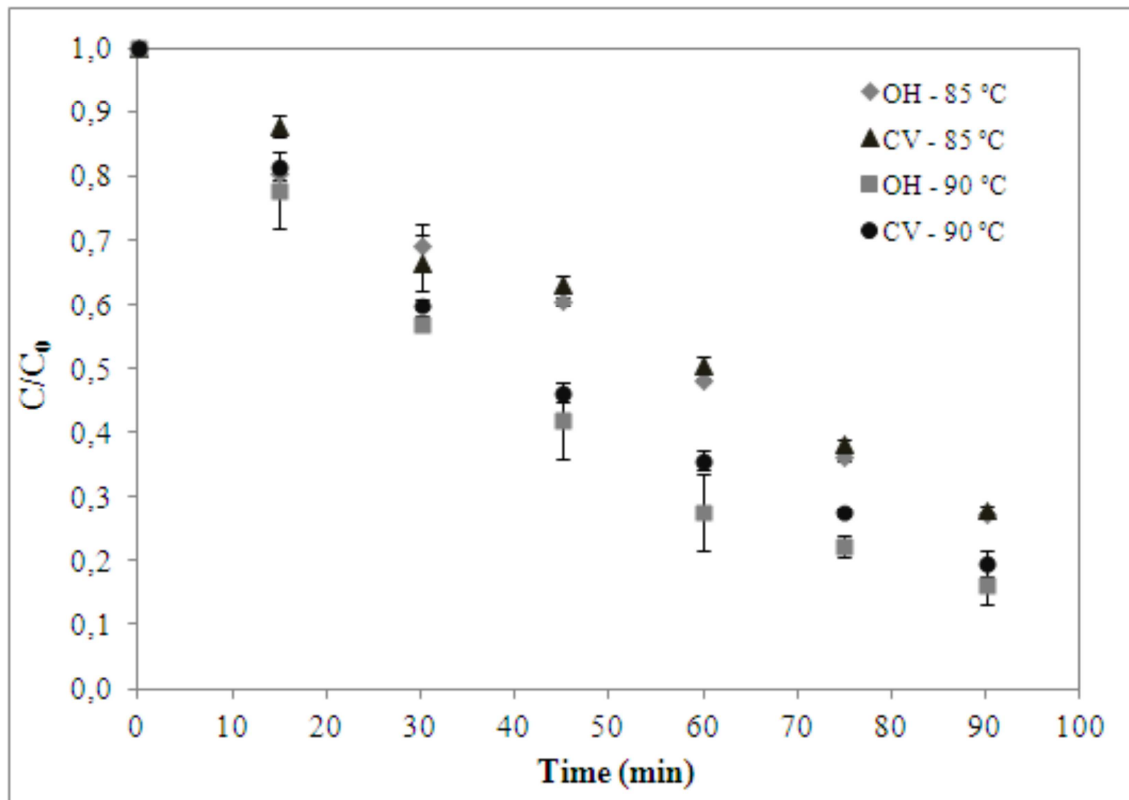


Figure 5.5 – Thermal degradation of anthocyanins during ohmic and conventional heating processes at 85 e 90 °C.

First-order model and Thermodynamic analysis

The results of anthocyanin concentration against time were fitted to the first-order equation by nonlinear estimation. The quality of the adjustment was evaluated through the statistical parameters presented in Table 5.1. The accuracy of the first-order model is confirmed by the small deviation between the values estimated by the model and the experimental data. The determination coefficients (R^2) presented values higher than 0.96 for all treatments, and χ^2 and $S.E.M.$ values were low. These results suggest that the first-order model is suitable for predicting anthocyanin degradation of acerola pulp during ohmic and conventional heating at temperatures ranging from 75 to 90 °C.

Table 5.2 summarizes the kinetic parameters obtained for each temperature evaluated. The kinetic rate constants increased with increasing temperature, ranging from 5.9 to 19.7 x 10⁻³ min⁻¹. Kirca *et al.* (2007) studied anthocyanin stability of black carrots at various solid

contents (11, 30, 45 and 64 °Brix) and pHs (4.3 and 6.0) during heating at 70–90 °C. Monomeric anthocyanin degradation fit a first-order reaction model and the rate constants ranged from 0.68 to $4.98 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Wang and Xu (2007) evaluated thermal stability of anthocyanins in blackberry juice over the temperature range 60–90 °C. Results indicate that the thermal degradation of anthocyanins also followed first-order reaction kinetics with rate constants ranging between 0.69 and $3.94 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Aurelio, Edgardo and Navarro-Galindo (2008) studied the degradation kinetics of anthocyanins in a Roselle infusion (*Hibiscus sabdariffa* L.) in temperatures ranging from 60–100 °C and the rate constants, obtained from first-order reaction model, were between 0.6 and $7.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Table 5.1 – Statistical parameters of the kinetic models that describe anthocyanin degradation during ohmic and conventional heating.

Process	T (°C)	R^2	E (%)	$\chi^2 \times 10^4$	$S.E.M. \times 10^3$
OH	75	0.97	3.70	10.52	19.88
OH	80	0.98	7.07	17.73	33.50
OH	85	0.99	5.91	9.85	18.61
OH	90	1.00	4.49	5.10	9.64
CV	75	0.99	2.06	3.14	5.94
CV	80	0.99	2.34	2.77	5.23
CV	85	0.98	7.65	18.60	35.14
CV	90	1.00	2.64	3.80	7.18

Clearly, the literature values of rate constants for anthocyanin degradation in the above food products are smaller than the results found for acerola pulp. According to de Rosso & Mercadante (2007), the presence of high concentrations of ascorbic acid is the main cause of the low stability of the acerola anthocyanins. Studies have shown that the presence of ascorbic acid has negative influence on anthocyanin stability, leading to a mutual degradation of these compounds (Poei-Langston and Wrolstad, 1981; Garzón and Wrolstad, 2002; De Rosso and Mercadante, 2007). Three different mechanisms have been proposed to explain the degradation of anthocyanins in the presence of ascorbic acid. The first one suggests that hydrogen peroxide formed through oxidation of ascorbic acid oxidizes anthocyanin pigments

(Sondheimer and Kertesz, 1948). The second mechanism, proposed by Jurd (1972), consists of direct condensation of ascorbic acid on the carbon 4 of the anthocyanin molecule, causing loss of both compounds. On the other hand, according to Iacobucci and Sweeny (1983), anthocyanin degradation in the presence of ascorbic acid occurs due to oxidative cleavage of the pyrilium ring by a free radical mechanism in which the ascorbic acid acts as a molecular oxygen activator, producing free radicals.

Table 5.2 – Parameters of the first-order model for anthocyanin degradation in acerola pulp during ohmic and conventional heating.

Process	T (°C)	k (min ⁻¹)	D (min)	$t_{1/2}$ (min)
OH	75	0.0061 ± 0.0002 ^b	375 ± 12 ^{a, c, d}	113 ± 4 ^{a, c, d}
OH	80	0.0110 ± 0.0010 ^{b, d, e}	210 ± 19 ^{b, d}	63 ± 6 ^{b, d}
OH	85	0.0129 ± 0.0001 ^{d, e}	179 ± 1 ^{b, d}	54 ± 0 ^{b, d}
OH	90	0.0199 ± 0.0036 ^{a, c}	118 ± 21 ^b	35 ± 6 ^b
CV	75	0.0059 ± 0.0011 ^b	395 ± 70 ^{a, c}	119 ± 21 ^{a, c}
CV	80	0.0084 ± 0.0005 ^{b, d, e}	274 ± 18 ^d	82 ± 5 ^d
CV	85	0.0122 ± 0.0003 ^e	188 ± 4 ^{b, d}	57 ± 1 ^{b, d}
CV	90	0.0171 ± 0.0003 ^{a, c, d, e}	135 ± 2 ^b	41 ± 1 ^b

Mean of two replicates ± standard error; means in the same column with different lowercase letters are significantly different ($p < 0.05$).

It can also be observed from Table 5.2 that there was no significant difference between the rate constants of the ohmic and the conventional heating at the same temperature. To the best of our knowledge, no study regarding degradation of anthocyanins during ohmic heating is available in the literature. Comparative studies of the heating technologies were conducted evaluating the degradation of ascorbic acid. Lima *et al.* (1999) examined ascorbic acid degradation in orange juice matching the time-temperature histories in conventional and ohmic heating and the type of heating had no significant effect on vitamin C degradation. Castro *et al.* (2004) also conducted experiments matching thermal history of the samples during ohmic and conventional heating and found that the presence of an electric field ($< 20\text{V cm}^{-1}$) did not affect ascorbic acid degradation during ohmic heating of strawberry products.

Table 5.2 also shows the decimal reduction values (D) and the half-time values ($t_{1/2}$) for each experiment. Both parameters decreased as temperature of the process increases. D -values ranged from 116.7 to 374.5 for ohmic heating and from 134.9 to 390.4 for conventional heating; $t_{1/2}$ -values were between 35.6 and 112.7 for ohmic heating and between 40.6 and 117.5 for conventional heating. Ohmic and conventional heating showed statistically similar D and $t_{1/2}$ values in all temperatures evaluated.

Table 5.3 presents the activation energy (E_a) values for both heating processes. The effect of the temperature on anthocyanin degradation during ohmic and conventional heating was very similar: both technologies showed E_a of 74.8 kJ mol^{-1} . The high activation energy value indicates strong temperature dependence which means that the reaction runs very slowly at low temperature, but relatively fast at high temperatures. Previous studies have shown comparable E_a values for anthocyanin degradation in foodstuffs: anthocyanin degradation from black carrots showed E_a values ranging from 68.8 to 95.1 kJ mol^{-1} (Kirca, Özkan and Cemeroglu, 2007); thermal treatment (40 - $80 \text{ }^\circ\text{C}$) of blueberry juice presented anthocyanin degradation with activation energy value of 80.4 kJ mol^{-1} (Kechinski *et al.*, 2010).

Table 5.3 – The activation energy (E_a) obtained for anthocyanin degradation during ohmic and conventional heating.

Process	E_a (kJ mol^{-1})	k_{Ref}	R^2
Ohmic heating	74.83	0.0116	0.98
Conventional heating	74.80	0.0102	0.99

Estimation of thermodynamic parameters may also provide valuable information regarding thermal degradation kinetics of anthocyanins. Table 5.4 presents the free energy of inactivation (ΔG^\ddagger), the activation enthalpy (ΔH^\ddagger) and the activation entropy (ΔS^\ddagger) at all temperatures evaluated during ohmic and conventional heating. ΔG^\ddagger , which represents the difference between the activated state and reactants (Al-Zubaidy and Khalil, 2007), showed values ranging from 100.19 to $101.78 \text{ kJ mol}^{-1}$. The positive sign means that anthocyanin degradation is a nonspontaneous reaction. ΔH^\ddagger is a measure of the energy barrier that must be

overcome by the reacting molecules and is related to the strength of the bonds, which are broken and made in the formation of the transition state from the reactant (Vikram, Ramesh and Prapulla, 2005). ΔH^\ddagger values were similar for all conditions evaluated in this study, varying between 71.79 and 71.94 kJ mol⁻¹. The positive sign of ΔH^\ddagger represents an endothermic state between activated complex and reactant. ΔS^\ddagger measures the disorder change of molecules in the system. The negative entropy values found in this study suggest that the transition state has lower structural freedom than the reactants. Overall, both technologies showed similar values for all thermodynamic parameters, indicating that during ohmic and conventional heating anthocyanins have similar degradation pathways.

Table 5.4 – Thermodynamic parameters obtained for anthocyanin degradation during ohmic and conventional heating.

Process	<i>T</i> (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Ohmic heating	75	71.94	100.41	-81.81
	80	71.89	100.19	-80.15
	85	71.85	101.18	-81.91
	90	71.81	101.35	-81.37
Conventional heating	75	71.91	100.53	-82.23
	80	71.87	100.97	-82.43
	85	71.83	101.33	-82.40
	90	71.79	101.78	-82.63

5.2.4 Conclusion

This work studied the degradation kinetics of anthocyanins in acerola pulp during thermal treatment by ohmic and conventional heating at temperatures ranging from 75 to 90 °C. Monomeric anthocyanin degradation fitted a first-order reaction model and the rate constants ranged from 6.1 to 19.7 x 10⁻³ min⁻¹. The results indicate similar mechanisms of degradation when using ohmic and conventional heating since the rate constants were statistically similar in all temperatures evaluated and all thermodynamic parameters showed close values for both heating technologies. Also ohmic and conventional heating showed the same value of activation energy, which means equivalent temperature dependence. Even

though further studies should be conducted to achieve a better understanding of the anthocyanin kinetic reactions involved during the ohmic heating process, the results of the present study suggest that ohmic heating can be seen as a potential technology for heat treatment of foods containing significant levels of anthocyanins.

5.3 Referências bibliográficas

Al-Zubaidy, M.M.I.; Khalil, R.A. Kinetic and prediction studies of ascorbic acid degradation in normal and concentrate local lemon juice during storage. *Food Chemistry*, v.101, n.1, 2007, p.254-259, 2007.

Aurelio, D.-L.; Edgardo, R.G.; Navarro-Galindo, S. Thermal kinetic degradation of anthocyanins in a roselle (*Hibiscus sabdariffa* L. cv. 'Criollo') infusion. *International Journal of Food Science & Technology*, v.43, p.322–325, 2008.

Bravo, L. Polyphenols: Chemistry, Dietary Sources, Metabolism, and Nutritional Significance. *Nutrition Reviews*, v.56, n.11, p.317-333, 1998a.

Bravo, L. Polyphenols: Chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. . *Nutrition Reviews* v.56, n.11, p.317-333, 1998b.

Castañeda-Ovando, A.; Pacheco-Hernández, M.D.L.; Páez-Hernández, M.E.; Rodríguez, J.A.; Galán-Vidal, C.A. Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food Chemistry*, v.113, n.4, p.859-871, 2009.

Castro, I.; Teixeira, J.A.; Salengke, S.; Sastry, S.K.; Vicente, A.A. Ohmic heating of strawberry products: electrical conductivity measurements and ascorbic acid degradation kinetics. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v.5, n.1, p.27-36, 2004.

Da Costa, C.T.; Horton, D.; Margolis, S.A. Analysis of anthocyanins in foods by liquid chromatography, liquid chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, v.881, n.1-2, p.403-410, 2000.

De Rosso, V.V.; Hillebrand, S.; Montilla, E.C.; Bobbio, F.O.; Winterhalter, P.; Mercadante, A.Z. Determination of anthocyanins from acerola (*Malpighia emarginata* DC.) and açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) by HPLC–PDA–MS/MS. *Journal of Food Composition and Analysis*, v.21, p.291-299, 2008.

De Rosso, V.V.; Mercadante, A.Z. The high ascorbic acid content is the main cause of the low stability of anthocyanin extracts from acerola. *Food Chemistry*, v.103, n.3, p.935-943, 2007.

Fennema, O.R. *Food Chemistry*. New York, USA: CRC Press. 1996. 1144 p.

Fennema, O.R. *Food Chemistry*: CRC Press. 2010. 1144 p.

Francis, F.J.; Markakis, P.C. Food colorants: Anthocyanins. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v.28, n.4, p.273 - 314, 1989.

Furtado, P.; Figueiredo, P.; Neves, H.C.D.; Pina, F. Photochemical and thermal degradation of anthocyanidins. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.75, p.113-118, 1993.

Garzón, G.A.; Wrolstad, R.E. Comparison of the Stability of Pelargonidin-based Anthocyanins in Strawberry Juice and Concentrate. *Journal of Food Science*, v.67, n.4, p.1288-1299, 2002.

Hou, Z.; Qin, P.; Zhang, Y.; Cui, S.; Ren, G. Identification of anthocyanins isolated from black rice (*Oryza sativa* L.) and their degradation kinetics. *Food Research International*, v.In Press, Corrected Proof, 2011.

Iacobucci, G.A.; Sweeny, J.G. The chemistry of anthocyanins, anthocyanidins and related flavylum salts. *Tetrahedron*, v.39, n.19, p.3005-3038, 1983.

Jiménez, N.; Bohuon, P.; Lima, J.; Dornier, M.; Vaillant, F.; Pérez, A.M. Kinetics of Anthocyanin Degradation and Browning in Reconstituted Blackberry Juice Treated at High Temperatures (100-180 °C). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* v.58, p.2314-2322, 2010.

Jurd, L. Some advances in the chemistry of anthocyanin type plant pigments. In: C. C.O. (Ed.). *The Chemistry of Plant Pigments*. New York: Academic Press, 1972. Some advances in the chemistry of anthocyanin type plant pigments

Kechinski, C.P.; Guimarães, P.V.R.; Noreña, C.P.Z.; Tessaro, I.C.; Marczak, L.D.F. Degradation Kinetics of Anthocyanin in Blueberry Juice during Thermal Treatment. *Journal of Food Science*, v.75, n.2, p.C173-C176, 2010.

Kirca, A.; Özkan, M.; Cemeroğlu, B. Effects of temperature, solid content and pH on the stability of black carrot anthocyanins. *Food Chemistry*, v.101, n.1, p.212-218, 2007.

Konczak, I.; Zhang, W. Anthocyanins - more than nature's colours. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, v.2004, n.5, p.239-240, 2004.

Kowalczyk, E.; Krzesinski, P.; Kura, M.; Szmigiel, B.; Blaszczyk, J. Anthocyanins in medicine. *Polish Journal of Pharmacology*, v.55, p.699-702, 2003.

Lee, J.; Durst, R.W.; Wrolstad, R.E. Impact of Juice Processing on Blueberry Anthocyanins and Polyphenolics: Comparison of Two Pretreatments. *Journal of Food Science*, v.67, n.5, p.1660-1667, 2002.

Lee, J.; Durst, R.W.; Wrolstad, R.E. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the ph differential method: Collaborative study. *Journal of AOAC International*, v.88, n.5, p.1269-1278, 2005.

Lima, M.; Heskitt, B.F.; Burianek, L.L.; Nokes, S.E.; Sastry, S.K. Ascorbic acid degradation kinetics during conventional and ohmic heating. *Journal of Food Processing and Preservation*, v.23, n.5, p.421-443, 1999.

Markaris, P.; Livingston, G.E.; Fellers, C.R. Quantitative aspects of strawberry pigment degradation. *Journal of Food Science*, v.22, n.2, p.117-130, 1957.

Mazza, G.; Brouillard, R. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. *Food Chemistry*, v.25, p.207-225, 1987.

Mercali, G.D.; Jaeschke, D.P.; Tessaro, I.C.; Marczak, L.D.F. Study of vitamin C degradation in acerola pulp during ohmic and conventional heat treatment. *LWT - Food Science and Technology*, v.47, n.1, p.91-95, 2012.

Moreira, G.E.G.; De Azeredo, H.M.C.; De Medeiros, M.F.D.; De Brito, E.S.; De Souza, A.C.R. Ascorbic acid and anthocyanin retention during spray drying of acerola pomace extract. *Journal of Food Processing and Preservation* v.34, p.915-925, 2010.

Musser, R.D.S.; Lemos, M.A.; De Lima, V.L.a.G.; Melo, E.D.A.; Lederman, I.E.; Dos Santos, V.F. Ciencia e Tecnologia de Alimentos. *Características físicoquímicas de acerola do banco ativo de germoplasma em Pernambuco*, v.24, p.556-561, 2004.

Palaniappan, S.; Sastry, S.K. Electrical conductivity of selected juices: influences of temperature, solids content, applied voltage, and particle size. *Journal of Food Process Engineering*, v.14, n.4, p.247-260, 1991.

Poei-Langston, M.S.; Wrolstad, R.E. Color Degradation in an Ascorbic Acid-Anthocyanin-Flavanol Model System. *Journal of Food Science*, v.46, n.4, p.1218-1236, 1981.

Sadilova, E.; Carle, R.; Stintzing, F.C. Thermal degradation of anthocyanins and its impact on color and in vitro antioxidant capacity. *Molecular Nutrition & Food Research*, v.51, n.12, p.1461-1471, 2007.

Shahidi, F.; Naczk, M. *Phenolics in food and nutraceuticals*. Boca Raton: CRC Press. 2004. 563 p.

Sondheimer, E.; Kertesz, Z.I. The anthocyanin of strawberries. *Journal of the American Chemical Society*, v.70, p.3476 - 3479, 1948.

Vikram, V.B.; Ramesh, M.N.; Prapulla, S.G. Thermal degradation kinetics of nutrients in orange juice heated by electromagnetic and conventional methods. *Journal of Food Engineering* v.69, p.31-40, 2005.

Wang, W.D.; Xu, S.Y. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. *Journal of food engineering.*, v.82, n.3, p.271-275, 2007.

Yúfera, E.P. *Química de los alimentos*. Madri: Editorial Sintesis. 1998. 461 p. (Tecnología bioquímica de los alimentos).

Capítulo 6 - Considerações finais

A procura por alimentos que contenham elevado teor de vitamina C tem aumentado o interesse pela acerola e seus produtos. Sendo uma fruta pequena, com sementes relativamente grandes, e muito perecível, seu consumo *in natura* é limitado. A fruta, entretanto, apresenta um bom rendimento em polpa, facilitando a elaboração de vários produtos. No capítulo 2, foram apresentados os principais aspectos relacionados com a fruta acerola, abordando alguns dados de produção e mercado, características físicas, físico-químicas e nutricionais, bem como aspectos relativos à legislação, processamento e industrialização de produtos derivados deste fruto. Nesta abordagem ficou evidente a importância da acerola, tanto do ponto de vista nutritivo quanto econômico e como esta cultura encontra-se em fase de crescimento. Vale ressaltar que, como para a maioria das frutas, o principal fator limitante para um maior desenvolvimento do cultivo e processamento da acerola é o seu elevado grau de perecibilidade. Em seguida, foi realizada a caracterização físico-química da polpa de acerola utilizada neste estudo. A polpa apresentou um teor de umidade de aproximadamente 92%, pH de 3,3 e teor de sólidos solúveis de 7,8 °Brix. Os constituintes presentes em maior quantidade, depois da água, são os açúcares, com uma média de 4,5 g/100g.

Muitas operações unitárias são realizadas visando o processamento e conservação dos derivados da acerola. Para que os alimentos sejam produzidos com minimização de perdas nutricionais e sensoriais, é necessário o projeto dos equipamentos, assim como simulação, otimização e controle dos processos envolvidos. Para tanto, é indispensável o conhecimento das propriedades físicas dos alimentos. No Capítulo 2 também foi apresentado um estudo de determinação de algumas propriedades físicas da polpa de acerola importantes para este estudo: massa específica, condutividade elétrica, calor específico, difusividade térmica e

condutividade térmica. Os resultados demonstraram que é possível a utilização das propriedades físicas da água, uma vez que os valores encontrados experimentalmente são muito próximos aos valores tabelados para a água pura. Esse comportamento se justifica pelo elevado teor de umidade apresentado pelo produto.

Em decorrência da alta instabilidade das vitaminas e pró-vitaminas, o processamento e a estocagem das frutas podem alterar significativamente a composição destes nutrientes. Frente a isso, é importante o aprimoramento dos processos envolvidos a fim de se obter produtos de alta qualidade e com alto valor nutricional. Neste contexto, o presente trabalho estudou uma tecnologia alternativa para a obtenção de polpa de acerola pasteurizada, objetivando uma maior preservação dos compostos nutricionais. O aquecimento ôhmico representa uma alternativa tecnológica para pasteurização de polpas de frutas, sendo considerado uma tecnologia promissora no processamento de alimentos líquidos contendo partículas suspensas e/ou com alta viscosidade.

No Capítulo 3 foram descritas as etapas realizadas para a construção e validação de um aquecedor ôhmico, bem como para a avaliação da aplicação do aparato experimental no tratamento de polpa de frutas. O equipamento apresentou desempenho satisfatório com relação à aquisição de dados e ao aquecimento das substâncias; é possível afirmar que o aparato desenvolvido é adequado para a realização de estudos e testes envolvendo o tratamento térmico de polpas de frutas, tais como monitoramento dos efeitos de processamento sobre a qualidade sensorial e nutricional dos produtos finais, cálculo de parâmetros fundamentais (condutividade elétrica do produto, tempo de aquecimento e homogeneidade do processo), avaliação da influência de campos elétricos na cinética de destruição dos principais micro-organismos patogênicos e na cinética de degradação de compostos bioativos, entre outros.

A vitamina C é um dos antioxidantes mais importantes fornecidos por frutas e legumes. Essa vitamina, presente em níveis elevados na polpa de acerola, é utilizada como um índice da qualidade, uma vez que é bastante sensível à degradação por processamento e armazenamento. No Anexo C foram descritos aspectos relativos à implementação de uma metodologia baseada em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para a quantificação de

vitamina C em polpa de acerola. O método desenvolvido é simples, rápido e confiável. O agente redutor DL-1,4-dititeitol mostrou ser eficiente para diferenciar o ácido dehidroascórbico e determinar o teor total de vitamina C. Amostras de suco de laranja, polpa de abacaxi, polpa de manga e polpa de acerola foram analisadas, e o método mostrou ser aplicável a diversos produtos derivados de frutas.

No Capítulo 4 foram apresentados estudos envolvendo a degradação da vitamina C em polpa de acerola após o tratamento térmico da mesma pela aplicação do processo de aquecimento ôhmico e aquecimento convencional. No primeiro estudo, a tecnologia de aquecimento ôhmico foi estudada através de um planejamento composto central 2^2 onde o teor de sólidos totais da polpa (2 a 8%) e a tensão (120 a 200 V) de aquecimento foram as variáveis avaliadas. A degradação de ácido ascórbico foi significativamente influenciada por ambas as variáveis avaliadas. A comparação dos dois processos de pasteurização utilizados demonstra que o aquecimento ôhmico, quando realizado com baixos valores de tensão (< 140 V), apresenta valores de degradação de vitamina C bastante semelhantes aos do aquecimento convencional. Por outro lado, altos valores de tensão promoveram uma maior degradação, devido, provavelmente, à ocorrência de reações de eletrólise. Essas reações são intensificadas quando campos elétricos elevados são aplicados, gerando compostos que catalisam as vias de degradação do ácido ascórbico na presença de oxigênio.

Com o intuito de melhor compreender os mecanismos envolvidos na degradação de ácido ascórbico, novos testes foram conduzidos durante a realização de um doutorado sanduíche na *Ohio State University*. Sob orientação do Prof. Dr. Sastry, foram realizados experimentos para avaliar a influência da frequência do campo elétrico na cinética de degradação de ácido ascórbico e na alteração de cor da polpa de acerola. A utilização de baixa frequência (10 Hz) resultou em maiores taxas de degradação de ácido ascórbico e maiores alterações de cor provavelmente devido à ocorrência de reações eletroquímicas, principalmente eletrólise da água, que libera no meio oxigênio, catalisando a oxidação desses compostos. As tecnologias de aquecimento ôhmico (frequências acima de 100 Hz) e convencional apresentaram similares taxas de degradação de ácido ascórbico e alterações de cor, indicando que acima de 100 Hz as reações eletroquímicas são minimizadas e o principal

mecanismo de degradação é a oxidação. O aumento da frequência do processo de aquecimento ôhmico não afetou a cinética de degradação de ácido ascórbico e as mudanças de cor. Esse comportamento foi observado mesmo em altas frequências onde as moléculas não são capazes de se reorientar no campo elétrico variando rapidamente e, portanto, não há tempo para que a polarização de equilíbrio seja estabelecida.

Num terceiro estudo realizado, foi possível observar que a presença de partículas sólidas pode afetar tanto as taxas de aquecimento no meio circundante, como também o processo de polarização estimulado pelo campo elétrico oscilante. A polpa possui sólidos insolúveis que podem participar de interações que restringem as orientações dipolares, afetando o tempo de relaxamento das moléculas. Esses fenômenos podem ter influenciado a capacidade da molécula de doar hidrogênio nas reações de oxidação. Estudos adicionais nesta área são necessários para uma melhor compreensão do efeito da frequência do campo elétrico durante o aquecimento ôhmico sobre a cinética das reações envolvendo compostos bioativos.

No capítulo 5, foi apresentado um estudo comparativo para avaliar o efeito do aquecimento ôhmico e convencional sobre a cinética de degradação de antocianinas. Os resultados indicam similares mecanismos de degradação para o aquecimento ôhmico e convencional, uma vez que as constantes de velocidade das reações foram estatisticamente semelhantes em todas as temperaturas avaliadas e os parâmetros termodinâmicos apresentaram valores aproximados para ambas as tecnologias de aquecimento. Além disso, o valor de energia de ativação para os dois processos foi igual, o que significa equivalente dependência da temperatura.

Os estudos desenvolvidos nesse projeto demonstraram que o processo de aquecimento ôhmico pode ser visto como uma tecnologia potencial para o tratamento térmico dos alimentos que contêm níveis significativos de antocianinas e ácido ascórbico. Para tanto, é necessário a utilização de materiais adequados na confecção dos eletrodos e sensores de temperatura e também a utilização frequências de campo elétrico mais elevadas, para evitar a ocorrência de reações eletroquímicas.

Os estudos que avaliaram os efeitos não térmicos associados com a passagem de eletricidade pelo alimento na degradação dos compostos bioativos demonstraram que a utilização de corrente elétrica alternada elevada não influencia na degradação desses compostos, uma vez que os resultados comparativos desta tecnologia com o aquecimento convencional foram semelhantes. Cabe ressaltar que esses resultados foram obtidos para históricos de tempo-temperatura similares para ambas as tecnologias, procedimento necessário para avaliação dos efeitos não térmicos da tecnologia de aquecimento ôhmico. Numa condição industrial, o aquecimento ôhmico apresenta a vantagem de aquecer os alimentos mais rapidamente que a tecnologia convencional. Essa característica diminui o tempo de exposição do alimento ao calor e, conseqüentemente, diminui a taxa de degradação dos compostos nutricionais do produto.

Além disso, estudos têm demonstrado que a passagem de corrente elétrica alternada através dos alimentos afeta a cinética de destruição de micro-organismos e esporos. A utilização da eletricidade promove a eletroporação e permeabilização de células. Esses fenômenos contribuem para uma aceleração da taxa de inativação dos micro-organismos, o que se traduz em uma redução no requerimento térmico para destruição da carga microbiana e, conseqüentemente, uma redução significativa no valor de redução decimal dos micro-organismos (valor D). Dessa forma, é possível que num futuro próximo, haja novos valores tabelados para os parâmetros D e Z para o tratamento térmico empregando a tecnologia de aquecimento ôhmico. Não há dúvidas de que muitos estudos ainda devem ser realizados para se obter um conhecimento mais aprofundado dos efeitos dessa tecnologia sobre a inativação de micro-organismos e enzimas e também sobre a degradação de compostos bioativos. O presente trabalho buscou contribuir para um melhor entendimento e compreensão dos fenômenos envolvidos durante a aplicação do aquecimento ôhmico no processamento de alimentos, de forma a colaborar para o avanço do conhecimento científico nessa área de pesquisa.

Anexo A

Nesta seção é apresentado o artigo relativo às propriedades físicas da polpa de acerola publicado no *Journal of Food Engineering* (v. 106, p. 283-289, 2011).

PHYSICAL PROPERTIES OF ACEROLA AND BLUEBERRY PULPS

Giovana Domeneghini Mercali*, Júlia Ribeiro Sarkis, Débora Pez Jaeschke, Isabel Cristina Tessaro, Ligia Damasceno Ferreira Marczak

Chemical Engineering Department, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS).
Rua Engenheiro Luiz Englert s/n - Porto Alegre/RS, 90040-040 – Brazil

Abstract

In this work, some physical properties of acerola and blueberry pulps were determined. The density was determined by the pycnometer method; the electrical conductivity using a conductivimeter; the thermal diffusivity by a method based on the analytical solution of heat diffusion equation; the specific heat capacity by a modified method of mixtures; and the thermal conductivity from the knowledge of other properties. Results showed that the density of acerola pulp, in the temperature range between 303 and 353 K, varies between 0.97 and 1.03 kg·m⁻³; for blueberry it ranged between 0.98 and 1.05 kg·m⁻³. Electrical conductivity was between 1.69 and 8.48 mS·cm⁻¹ for acerola pulp and between 0.79 and 3.86 mS·cm⁻¹ for blueberry. Specific heat, thermal diffusivity and thermal conductivity of acerola pulp at approximately 313 K showed values of 4172.49 J·kg⁻¹·K⁻¹, 1.53x10⁻⁷ m²·s and 0.65 W·m⁻¹·K⁻¹, respectively. For blueberry, these values were 4050.39 J·kg⁻¹·K⁻¹, 1.51x10⁻⁷ m²·s and 0.64 W·m⁻¹·K⁻¹.

Keywords: density, electrical conductivity, specific heat, thermal diffusivity and thermal conductivity.

1 Introduction

Acerola (*Malpighia emarginata* D.C.), also known as Barbados Cherry, is a tropical fruit of great economic and nutritional potential due to its high content of vitamin C, associated with the presence of carotenoids, anthocyanins, iron and calcium. Its pleasant taste and aroma and features such as easy cultivation and a great capacity for industrial application enables the development of several industrial products. Blueberries (*Vaccinium myrtillus* D.C.) belong to the berries group and have high content of anthocyanins, vitamin C and carotenoids. Lately, this fruit has received much attention, due to its possible health benefits as dietary antioxidants attributed to anthocyanins which are responsible for blueberry's purple color (Prior et al., 1998; Seeram, 2008). Acerola and blueberry have been consumed both *in natura* and industrialized in the form of juices, jams, ice creams, syrups, liqueurs, fruit syrups, among other products (Raseira, 2004; Soares Filho and Oliveira, 2003).

Knowledge of the thermophysical properties of food is required for a wide variety of research and engineering applications, such as pumping, heating, cooling/freezing, drying and evaporation. These important parameters are also essential for modeling, simulation and optimization of food-processing operations involving heat transfer, especially when energy costs, food quality and safety are the main considerations. Physical properties are those characteristics of an object capable of being measured by physical means. They depend upon the matter composition, its physical state and its environment. Typically density (ρ), thermal conductivity (k), electrical conductivity (σ), specific heat capacity (c_p) and thermal diffusivity (α) are regarded as physical properties (Urbicain and Lozano, 1997).

These properties have often been modeled as function of temperature and the major components of foodstuffs, such as water, protein, fat and carbohydrates (Kim and Bhowmik, 1997). Frequently, the values estimated by these equations show significant discrepancies when compared to the experimental values, mainly due to the complex physicochemical structure of food products (Becker and Fricke, 1999). Consequently, experimental methods

have been used to determine the physical properties for a number of liquid foods such as milk (Minim et al., 2002), liquid egg products (Coimbra et al., 2006), yogurt (Kim and Bhowmik, 1997), apple juice (Constenla et al., 1989), orange juice (Telis-Romero et al., 1998), mango pulp (Bon et al., 2010) as well as blueberry, raspberry, strawberry and blackberry pulps (Souza et al., 2008).

The aim of this study was to determine some physical properties of acerola and blueberry pulps, such as density, electrical conductivity, specific heat, thermal conductivity and thermal diffusivity. The effects of solids concentration and temperature on density and electrical conductivity were investigated in the temperature range between 303 and 353 K and for solids content ranging from 2% to 8% for acerola pulp and from 4% to 16% for blueberry pulp. Experimental information was correlated by means of empirical equations that enable the aforementioned properties to be estimated. Specific heat capacity, thermal diffusivity and thermal conductivity of both pulps were determined at 313 K.

2 Materials and methods

2.1 Samples

Acerola pulp, supplied by *Mais Fruta* Company, was received frozen in packs of 100 g and stored at 255 K for later analyses. The samples were diluted by adding deionized water to adjust the level of total solids content in five different values: 2.00%, 2.88%, 5.00%, 7.12% and 8.00%. Blueberry pulp was elaborated by grinding blueberries (Highbush, *Vaccinium corymbosum* species) obtained frozen from *Italbraz* Company. After grinding, the samples were also diluted adjusting the total solids content in five different values: 4.00%, 5.76%, 10.00%, 14.24% and 16.00%.

2.2 Physico-chemical analyses

The physico-chemical properties of the acerola and blueberry pulps were studied as explained below: total dry matter and moisture content was determined by the gravimetric method according to AOAC 930.04 (Helrich, 1990); soluble solids content and pH values

were determined using a refractometer (*Carl Zeiss Gmbh*, 32-G model, Vienna, Austria) and a pH meter (*Tecnal*, TEC-3MP model, Piracicaba, Brazil), respectively.

2.3 Physical analyses

Density: the sample density was determined in triplicate in the temperature range of 303 - 353 K by means of 25 mL volumetric standard pycnometers and an analytical balance (*BOSH*, model SAE 200, Germany). The sample temperature was controlled using a water thermostatic bath (*Lauda*, model TYP T, Germany). The pycnometers were previously calibrated with distilled water at each temperature.

Electrical conductivity: the content of electrical charge in the samples was determined using an electrical conductivity meter (*Digimed* DM-3, electrode model DMC-010M, São Paulo, Brazil). The conductivity cell works in the range of 0-20 mS·cm⁻¹. The probe was calibrated at 298 K with a standard solution supplied by the manufacturer with an electrical conductivity of 1.412 mS·cm⁻¹. Analyses were performed in triplicate in the temperature range of 303-353 K.

Specific heat capacity: the specific heat capacity was determined using a method developed by Hwang and Hayakama (1979) and adapted by Moura et al. (2003). This technique consists of a calorimeter in which a known amount of a reference liquid (m_{ref}) of known specific heat capacity ($c_{p,ref}$) and initial temperature ($T_{0,ref}$) is placed in contact with a known amount of sample (m_s) at a different temperature ($T_{0,s}$), allowing them to reach a final equilibrium temperature (T_e). An energy balance, considering the heat losses for the environment (since the system is not completely isolated), allows the calculation of the specific heat capacity of the sample ($c_{p,s}$) by Equation 1:

$$c_{p,s} = \frac{(c_{p,ref} \cdot m_{ref} + H_k) \cdot [T_e - T_{0,ref} - (dT/dt) \cdot t_e]}{m_s [T_{0,s} - T_e + (dT/dt) \cdot t_e]} \quad (1)$$

where H_k (J·K⁻¹) is the heat capacity of the calorimeter, t_e is the time required for the sample to reach an equilibrium temperature with the calorimeter (s), and dT/dt is the rate of temperature change (K·s⁻¹).

The specific heat capacity of acerola and blueberry pulps was determined at 313 K. This temperature is the median value between the initial temperature ($T_0 \approx 281$ K) and the equilibrium temperature ($T_e \approx 345$ K).

The calorimeter consists of a thermo flask closed with a silicon stopper through which a T-type thermocouple was inserted. A data logger (*Novus*, Field Logger model, Porto Alegre, Brazil) was used to record temperature data at intervals of 5 s. The system was placed in a shaker (*Quimis*, Q226M2 model, Brazil) for constant agitation.

Approximately 100 g of each sample was packed in a low-density polyethylene bag (3 cm x 15 cm) and cooled in a refrigerator overnight at temperatures between 279-282 K. The experiment was performed by placing about 300 g of water, previously heated to approximately 348 K, in the calorimeter. The system was immediately closed with the silicon stopper and the thermocouple inserted into its geometric center. The equipment was shaken for a period of 30 minutes, after which the cooled sample bag was weighed and placed into the thermo flask. The system was kept under agitation for 2 more hours with temperature data recorded at constant time intervals. The analysis was performed in triplicate for each sample.

Experiments for determining heat capacity of the calorimeter (H_k) were conducted in quadruplicate with distilled water as the sample. Knowing the specific heat capacity of water from the literature, the only value left undefined in Equation 3 is H_k . After these determinations, the experimental apparatus was validated by performing experiments with distilled water and comparing the obtained values with literature data.

Thermal diffusivity: the technique for thermal diffusivity determination is based on the analytical solution for the heat diffusion equation in a long cylinder. The experimental apparatus, described and explained in detail by Souza et al. (2008), consists of cylindrical copper cells (105 mm length and 11 mm diameter), filled with approximately 10 g of sample whose properties are to be determined. A T-type thermocouple was inserted into the geometric center of the cell, and silicon stoppers were placed in the ends of the cell to seal the system.

To keep the external temperature constant, the cell was immersed in a temperature constant water bath at the initial temperature, T_0 . After reaching equilibrium, the cell was transferred to a second thermostatic bath with a temperature of approximately 303 K higher than the other bath. In this bath, the hot water and the sample in the cell exchange heat until they reach equilibrium temperature, T_e . The temperature is recorded throughout the experiment allowing the correlation of temperature and time through an exponential fit (Equation 3).

The analytical solution of the Energy Conservation Equation for cylindrical coordinates in a non-steady state is presented in Equation 2. This equation integrated as a function of radius, considering only the sum's first term and neglecting convective resistance, results in Equation 3:

$$\theta(r,t) = \frac{T(r,t) - T_e}{T_0 - T_e} = 2 \sum_{m=1}^{\infty} \exp(\xi_m^2 Fo) \frac{1}{\xi_m} \frac{J_1(\xi_m)}{J_0^2(\xi_m) + J_1^2(\xi_m)} J_0(\xi_m r^*) \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{T(r,t) - T_e}{T_0 - T_e}\right) = \ln k - \alpha \cdot \left(\frac{2.405^2}{R^2}\right) \cdot t \quad (3)$$

where T is the temperature; θ is the adimensional temperature; α is the thermal diffusivity; J_0 and J_1 are the Bessel functions of zero-order and first-order, respectively; ξ_m is the roots of the equation $\xi_m J_1(\xi_m) - Bi J_0(\xi_m) = 0$; Fo is the Fourier number for diffusion ($Fo = \alpha \cdot t / R^2$); R is the radius of the cylinder (m); k is a constant; and 0 and e are the subscripts for initial and equilibrium, respectively.

From the adjustment of temperature data versus time to Equation 3, it is possible to obtain a linear correlation of $\ln(\theta)$ versus time. Thus, from the determination of the slope of this curve (a), it is possible to calculate the thermal diffusivity of the sample:

$$\alpha = -\frac{a}{(2.405^2 / R^2)} \quad (4)$$

The thermal diffusivity of both pulps was determined at 313 K. This temperature is the average between the initial bath temperature ($T_0 = 298$ K) and the second bath temperature (T_e

= 328 K). Prior to sample analysis, the diffusivity experimental apparatus was calibrated with distilled water.

Thermal conductivity: thermal conductivity was estimated from the knowledge of other physical properties of the material, using the following equation:

$$k = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \quad (5)$$

2.4 Experimental design and data analysis

An experimental design was used for density and electrical conductivity analyses, considering two factors: temperature (303, 313, 323, 333, 343 and 353 K) and solids content (presented in Section 2.1). The statistical design consisted of a total of 30 combinations, performed in triplicate.

The considered dependent variables were the density and electrical conductivity of acerola and blueberry pulp. The following polynomial model was fitted to the data:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (6)$$

where β_n is the constant regression coefficient, y is the response or dependent variable and x_1 and x_2 are the coded independent variables, temperature and solids content, respectively.

A multiple linear regression and generation of two-dimensional graphs were carried out using Statistica® 5.0 (Statsoft Inc., Tulsa, OK, USA). The average error between the experimentally observed values and the values predicted by the model were calculated using Equation 7:

$$E(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y_{\text{exp}} - y_{\text{pred}}|}{y_{\text{exp}}} \quad (7)$$

where E is the average error, n is the number of experimental data points, y_{exp} is the experimental value and y_{pred} is the value predicted by the model.

Statistical analyses (Student's t-test) for specific heat, thermal diffusivity and thermal conductivity were also carried out using Statistica® 5.0 (Statsoft Inc., Tulsa, OK, USA).

3 Results and Discussion

3.1 Physico-chemical characterization

The physico-chemical properties of acerola and blueberry pulps are given in Table 1. These fruits composition varies depending on a number of factors such as the variety, stage of maturity, soil fertility, climate, cultural practices, among others (Folegatti and Matsuura, 2003). From Table 1, it is apparent that acerola pulp has a high moisture content, approximately 92%, and a pH value of 3.28. Blueberry pulp presented lower moisture content, approximately 82%, and a similar pH value, 3.18.

Table 1 – Physico-chemical characterization of acerola and blueberry pulps.

Property	Acerola Pulp	Blueberry Pulp
Soluble solids (°Brix)	7.80 ± 0.01	13.00 ± 0.50
Moisture content (g/100 g, b.u.)	91.69 ± 0.03	82.16 ± 0.10
pH	3.28 ± 0.02	3.18 ± 0.01

Soluble solids content has been used as a maturity index for some fruits. Acerola fruits show values up to 12 °Brix, with an average around 7-9 °Brix (Alves, 1996) while blueberry, when mature, shows values between 13 and 14 °Brix (Coutinho and Flores, 2004). The values found in this study are in agreement with the literature.

3.2 Density

The variation of the average density of acerola and blueberry pulps with temperature at various total solids contents is shown in Figure 1 and Figure 2, respectively. Results ranged from 0.97 to 1.03 kg·m⁻³ for acerola pulp and from 0.98 to 1.05 kg·m⁻³ for blueberry pulp. Error between triplicates was less than 1% for all concentrations and temperatures evaluated.

It can be observed from Figure 1 and Figure 2 that the density decreased with increasing temperature and increased with increasing solids content. The decrease in density with temperature is related to the volume expansion phenomenon: molecules from a fluid start to vibrate at higher speeds due to the energy supplied to the system, increasing the distance between them.

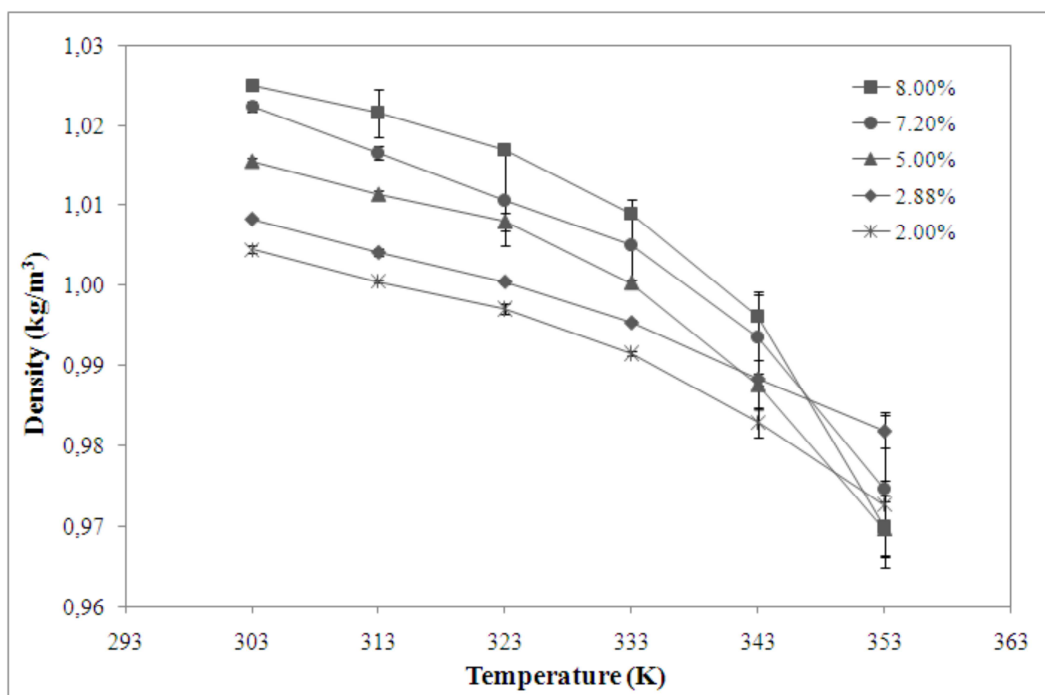


Figure 1 – Acerola pulp density as a function of temperature for different solids contents.

Table 2 presents the multiple linear regression for density of acerola and blueberry pulps. The linear effects of temperature (T) and solids concentration (SC), the quadratic effect of temperature and the interaction between the independent variables had significant influence on the density at a 95% confidence level, for both products studied.

These results differ from some studies available in the literature, where density usually shows a linear correlation with temperature. Ramos and Ibarz (1998) determined the density of peach and orange juices and apple and quince purees at different temperatures and solids concentrations. Modeling showed that the density of these products presented a linear correlation with temperature and a quadratic correlation with solids content. Tansakul and

Chaisawang (2006) determined coconut milk density at different temperatures and found that it decreased linearly with increasing temperature. Studies indicate that the presence of air in the pulp might be responsible for such quadratic behavior. Souza et al. (2008) determined the density of blueberry, raspberry, strawberry and blackberry pulps for aerated and deaerated samples. The aerated pulps showed a quadratic correlation with temperature while deaerated pulp showed a linear fit with temperature. These results allowed the researchers to conclude that air bubbles are indeed primarily responsible for the deviation from the linear behavior of the curves.

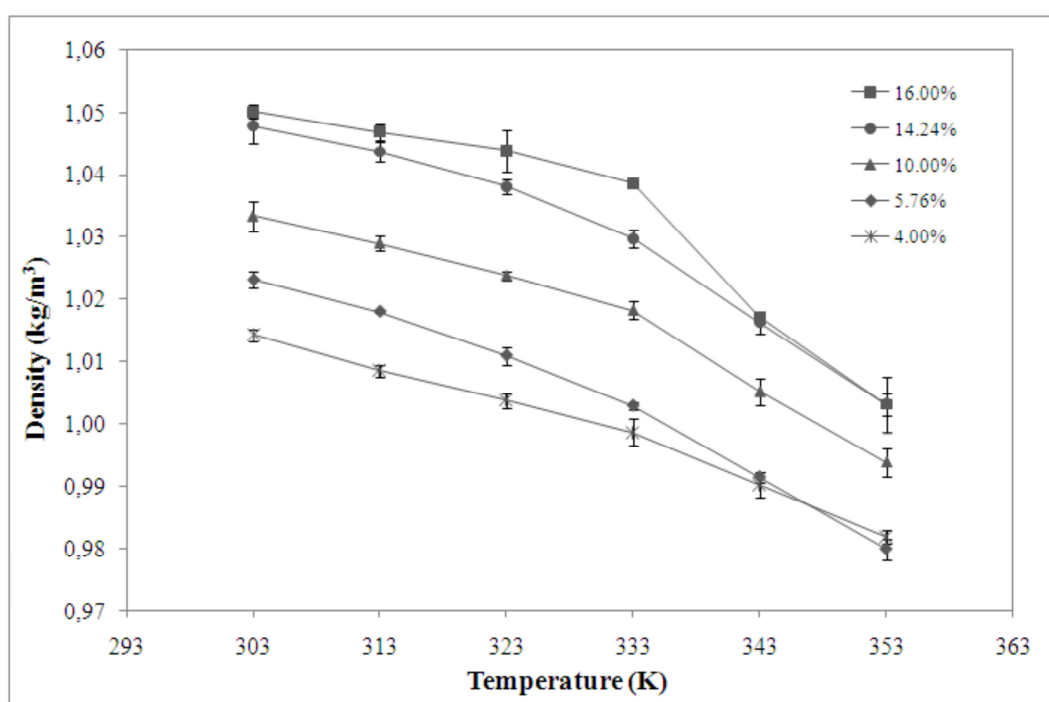


Figure 2 - Blueberry pulp density as a function of temperature for different solids contents.

Polynomial models were obtained by fitting the experimental data to Equation 6. The models parameters are shown in Table 2. These models were obtained considering only the influence of significant factors ($p < 0.05$); thus, insignificant quadratic parameters are absent in the regression equations. The determination coefficients (R^2) for acerola and blueberry density models were 0.937 and 0.981, respectively. The average error between the predicted values and experimental values (calculated by Equation 7) was below 0.3%. To verify the significance of the models, analysis of variance (ANOVA) was conducted, and the results

indicate that the model was significant with no lack of fit, suggesting it adequately represented the relationship between responses and factors.

Table 2 – Multiple linear regression for density of acerola and blueberry pulps.

	Effect	Standard error	t(85)	p-level	Regression coefficient	Stand. error coefficient	
Acerola Pulp							
	Intercept		155.8258	0.000000	0.973827	0,005710	
	T^a	1.20083	0.214908	5.5876	0.000000	0.001092	0,000195
	SC^a	1.00601	0.208972	4.8141	0.000006	0.006166	0,000611
	T^{2a}	-1.68969	0.206772	-8.1718	0.000000	-0.000014	0,000002
	SC^2	-0.08475	0.189702	-0.4467	0.656220	-	-
	$T \times SC^a$	-0.71184	0.108876	-6.5381	0.000000	-0.000070	0,000011
Blueberry pulp							
	Intercept		226.7818	0.000000	0.989495	0,004008	
	T^a	0.62134	0.117035	5.3090	0.000001	0.000724	0,000137
	SC^a	1.01959	0.113803	8.9593	0.000000	0.003877	0,000214
	T^{2a}	-1.18315	0.112604	-10.5071	0.000000	-0.000012	0,000001
	SC^2	-0.11545	0.103308	-1.1175	0.266962	-	-
	$T \times SC^a$	-0.29084	0.059292	-4.9052	0.000005	-0.000018	0,000004

^a Significant at 95% of confidence level.

3.3 Electrical conductivity

Experimental results of the electrical conductivity of acerola and blueberry pulps for temperatures between 303 and 355 K are represented in Figure 3 and Figure 4, correspondingly. Acerola pulp with solids content ranging from 2 to 8% showed an electrical conductivity between 1.41 and 8.48 $mS \cdot cm^{-1}$. Moreover, blueberry pulp with solids contents ranging from 4 to 16% showed an electrical conductivity between 0.79 and 3.86 $mS \cdot cm^{-1}$. The error between triplicates was less than 2% for all concentrations and temperatures evaluated. These figures show that for all solids concentrations, the electrical conductivity increased linearly with increasing temperature. Higher temperatures increase ion mobility due to

structural changes in tissues, such as the breakdown of the cell wall protopectin, expulsion of non-conductive air bubbles, tissues softening and viscosity decrease of the aqueous phase (Sarang et al., 2008). In this case, the presence of air bubbles did not affect the conductivity behavior probably because the bubbles contained in the samples were released spontaneously into the atmosphere by heating the sample to the temperature of the analysis.

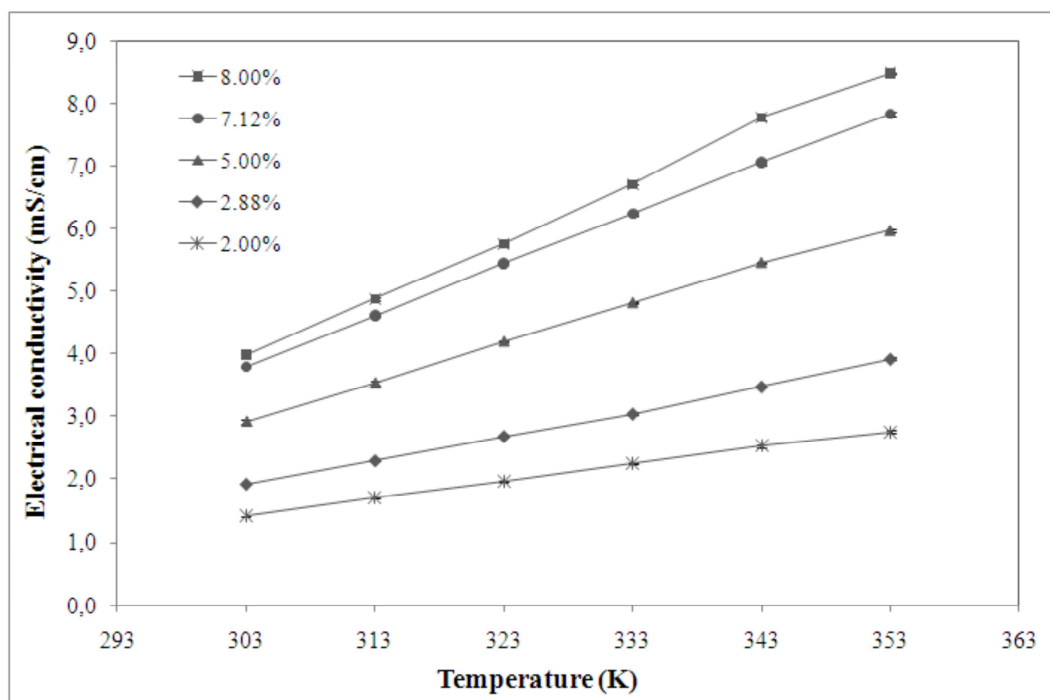


Figure 3 – Acerola pulp electrical conductivity as a function of temperature for different solids contents.

In some studies involving ohmic heating of juices and vegetables in salt solutions (Palaniappan and Sastry, 1991a; Palaniappan and Sastry, 1991b), the electrical conductivity, calculated as a function of recorded voltage-ampere data during ohmic heating, showed a similar linear behavior with temperature.

The electrical conductivity also increased with increasing total solids concentration, as shown in Figures 3 and 4. This occurs because the higher the solids concentration, the higher the ionic species concentration in the product. Dilution with water causes a reduction of these compounds in the medium. Icier and Ilicali (2004) evaluated the electrical conductivity of

apple juice and tomato juice during ohmic heating and concluded that the electrical conductivity of juice depends on temperature, the applied voltage gradient and solids concentration.

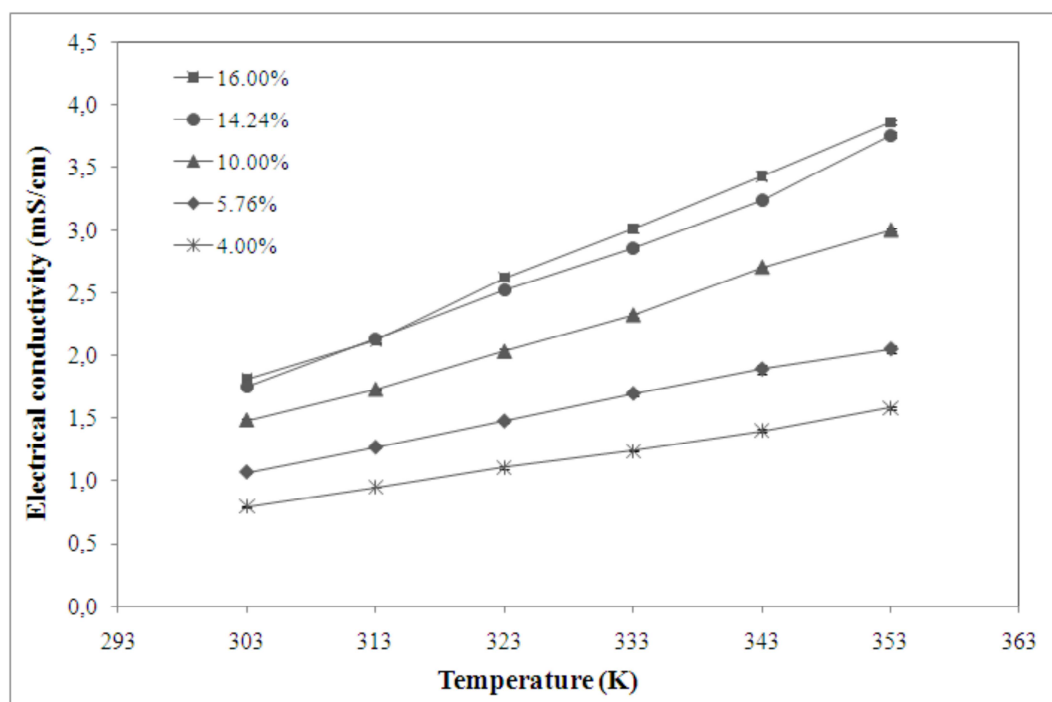


Figure 4 – Blueberry pulp electrical conductivity as a function of temperature for different solids contents.

Table 3 presents the multiple linear regression for acerola and blueberry's electrical conductivity. For acerola pulp, the temperature had a linear effect while the solids content had both a linear and quadratic effect over the electrical conductivity at a 95% confidence level. The regression for blueberry pulp showed that temperature had a quadratic effect whereas the solids content had mutually a linear and quadratic effect on the electrical conductivity. Taking into consideration that this result did not represent in the best way the behavior presented in Figure 4, it was decided to perform the statistical analysis again, not considering the quadratic effect of temperature over the electrical conductivity. This analysis demonstrated that the linear effect of temperature was significant and the parameters obtained from the latest analysis were chosen to fit the equation relating the electrical conductivity with temperature and solids content.

Table 3 – Multiple linear regression for electrical conductivity of acerola and blueberry pulps.

	Effect	Standard error	t(85)	p-level	Regression coefficient	Stand. error coefficient
Acerola Pulp						
	Intercept		-4.4055	0.000031	-0.273979	0,054132
	T^a	0.098103	4.4730	0.000024	0.008034	0,000760
	SC^a	0.550876	25.8308	0.000000	0.464812	0,018080
	T^2	-0.028357	-1.3438	0.182622	-	-
	SC^{2a}	-0.413724	-21.3703	0.000000	-0.034548	0,001624
	$T \times SC^a$	0.845417	76.0869	0.000000	0.010441	0,000138
Blueberry pulp						
	Intercept		-0.6603	0.510870	-0.172920	0,044105
	T^a	0.045998	1.1253	0.263668	0.007508	0,000619
	SC^a	0.806871	20.2999	0.000000	0.143888	0,007365
	T^2	-0.729788	-20.2257	0.000000	-	-
	SC^{2a}	0.109696	2.7892	0.006536	-0,006440	0.000331
	$T \times SC^a$	0.837755	40.4541	0.000000	0,002187	0.000056

^a Significant at 95% of confidence level

The model parameters for electrical conductivity are described in Table 3. The determination coefficient was 0.999 for acerola and 0.997 for blueberry data, indicating a good fit of the experimental data to the model.

The average error between the predicted and experimental values was below 1.70%. To verify the significance of the models, analysis of the variance (ANOVA) was conducted, and the results indicate that the models were significant with no lack of fit, suggesting that they adequately represent the relationship between responses and factors.

3.4 Specific heat

Experiments for the determination of the heat capacity of the calorimeter (H_k), performed prior to analysis, showed an average value of $124.5 \pm 11.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Thereafter, experiments for the water specific heat capacity determination were conducted to validate the

experimental apparatus. The result was $4166.3 \pm 40,1 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ for an average temperature of 313 K. Differences between the experimental and theoretical values were below 1%, validating the calorimeter for determination of the specific heat capacity of foodstuffs.

The specific heat capacity of acerola pulp with 8% solids content, was $4172.4 \pm 4.5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ for an average temperature of 310 K. A Student's t-test (95% confidence level) was performed and the results indicated that there is no significant difference between the values of acerola specific heat and theoretical values tabulated for water.

Initially, the specific heat capacity for blueberry pulp with 16% of solids content was determined; being the value obtained $3720.9 \pm 120.6 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ for an average temperature of 311 K. A Student's t-test (95% confidence level) was performed; the results demonstrated a significant difference between the values found for blueberry pulp and those of water. Subsequently, the specific heat capacity was determined for blueberry pulp with 14.24% of solids content, obtaining a value of $4050.4 \pm 79.5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ for an average temperature of 311 K. A Student's t-test (95% confidence level) was, again, performed, indicating no significant difference between the specific heat capacity of water and blueberry pulp.

Among all basic components, i.e., water, fat, protein, carbohydrate, and , the specific heat capacity of water is the highest (Rahman, 1995). Thus, the higher the product moisture content, the greater its specific heat. Considering that the specific heat capacity of the pulps analyzed is similar to the specific heat capacity of water, the other dilutions were not verified because their specific heats are even closer to the specific heat capacity of pure water. Souza et al. (2008) determined the specific heat capacity for blueberry, raspberry, strawberry and blackberry pulps. In this study, the specific heats were also very similar to those of water due to the fact these food products have a high moisture content.

Minim et al. (2002) investigated the effect of temperature and water content on the physical properties of milk and results showed that the heat capacity increased linearly with the increase of both temperature and water content. Similar results were also reported for

orange juice (Telis-Romero et al., 1998), clarified apple juice (Constenla et al., 1989) and mango pulp (Bon et al., 2010).

3.5 Thermal Diffusivity

Experiments carried out with water to validate the experimental apparatus gave an average value of $1.517 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for water thermal diffusivity. These experiments were done in quintuplicate, and error between analyses was 1.81%. Comparing this result with literature values at the same temperature, a difference of 0.60% was found. This result indicates that the system is adequate for the determination of the thermal diffusivity of food products.

The average value for thermal diffusivity of acerola pulp containing 8% solids was $1.53 \pm 0.02 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$. Error between the quintuplicate samples was lower than 1.1%. A Student's t-test was performed to verify if this result differs significantly from the theoretical values tabulated for water. The results showed that there is no significant difference between the values at a 95% confidence level.

The average values found for the blueberry pulp with 16 and 14.24% solids content are $1.47 \pm 0.03 \times 10^{-7}$ and $1.51 \pm 0.02 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$, in that order. A Student's t-test was performed for both values. The first value differed significantly from the value for water at the same temperature and the second value, for blueberry pulp with 14.24% solids content, presented no significant difference.

The similarity between the thermal diffusivities of the two different pulps and water is due to the high moisture content in these products, since the pulps have moistures values above 80%, as shown in Table 1. Therefore, the thermal diffusivities of the samples with a smaller solids concentration were not determined, and it was considered to be similar to that of water.

Azoubel et al. (2005) determined the thermal diffusivity of cashew juice at 303 K for soluble solids content ranging from 5.5 to 25 °Brix, using a linear heat source probe. Results showed that there was a strong dependence of this property on concentration and a noticeable

decrease was observed as the concentration increased. According to these authors, with an increase in the water fraction of fruit juices, there is an increase in the thermal diffusivity of these products. This can be explained by higher thermal diffusivity of water when compared with the solids present in juices.

3.6 Thermal conductivity

The thermal conductivity of acerola pulp at 313 K, obtained from the experimental values of specific heat, thermal diffusivity and density, was found to be $0.65 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. In addition, for blueberry pulp the values were 0.57 and $0.64 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, for the pulps with 14.24 and 16% solids content, respectively.

Measurements of the thermal conductivity of acerola pulp were not found in the literature. However, the obtained values fall into the range reported for other fruits and their products, like juices and pulps (Azoubel et al., 2005; Bon et al., 2010; Constenla et al., 1989; Zainal et al., 2000). Bon et al. (2010) determined thermal conductivity of mango pulp at moisture contents between 0.9 and $0.52 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (w.b.) and temperatures between 293 and 353 K. They found values of thermal conductivity between 0.377 and $0.622 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ and observed that thermal conductivity is more dependent on the moisture content than on the temperature, which is usual in foods of high moisture content.

4 Conclusions

This study determined various physical properties of acerola and blueberry pulps in the temperature range between 303 and 353 K and solids concentration ranging from 2 to 8% for acerola and from 4 to 16% for blueberry. The results showed that the density ranged from 0.97 to $1.03 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ for the acerola pulp and from 0.98 to $1.05 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ for blueberry pulp for the aforementioned conditions. The electrical conductivity showed values between 1.41 and $8.48 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ between 0.79 and $3.86 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ for acerola and blueberry pulp, correspondingly.

The specific heat capacity for acerola pulp with 8% solids content at a temperature of 313 K was $4172.5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. At the same temperature, blueberry pulp presented values of 4050.4 and $3720.9 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ for pulps with 14.24 and 16% solids content, in that order. The value determined for the blueberry pulp with 14.24% solids content and acerola with 8% solids content did not differ significantly from the specific heat capacity of water at the same temperature.

Thermal diffusivity and thermal conductivity of acerola pulp at 313 K was $1.528 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}$ and $0.654 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, respectively. Blueberry pulp with 14.24% solids content was found to have thermal diffusivity of $1.51 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}$ and thermal conductivity of $0.64 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Finally, Blueberry pulp with 16% solids content was found to have thermal diffusivity of $1.47 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}$ and thermal conductivity of $0.57 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. These values are close to the thermophysical properties of pure water because the samples have high moisture content.

The results obtained with the present work could be used for modeling, simulation and optimization of food-processing operations involving fruit pulps.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support received from CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) and from Mais Fruta Company for supplying the acerola pulp.

Nomenclature

c_p	specific heat capacity
E	average error (%)
Fo	Fourier number for diffusion
H_k	heat capacity of the calorimeter
J_0 and J_1	Bessel functions of zero-order and first-order
k	constant
m	mass (g or kg)

n	number of experimental data points
R	radius of the cylinder (m)
r	cylindrical coordinate system
SC	solids content (%)
T	temperature (K)
t	time (s)
x_1 e x_2	represent independent variables in model
y e x	cartesian coordinate system
y_i	response variables in model
$w.b.$	wet basis

Greek symbols

α	thermal diffusivity ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
β_n	the constant regression coefficients
ξ_m	the roots of the equation $\xi_m J_1(\xi_m) - Bi J_0(\xi_m) = 0$
k	thermal conductivity ($\text{W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
ρ	density (kg m^{-3})
θ	adimensional temperature
σ	electrical conductivity (S m^{-1})

Subscripts

0	initial
e	equilibrium
exp	experimental
f	final
$pred$	predict
ref	reference
s	sample

References

- Alves, R.E., (1996). Características das Frutas para Exportação, in: Netto, Á.G.i., Ardito, E.F.G., Garcia, E.E.C., Beinoth, E.W., Freire, F.C.O., Menezes, J.B., Bordint, M.R., Braga Sobrinho, R., Alves, R.E. (Eds.), *Acerola: Procedimentos de colheita e pós-colheita*. Embrapa - SPI, Brasília, pp. 9-21.
- Azoubel, P.M., Cipriani, D.C., El-Aouar, Â.A., Antonio, G.C., Murr, F.E.X., (2005). Effect of concentration on the physical properties of cashew juice. *Journal of Food Engineering*, 66(4), 413-417.
- Becker, B.R., Fricke, B.A., (1999). Food thermophysical property models. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 26(5), 627-636.
- Bon, J., Váquiro, H., Benedito, J., Telis-Romero, J., (2010). Thermophysical properties of mango pulp (*Mangifera indica* L. cv. Tommy Atkins). *Journal of Food Engineering*, 97(4), 563-568.
- Coimbra, J.S.R., Gabas, A.L., Minim, L.A., Roja E.E.G, Telis, V.R.N., Telis-Romero, J., (2006). Density, heat capacity and thermal conductivity of liquid egg products. *Journal of Food Engineering*, 74(2), 186-190.
- Constenla, D.T., Lozano, J.E., Crapiste, G.H., (1989). Thermophysical Properties of Clarified Apple Juice as a Function of Concentration and Temperature. *Journal of Food Science*, 54(3), 663-668.
- Coutinho, E.F., Flores, R.F., (2004). Conservação pós-colheita, in: Raseira, M.d.C.B., Antunes, L.E.C. (Eds.), *A Cultura do Mirtilo*. Embrapa, Pelotas, p. 67.
- Folegatti, M.I.S., Matsuura, F.C.U., (2003). Produtos, in: Ritzinger, R., Kobayashi, A.K., Oliveira, J.R.P. (Eds.), *A Cultura da Aceroleira*. Embrapa Mandioca e Fruticultura Cruz das Almas, BA, p. 198.
- Helrich, K.e., (1990). *Official Methods of analysis: 930,04. Moisture Content in Plants*. AOAC, Gaithersburg.
- Hwang, M.P., Hayakama, k., (1979). A specific heat calorimeter for foods. *Journal of Food Science*, 44(2), 435-438 e 448.
- Icier, F., Ilicali, C., (2004). Electrical conductivity of apple and sourcherry juice concentrates during ohmic heating. *Journal of Food Process Engineering*, 27(3), 159-180.
- Kim, S.S., Bhowmik, S.R., (1997). Thermophysical properties of plain yogurt as functions of moisture content. *Journal of Food Engineering*, 32(1), 109-124.

Minim, L.A., Coimbra, J.S.R., Minim, V.P.R.I., (2002). Influence of Temperature and Water and Fat Contents on the Thermophysical Properties of Milk. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47, 1488-1491.

Moura, S.C.S.R., França, V.C.L., Leal, A.M.C.B., (2003). Propriedades termofísicas de soluções modelo similares a sucos - parte I. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 23(1), 62-68.

Palaniappan, S., Sastry, S.K., (1991a). Electrical conductivities of selected solid foods during ohmic heating. *Journal of Food Process Engineering*, 14(3), 221-236.

Palaniappan, S., Sastry, S.K., (1991b). Electrical conductivity of selected juices: influences of temperature, solids content, applied voltage, and particle size. *Journal of Food Process Engineering*, 14(4), 247-260.

Prior, R.L., Cao, G., Martin, A., Sofic, E., McEwen, J., O'Brien, C., Lischner, N., Ehlenfeldt, M., Kalt, W., Krewer, G., Mainland, C.M., (1998). Antioxidant Capacity As Influenced by Total Phenolic and Anthocyanin Content, Maturity, and Variety of Vaccinium Species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(7), 2686-2693.

Rahman, S., (1995). *Food Properties Handbook* CRC Press, New York.

Ramos, A.M., Ibarz, A., (1998). Density of Juice and Fruit Puree as a Function of Soluble Solids Content and Temperature *Journal of Food Engineering*, 35, 57-63.

Raseira, M.d.C.B., (2004). Classificação botânica, descrição da planta, melhoramento genético e cultivares, in: Raseira, M.d.C.B., Antunes, L.E.C. (Eds.), *A Cultura do Mirtilo*. Embrapa, Pelotas, p. 67.

Sarang, S., Sastry, S.K., Knipe, L., (2008). Electrical conductivity of fruits and meats during ohmic heating. *Journal of Food Engineering*, 87(3), 351-356.

Seeram, N.P., (2008). Berry Fruits: Compositional Elements, Biochemical Activities, and the Impact of Their Intake on Human Health, Performance, and Disease. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(3), 627-629.

Soares Filho, W.S., Oliveira, J.R.P., (2003). Introdução, in: Ritzinger, R., Kobayashi, A.K., Oliveira, J.R.P. (Eds.), *A cultura da aceroleira*. Embrapa Mandioca e Fruticultura, Cruz das Almas, BA, p. 198.

Souza, D., Marczak, L.D.F., Tessaro, I.C., (2008). Estudo das Propriedades Físicas de Polpas e Néctares de Pequenos Frutos, *Departamento de Engenharia Química*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 171.

Tansakul, A., Chaisawang, P., (2006). Thermophysical properties of coconut milk. *Journal of Food Engineering*, 73(3), 276-280.

Telis-Romero, J., Telis, V.R.N., Gabas, A.L., Yamashita, F., (1998). Thermophysical properties of Brazilian orange juice as affected by temperature and water content. *Journal of Food Engineering*, 38(1), 27-40.

Urbicain, M.J., Lozano, J.E., (1997). Thermal and Rheological Properties of Foodstuffs, in: Valentas, K.J., Rotstein, E., Singh, R.P. (Eds.), *Handbook of Food Engineering Practice*. CRC Press LLC, New York, p. 698.

Zainal, B.S., Rahman, A.R., Ariff, A.B., Saari, B.N., Asbi, B.A., (2000). Effects of temperature on the physical properties of pink guava juice at two different concentrations. *Journal of Food Engineering*, 43(1), 55-59.

Anexo B

Nesta seção é apresentado o artigo que aborda a etapas de construção e validação do sistema de aquecimento ôhmico, assim como a avaliação de seu desempenho no tratamento de polpa de frutas. Esse artigo foi publicado no *Innovative Food Science and Emerging Technologies* (*In press, accepted manuscript*).

EVALUATION OF KEY PARAMETERS DURING CONSTRUCTION AND OPERATION OF AN OHMIC HEATING APPARATUS

Júlia Ribeiro Sarkis*, Giovana Domeneghini Mercali, Isabel Cristina Tessaro, Ligia Damasceno Ferreira Marczak

Chemical Engineering Department, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS).
Rua Engenheiro Luiz Englert s/n - Porto Alegre/RS, 90040-040 – Brazil

Abstract

This study aimed to design, build and validate an ohmic heating apparatus in bench scale and evaluate its performance on liquid foods processing. The equipment developed showed adequate performance, monitoring data and heating products satisfactorily. Three ohmic cells were developed and tested in the device. When acerola and blueberry pulps were heated in the ohmic heater, a nonlinear behavior of electrical conductivity with temperature was observed. This behavior is associated with bubble formation caused by water boiling due to temperature gradients inside the cells. This phenomenon is influenced by a number of factors, such as solids content, electric field strength, ohmic cell size and agitation. Two of the ohmic cells developed, when placed on agitating devices, are suitable for a uniform heat treatment of liquid foods. The ohmic heating apparatus developed is adequate to conduct studies to better understand this technology and its applications on food processing.

Keywords: ohmic heating; design; electrical conductivity; temperature profile.

1. Introduction

Ohmic heating (OH) is an alternative thermal food processing whereby the electrical resistance of the food itself generates heat as current is passed through it. Most foodstuffs are naturally resistant to the passage of electrical current and, for this reason, are able to convert electrical energy into thermal energy. The temperature increases without the need of heat transfer through solid-liquid interfaces. James Prescott Joule was the first to elucidate the phenomenon of dissipation of electrical energy into heat in this manner; therefore, this technology can also be referred to as Joule heating, electroconductive heating, electroheating, electrical resistance heating, and direct electrical resistance heating (S. K. Sastry, 2008).

Ohmic heating is distinguished from other electrical heating methods either by the presence of electrodes in direct contact with the food (as opposed to microwave and inductive heating, where electrodes are absent) or by the frequencies and waveforms used (FDA, 2000). In general, frequencies for ohmic heating tend to be those provided by the power supply (50 or 60 Hz, depending on the location); however, a wide range of potential frequencies can be used (excluding the ranges associated with radio or microwave frequencies), depending on the nature of the application and its economics. Also, the waveform is unrestricted, although practical considerations dictate the use of sinusoidal or pulse waveforms (S. K. Sastry, 2008).

The main advantage of ohmic heating is the rapid and uniform heating process, which turns in minimal losses of the structural, nutritional and sensorial properties of the food. In addition, this heating technology is particularly interesting for products with high viscosity or containing insoluble suspended solids, because liquid and solid phases can have the same heating rates, avoiding, thus, the overheating of the liquid phase and the solids surfaces. Moreover, ohmic heating has high energetic efficiency, low investment costs and is considered technically simple (Kim, et al., 1996; Qihua, Jindal, & van Winden, 1993; Ruan, Ye, Chen, & Doona, 2001; Skudder, 1988).

This process has many potential applications, including thawing, blanching, evaporation, dehydration, fermentation, pasteurization, among others. Recent studies have deepened the knowledge on the ohmic heating process, applying this technology to different

foodstuffs, such as fruits and meats (Içier & Ilicali, 2005b; Moreno, Simpson, Estrada, Lorenzen, Moraga, & Almonacid, 2011; S. Sarang, Sastry, & Knipe, 2008; Zell, Lyng, Cronin, & Morgan, 2009), fruit pulps and jams (I. Castro, J. A. Teixeira, S. Salengke, S. K. Sastry, & A. A. Vicente, 2003a), juices (Icier & Ilicali, 2004; Içier, Yildiz, & Baysal, 2008; Jakób, Bryjak, Wójtowicz, Illeová, Annus, & Polakovic, 2010; Lima, Heskitt, Burianek, Nokes, & Sastry, 1999; Lima, Heskitt, Burianek, Nokes & Sastry, 1999; Palaniappan & Sastry, 1991b) and purees (Içier & Ilicali, 2005a; Içier, Yildiz, & Baysal, 2006), among others.

Several studies have used static ohmic heaters to evaluate the processing effects on the quality of the end products and also to measure electrical conductivity of different foodstuffs. Qihua, et al. (1993) developed an ohmic heating equipment which consisted of a power supply system, a flow control system, a data acquisition system and two ohmic heating units, being one for static medium and the other for continuous flow. The static unit was an acrylic cylinder with a diameter of 6.0 cm and 4.8 cm long, and the continuous flow unit was similar, except being 30.4 cm in length. Tulsian, Sarang, & Sastry (Tulsian, Sarang, & Sastry, 2008) used an ohmic device that consists of a base made from acetal and an aluminum top; each of these parts housed ten electrodes. Ten cells constructed from ultem in a cylindrical format were fitted over these base electrodes using O-rings. This setup was used to study the electrical conductivity of meat and fruits (S. Sarang, et al., 2008) and the electrical conductivity of individual components in a multicomponent food system, chicken chowmein (Tulsian, et al., 2008). Halden, de Awis, and Fryer (1990) used an open polypropylene box (184 x 70 x 77 mm) to study changes in the electrical conductivity of foods during ohmic heating. The same apparatus was used to evaluate variations in liquid temperature in a number of situations and to demonstrate possible effects on the heating rates of particles. Further design studies were carried out by Ghnimi, Flach-Malaspina, Dresch, Delaplace, and Maingonnat (2008) where an automated ohmic heating cell was designed, built and tested to serve as a prototype for modification and scale-up for industrial use. Roux, Courel, Picart-Palmade, and Pain (Roux, Courel, Picart-Palmade, & Pain, 2010) designed an ohmic reactor to study the kinetics of thermal reactions in liquid products. The cell was made of ultem and

reinforced by fiberglass to enable better resistance to temperature and pressure and was equipped with a pressure control system.

Nowadays several studies have been conducted using ohmic heating pilot plants. Eliot-Godéreaux, Fairhurst, Goullieux, and Pain (2001) evaluated the passage time distributions of cubes and spherical particles in an ohmic heating pilot plant that consists of a heating column, holding and cooling tubes. Sanjay Sarang, Heskitt, Tulsian, and Sastry (2009) also studied the residence time distribution of particulate foods in a continuous flow pilot-scale ohmic heater. Pataro, Donsi, and Ferrari (2011) studied the effect of ohmic heating processing on the quality and shelf-life of apricots in syrup using a continuous pilot scale ohmic unit which comprises a hopper containing the product, a pump, a control system/power supply unit, a heating column, a holding and cooling tube, a storage tank for the recycle, an aseptic tank for the storage of the treated product and an aseptic filler.

The objectives of this work are to design, built and validate an ohmic heating system in laboratory/bench scale, aiming the thermal treatment of liquid foods. In order to evaluate the experimental apparatus performance, acerola and blueberry pulps were ohmically heated and the critical parameters, such as temperature and electrical conductivity, were monitored during the process.

During the construction of the ohmic heating apparatus, several difficulties regarding the design and the operation of this equipment arose. Even though many studies have been published in this area, to best of our knowledge just a few of them address all these issues in a single work. The objective of this study was to gather information and discuss topics that will help to elucidate problems faced during the construction of an ohmic heating device.

2. Materials and Methods

2.1 Design of the ohmic heating system

The experimental apparatus consists of an energy supply system, a data acquisition system and an ohmic cell, which are described as follow. A schematic diagram of the equipment built is presented in Figure 1.

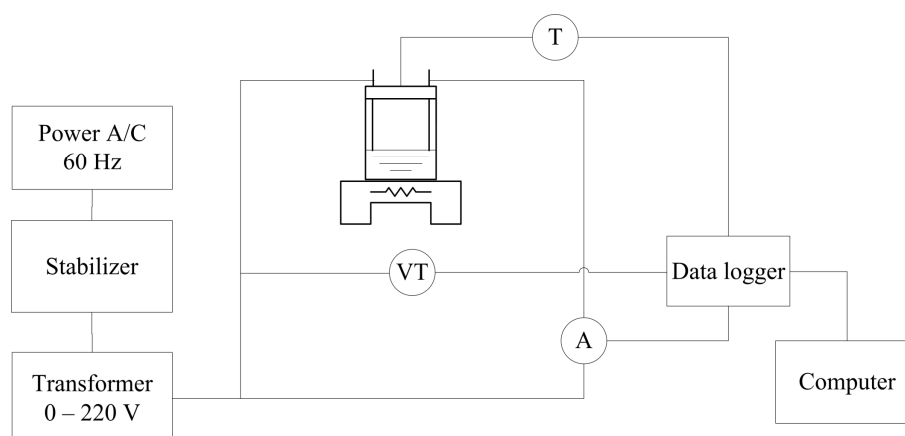


Figure 1 – Schematic diagram of the ohmic heating setup.

Energy supply system: the energy supply system includes a stabilizer (*Forceline*, model EV 1000 T/2-2, São Paulo, Brazil), a manual voltage regulator ranging from 0 to 240 V (*Sociedade Técnica Paulsita*, model Varivolt, São Paulo, Brazil) and a circuit breaker (*Siemens*, Jundiaí, Brazil). The stabilizer was connected to the local power supply, using alternating current (AC) and 60 Hz frequency.

Data acquisition system: the data acquisition system monitors and registers data related to electric current, voltage and temperature as a function of time. Data was recorded at constant time intervals by a data logger (*Novus*, model Field logger, Porto Alegre, Brazil) linked to a computer. The temperature was monitored by two platinum resistance thermometers covered with stainless steel (*Novus*, model pt-100, Porto Alegre, Brazil). The voltage across the heated sample was measured using a voltage transducer (*Yokogawa*, model 2374A-T13-VRX/AN, Taiwan) with signal varying from 0 to 300 V. The electrical current was monitored using a current transducer (*Yokogawa*, model 2374A-T13-ALS/NA, Taiwan) with signal ranging from 0 to 5 A. This equipment was calibrated using a multimeter (*Wavetek Meterman*, model 25XT, Taiwan) and a mercury thermometer.

Ohmic cells: three ohmic cells were designed and built. Ohmic cell #1 is a cylindrical chamber built in Pyrex glass with an internal diameter of 3.2 cm and 8.5 cm long. At the center of the cell there is an opening for temperature meter insertion. Platinum electrodes

were placed in both ends of the cell. A picture of the ohmic cell #1 is presented in Figure 2 (a). Ohmic cell #2, shown in Figure 2 (b), is similar to ohmic cell #1 but is 3.6 cm long and has two openings for temperature measurement and extra space to avoid overflow of the liquid that expands during ohmic heating. Ohmic cell #3, showed in Figure 2 (c), was built in a different configuration which enabled the products to be stirred and had more void space to support pulp expansion. The chamber was made of a 400 ml Pyrex glass vessel (8.0 cm diameter and 13.5 cm height) and was equipped with a water jacket. The lid of the vessel contained four ports for temperature sensors and two ports for the electrodes. The electrodes are 3.0 x 2.5 cm rectangles made of platinum.

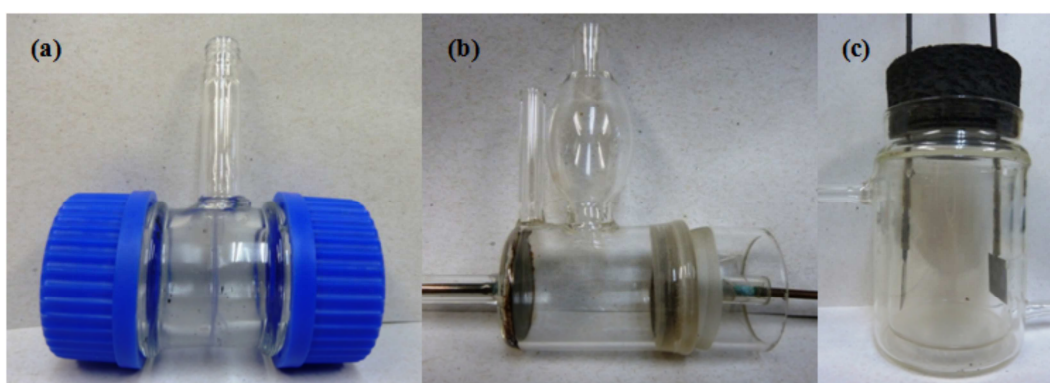


Figure 2 – Pictures of the ohmic cells: (a) cell #1, (b) cell #2 and (c) cell #3.

2.2 Electrical conductivity determination

Electrical conductivities of the samples were calculated from voltage and current data recorded by the system described in section 2.1, using the following equation:

$$\sigma = L \cdot I / A \cdot V \quad (1)$$

where σ is the electrical conductivity of the sample (S m^{-1}), L is the space between electrodes (m), A is the area of the cross section of the cell or of the electrodes (m^2), I is the electrical current passing through the sample (A) and V is the voltage applied (V).

2.3 Validation experiments

Validation experiments were carried out by comparison of electrical conductivities (at 25 °C) of salt solutions measured in the device built and values obtained using a commercial conductivity meter (*Digimed*, model DM-3, Santo Amaro, Brazil). Experiments in ohmic cells #1 and #2 were conducted with NaCl and NaPO₄ solutions with concentrations ranging from 0.02 to 0.17 M and 0.03 to 0.25 M, respectively. NaCl solutions in the same range of concentration were used for validation of ohmic cell #3. Solutions were prepared in duplicate for each concentration evaluated. Different voltages were applied depending on the type of ohmic cell: 140 V for ohmic cell #1, from 20 to 50 V for ohmic cell #2 and 200 V for ohmic cell #3.

2.4 Experimental apparatus performance

2.4.1 Samples

Acerola pulp was supplied by *Mais Fruta Company* (Jarinu, Brazil). Total solids content of the samples was adjusted to three different values (2, 5 and 8 g/100 g) by adding deionized water. Highbush blueberries (*Vaccinium corymbosum* species) from southern Brazil cultivars were bought from *Italbraz Company* (Vacaria, Brazil). The blueberry pulp was prepared by grinding the fruits and diluting the resulting material to adjust the total solids content to 4, 10 and 16 g/100 g.

2.4.2 Electrical conductivity of samples

To evaluate the process applicability in liquid foods, blueberry and acerola pulps (16 and 8 g/100 g, correspondingly) were heated in the experimental apparatus using ohmic cells #1 and #2, with 140 and 40 V, respectively. Electrical conductivity values were obtained as a function of temperature. Subsequently, the electrical conductivity of the samples in the temperature range between 30 and 80 °C was measured in a conductivity meter for comparison.

2.4.3 Investigation of the possible causes for bubble formation

During the ohmic heating experiments using acerola and blueberry pulps, bubble formation was observed. The following item describes the methodology used in the experiments carried out to verify the causes for the occurrence of these bubbles.

a) Air occluded in the pulps

Aerated and deaerated acerola pulps (8 g/100 g) were heated using ohmic cell #2 to evaluate the influence of the air occluded in the product on the bubble formation during heating and, consequently, on the decrease of the electrical conductivity at higher temperatures. The pulp was submitted to three consecutive deaeration processes. First, pulp was deaerated using an ultrasound bath (*Unique*, model USC-1600A, Idaibatuba, Brazil) for 60 min (sample U). Then, the product was deaerated using a bench scale vacuum pump (*Primatec*, model 131, Itu, Brazil) for 45 min (sample U + VP). Finally, the pulp was immersed in a water bath at 70 °C for 60 min for complete elimination of the bubbles still occluded in the pulp (sample U + VP + H). Ohmic heating experiments were performed using 40 V (in triplicate) for all samples and for the aerated product (sample A).

b) Influence of the addition of antifoam agent in bubbles formation during ohmic heating

Tests to evaluate the influence of the addition of an antifoam agent in the bubbles formation were conducted for acerola pulp. The antifoam used was supplied by *D'altomare Química Company* (Santo Amaro, Brazil) and it was tested using 3 different concentrations: 1, 5 and 10 ppm. The ohmic heating experiments were performed in triplicate for each concentration applying 40 V and using ohmic cell #2.

c) Temperature gradients inside the cell

Temperature gradients inside the cell were analyzed using temperature sensors in two different locations. For ohmic cell #1, flexible temperature sensor (*Full Gauge*, model Pt-100 Penta III, Canoas, Brazil) were inserted in the end and in the center of the cell, as shown in Figure 3 (a). Measurements were done in triplicate for blueberry pulp (16 g/100 g) with 90 V until samples reached 90 °C.

Temperature differences between the end and the center of the cell #2 were evaluated with agitation (AG) and without agitation (NAG). Agitation was promoted by placing the cell on a shaking table (*Biomixer*, model TS-2000A VDRL, Brazil) during heating. Experiments were conducted in triplicate for blueberry pulp (total solids 4, 10 and 16 g/100 g) using voltages of 100 and 150 V.

In order to evaluate temperature differences inside the ohmic cell #3, pulps were heated up to 90 °C using a voltage of 200 V. Temperature was monitored in two different positions, near the electrode and near the cell wall, as presented in Figure 3 (b). Blueberry pulps with total solids content of 4, 10 and 16 g/100 g were used.

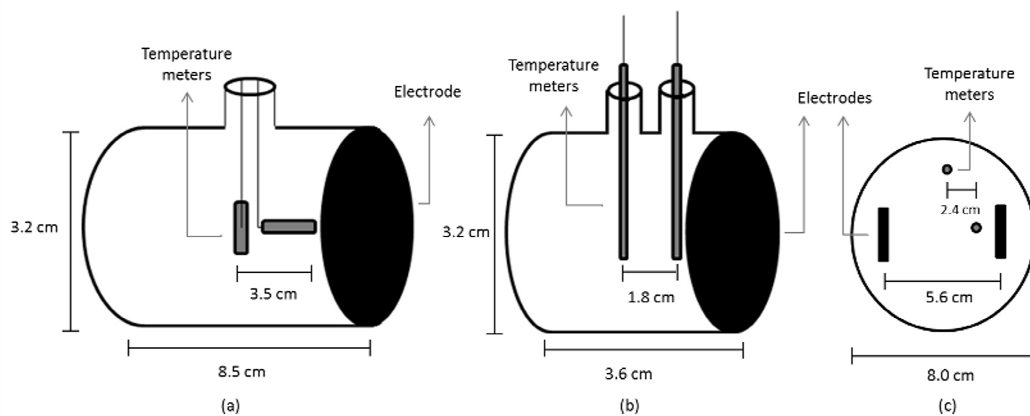


Figure 3 – Schematic diagram of the temperature sensors and electrodes: (a) side view of ohmic cell #1, (b) side view of ohmic cell #2 and (c) upper view of ohmic cell #3.

3. Results and discussion

3.1 Validation experiments

The results obtained for the validation experiments carried out using NaCl for all ohmic cells are shown in Table 1. The differences between the conductivity meter (CM) and the ohmic heater (OH) measurements were lower than 5.8 % for NaCl. For Na₃PO₄, the differences were lower than 4.3 %. These results indicate acceptable accuracy of the system developed. Palaniappan and Sastry (1991b) also used salt solutions to validate an ohmic heater in bench scale and differences up to 6.3 % were found when the electrical conductivity

values were compared with values from literature and values obtained from a conductivity meter. Sarang, et al. (2008) validated an ohmic heating system using three calibration salt solutions with electrical conductivities of 8,974, 12,880 and 15,000 $\mu\text{S cm}^{-1}$; the maximum difference between values measured in the ohmic apparatus and the reference values was 9 %.

Table 1 – Values of electrical conductivity at 25 °C for NaCl solutions obtained using a conductivity meter and the ohmic heater.

Conc. (M)	Cell #1			Cell #2			Cell #3		
	OH (S m ⁻¹)	CM (S m ⁻¹)	Diff. (%)	OH (S m ⁻¹)	CM (S m ⁻¹)	Diff. (%)	OH (S m ⁻¹)	CM (S m ⁻¹)	Diff. (%)
0,02	0,23	0,22	4.3	0.24	0.23	4.2	0,22	0,23	1,7
0,05	0,56	0,55	1.5	0.57	0.54	3.6	0,56	0,56	0,2
0,08	0,87	0,88	0.5	0.90	0.84	5.0	0,85	0,86	1,0
0,14	1,50	1,55	2.2	1.53	1.44	4.2	1,49	1,52	1,3
0,16	1,75	1,72	1.4	1.76	1.65	4.4	1,65	1,75	4,2
0,17	1,81	1,92	3.9	1.86	1.75	4.5	1,73	1,87	5,8

3.2 Experimental apparatus performance

The results of the experimental tests performed for acerola and blueberry pulps using ohmic cell#1 are shown in Figure 4. In this figure, the electrical conductivity obtained from the ohmic heater and from the conductivity meter was plotted as a function of temperature. There is a linear behavior between electrical conductivity and temperature for values obtained with the conductivity meter, which differs from the nonlinear trend observed for the ohmic heating results, especially above 60 °C. In some studies involving ohmic heating of juices (Palaniappan & Sastry, 1991b) and vegetables (Palaniappan & Sastry, 1991a), a linear behavior was observed. However, a nonlinear relation between electrical conductivity and temperature, especially at temperatures nearby 70 °C, was observed during ohmic heating of different foodstuffs, such as fruits and meats (Castro, et al., 2003a; S. Sarang, et al., 2008), vegetables (Tulsiyan, et al., 2008), jellies and pulps (Castro, et al., 2003a) and juices (Icier, et al., 2004; İçier, et al., 2008).

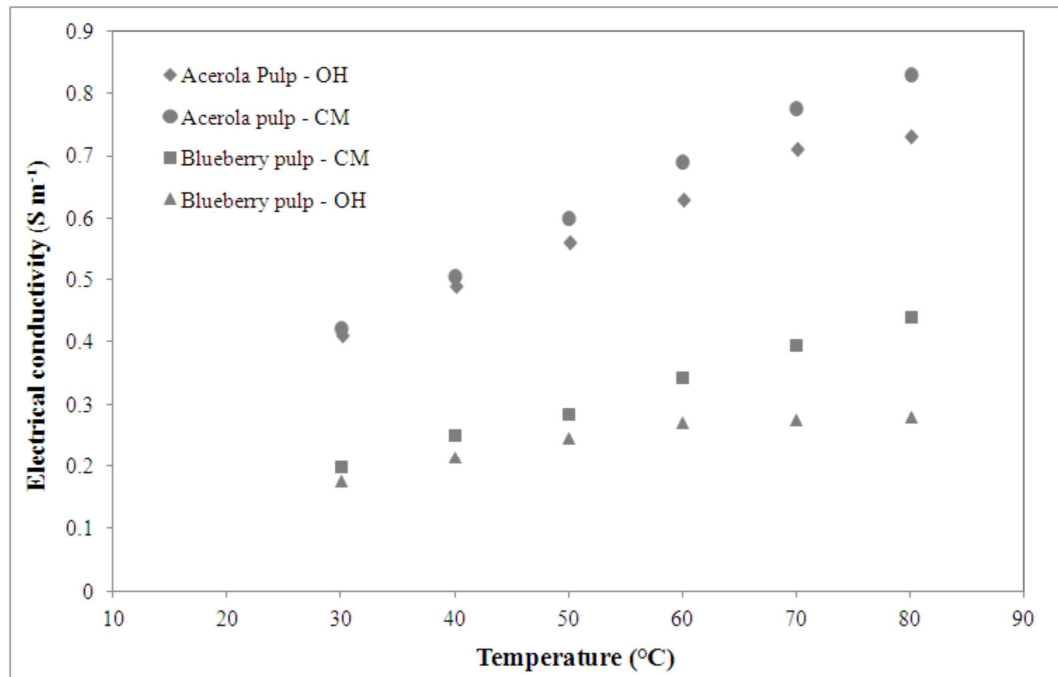


Figure 4 – Electrical conductivity as a function of temperature for acerola and blueberry pulps. Data obtained using conductivity meter and ohmic cell #1.

This nonlinear behavior can be explained by air bubble formation that has been effectively observed during ohmic heating at temperatures above 60 °C. These bubbles do not conduct electrical current and can be caused by distinct phenomena: air occluded in the pulp, incorporated during processing, since they did not pass through a deaeration step; hydrogen bubbles arising from electrochemical reactions on the surface of the electrodes; air bubbles formed by water boiling due to temperature gradients between the center and the ends of the cell; and cell lysis, due to the dissolution of protopectin and other cell wall components.

Castro, Teixeira, Salengke, Sastry, and Vicente Castro et al. (2004) applied ohmic heating to strawberry products and some of them, such as strawberry pulp, strawberry filling and strawberry-apple sauce, showed a linear increased of the electrical conductivity with temperature. However, for a second type of strawberry pulp and strawberry topping, a nonlinear relation was observed. According to these authors, this may be due to the presence of air in the products. In an unpressurized heater, air bubbles can expand with temperature, tending to reduce the electrical conductivity of the mixture. Nevertheless, the electrical

conductivity of the liquid phase increases with temperature and the net effect depends on the relative contribution of the phases present in the sample. Thereby, the presence of air may explain a nonlinear behavior. Experiments conducted by Halden et al. (1990) demonstrated that reheated mushroom heats at a much faster rate than unheated mushroom. According to these authors, the slow heating rate in the first case is probably due to trapped air in the product.

Qihua, et al. (1993) have also observed bubble formation during ohmic heating of orange juice at temperatures near 50 °C. According to these authors, the reason for this could be the release of gas (H₂ and O₂) due to electrochemical reactions. The bubble formation increased when high field strengths were used. Palaniappan and Sastry (1991b) reported that some juices are acids, which makes them prone to electrolytic hydrogen bubble formation. Lima, et al. (1999) concluded that electrolytic reactions are not evident when high frequencies and coated electrodes are used. Zhao and Kolbe (1999) observed bubble formation near the electrodes during ohmic heating of 2 % saline solution. Their hypothesis was that the gas bubbles were the result of either water boiling, due to localized high current densities, or products of various oxidation /reduction reactions.

Other phenomenon that must be taken into account is cell lysis. During the ohmic heating of foods, the breakdown of cell wall components increases stress on membranes and can cause cell lysis. This can lead to an efflux of cytoplasm components and an influx of the surrounding fluid and also to non-conductive gas bubbles release from the structure of the food material. Cell lysis can either increase or decrease the electrical conductivity of the system, depending on the conductivities of internal and external fluids (Halden, De Alwis, et al., 1990). Tissue damage during ohmic heating of different foods was observed by Lebovka, Praporscic, Ghnimi, and Vorobiev (2005) and Kulshrestha and Sastry (2010) among others.

Figure 5 presents the electrical conductivity obtained using ohmic cell #2 as a function of temperature for acerola and blueberry pulps. Experiments conducted using this ohmic cell did not avoid the formation of bubbles. However, it can be observed that the range of nonlinearity shifted for higher temperatures (above 80 °C). On other hand, ohmic cell #3 showed a linear behavior between electrical conductivity and temperature and air bubble

formation was not effectively observed during heating. Thus, new experimental tests were conducted with cells #1 and 2 to assess the causes of bubble formation, aiming to confirm the hypotheses previously described.

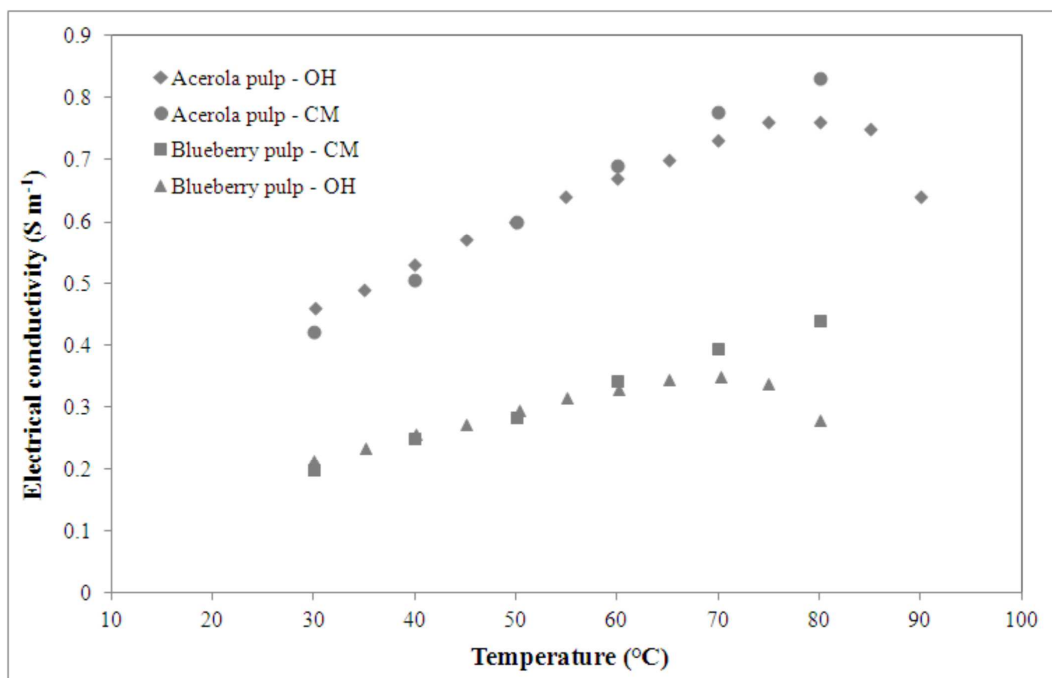


Figure 5 – Electrical conductivity as a function of temperature for acerola pulp. Data obtained using conductivity meter and ohmic cell #2.

3.3 Investigation of the possible causes for bubble formation

3.3.1 Electrolysis

Electrolysis reactions can take place during ohmic heating, releasing new compounds in the medium, such as hydrogen and oxygen. Headspace gas analyses were not performed in the present study due to lack of suitable sensors. However, small bubbles probably due to disassociation of weak acids in the pulp were visually observed near electrodes at temperatures near 40 °C at low intensity. These bubbles have smaller diameter than the bubbles formed at 70 °C, which are responsible for the nonlinear behavior of the electrical conductivity with temperature. Thus, the occurrence of electrolysis reactions may not be the explanation for the observed nonlinear behavior.

The apparent heat capacity of the acerola pulp was calculated and plotted against the time (Figure 6) for three different ohmic heating experiments: cell #1 using 130 V, cell #2 using 120 V and cell #3 using 160 V. It was possible to observe that, for all experiments, there was a constant increase of the heat capacity over time during heating, which may imply that there was no noticeable energy diversion to electrolysis. In the final part of the experiment a decrease of the heat capacity was observed for cells #1 and #2. This decrease can be associated with the moment when bubbles with higher diameters started to appear inside the ohmic cells. As these bubbles were more intense in cell #1 than in cell #2, the decrease of the heat capacity was higher for the first cell. Ohmic cell #3 did not show this behavior because bubbles were not observed during heating.

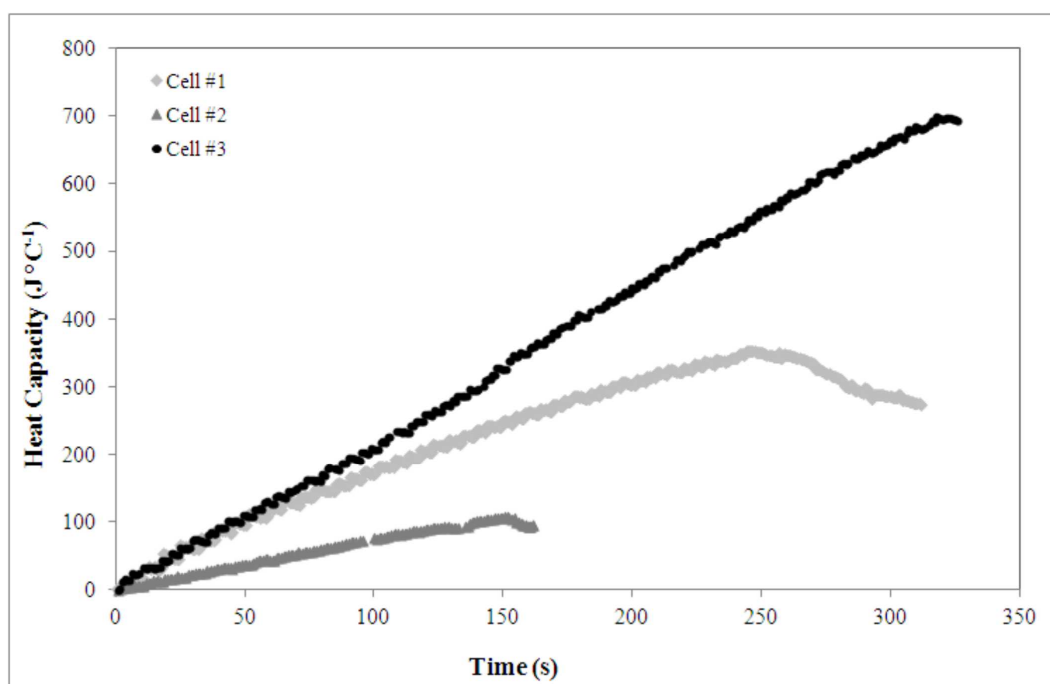


Figure 6 – Heat capacity as a function of time for three ohmic heating experiments: cell #1 - 130 V, cell #2 - 120 V and cell #3 - 160 V.

3.3.2 Bubbles occluded in the pulps

Aerated and deaerated acerola pulps were heated in the ohmic apparatus. The results, presented in Figure 7, showed that the electrical conductivity still presented a nonlinear relation with temperature above 80 °C. Even after consecutive deaeration processes, the

products showed no distinct behavior: samples U, U + VP and U + VP +H did not differ from the aerated sample (sample A). Visually, there was also no noticeable difference in the bubble formation intensity. These results indicate that air bubbles occluded in the samples were not the main responsible factor for the nonlinear behavior observed at high temperatures. Similar results were obtained by Palaniappan and Sastry (1991b) in studies of ohmic heating of tomato and orange juice; repeated heating and cooling of the same sample resulted in little or no change in the behavior.

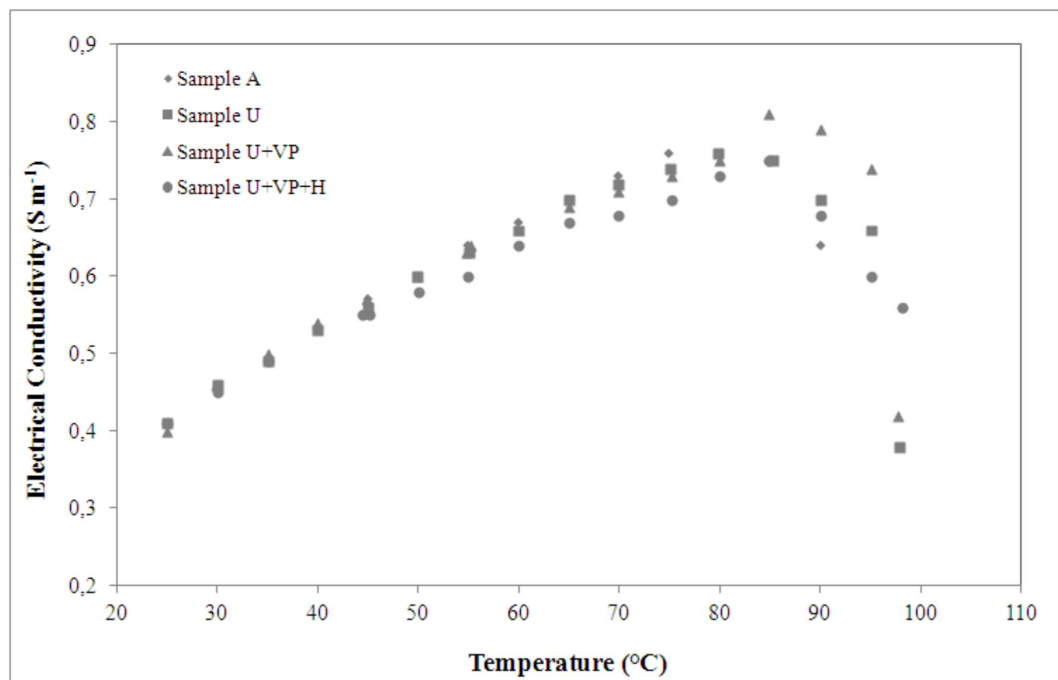


Figure 7 – Electrical conductivity versus temperature for aerated (sample A) and deaerated acerola pulps using different deaeration methods: ultrasound (sample U), ultrasound and vacuum pump (sample U + VP) and ultrasound, vacuum pump and heating (sample U + VP + H).

3.3.3 Influence of the addition of antifoam agent in bubbles formation

Tests to evaluate the addition of an antifoam agent in bubble formation during ohmic heating were performed using acerola pulp, and the results are shown in Figure 8. It can be observed from this figure that, even with the addition of the antifoam, there is no change in the electrical conductivity behavior at high temperatures. Bubble formation still occurred with a slight decreased of intensity.

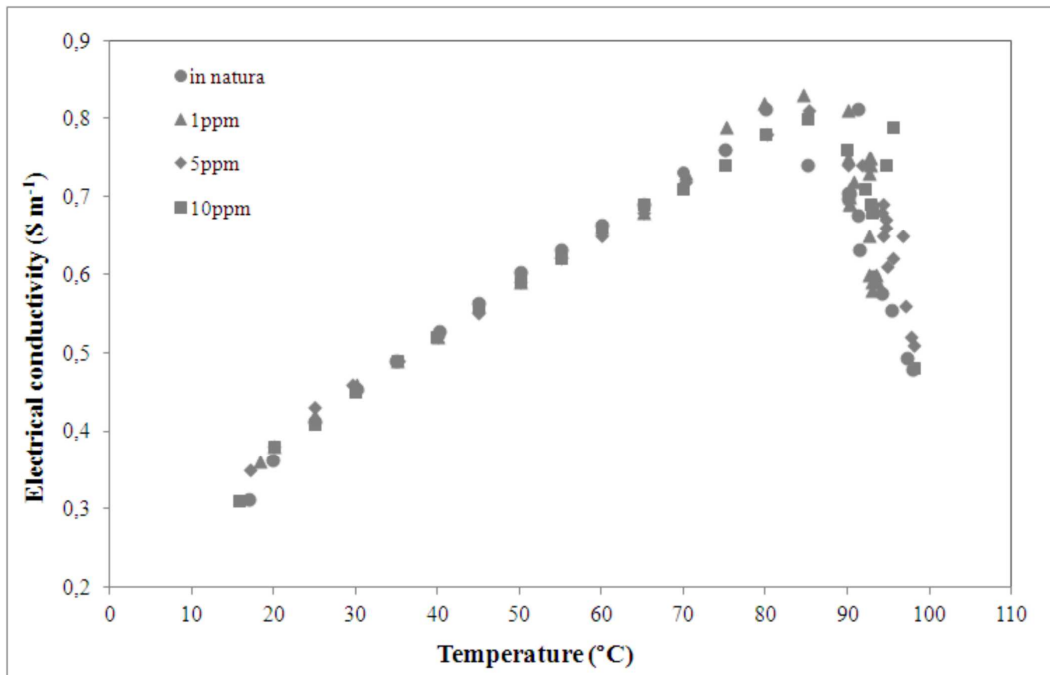


Figure 8 – Electrical conductivity as a function of temperature for acerola pulp without (in natura) and with the addition of different concentrations of an antifoam agent: 1, 5 and 10 ppm.

3.3.4 Temperature gradients inside the cell

The bubbles observed during ohmic heating of the pulps had similar appearance to bubbles generated during water boiling process. One hypothesis to explain this bubble formation would be the occurrence of hotter areas within the cell that promote boiling of the water while part of the chamber is still at a temperature below the boiling point. According to Fryer, Alwis, Koury, Stapley, and Zhang (1993), the temperature gradients within the cell may occur due to the nonuniform rate of heat generation caused by distortions of the electric field. Around food particles of high or low electrical conductivity, the electric field can be distorted. Depending on the fluid viscosity and the solids fraction, this distortion may cause local temperature variations in the liquid around the solids, which might affect the heating rates of both phases.

Considerable effort has been done to determine the worst-case heating scenarios during ohmic heating of solid-liquid mixtures (Fryer *et al.*, 1993; Khalaf and Sastry, 1996; Sastry and Salengke, 1998; Zareifard *et al.*, 2003; Salengke and Sastry, 2007b; Salengke and

Sastry, 2007a). Studies conducted by Castro *et al.* (2003b), Icier and Ilicali (2004) and Palaniappan and Sastry (1991a) demonstrated that the presence of solids influenced on the drag for ionic mobility and, consequently, on electrical conductivity of the sample. Sastry and Palaniappan (1992b) developed a model for prediction of temperatures of mixtures of liquids and multiple particles within a static heater. The results showed that the conductivities of the two phases and the volume fraction of each phase are critical parameters affecting the relative heating rates of particles and liquid. According to these authors, the particle type, size, concentration, shape and orientation would be expected to play significant roles in the process.

Figure 9 shows the heating curve for blueberry pulp using ohmic cell #1 with measurements made in 10 °C intervals using the temperature of the center as a reference. When the center reached the predetermined temperature interval, measurements were done in the edge of the cell. Temperature differences were up to 27 °C (when the center of the cell reached 50 °C). Fryer, Alwis, Koury, Stapley, and Zhang (1993) conducted experiments to evaluate how conventional and ohmic heating of liquid-solid mixtures differ from each other. The results have demonstrated that heating can be nonuniform due to different heating rates between solid and liquid phases. However, when the electrical conductivity of both phases was similar, a uniform temperature profile at temperatures above 60 °C was observed.

In the present study, the presence of solid and liquid phases is the main cause for local temperature variations. As this is a static system, the length of ohmic cell #1 hampers homogeneous heat diffusion throughout the cell. In an attempt to enhance the uniformity of the temperature profile, ohmic cell #2 was constructed with a smaller length. The reduction of the space between electrodes may contribute for a better uniformity of the heat diffusion. However, it is worth to mention that heat generation will only be uniform within the cell when solid and liquid phases have similar electrical conductivities.

Temperature measurements at the end and at the center of ohmic cell #2 were also performed for blueberry pulp (4, 10, 16 g/100 g) with and without agitation using 100 and 150 V. Figure 10 shows the maximum temperature difference in each situation. The experiment carried out with 4 g/100 g solids content, 100 V and with agitation showed the

lowest temperature difference (3 °C), while the highest temperature gradient (20 °C) occurred in the experiment performed with 10 g/100 g solids content, 150 V, without agitation.

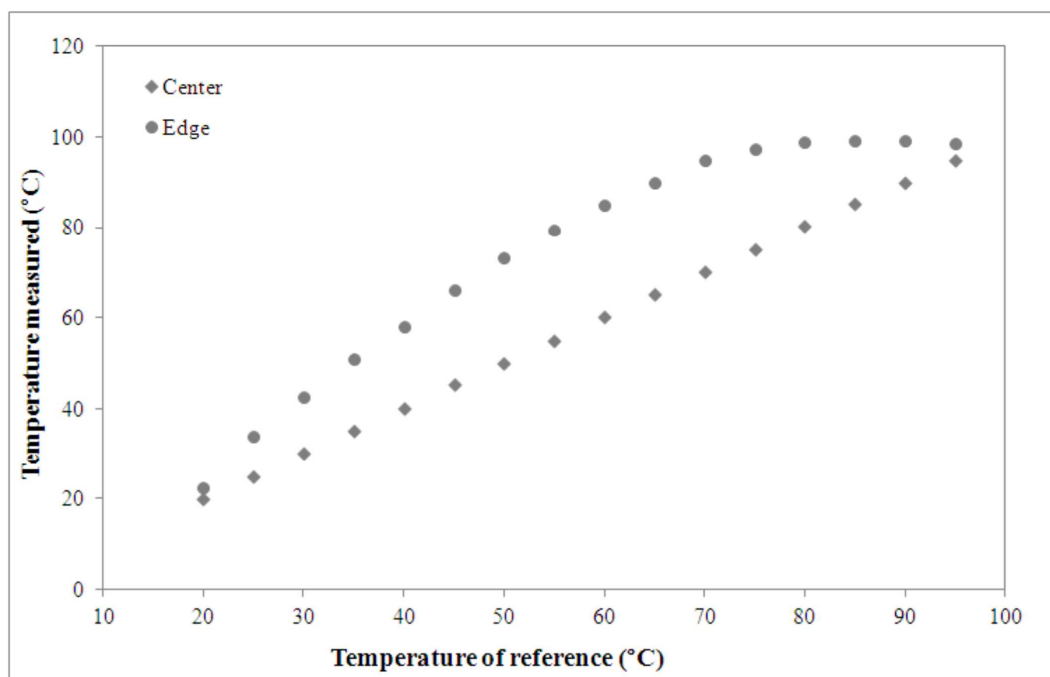


Figure 9 – Temperature measurements at two points (center and edge) of cell # 1 during ohmic heating of blueberry pulp.

As can also be observed in Figure 9, the experiments without agitation presented higher temperature gradients than those with agitation. Figure 11 shows the heating curve for blueberry pulp with 10 g/100 g of soluble solids, 100 V and without agitation. As can be seen in this figure, up to 50 °C, the temperature gradients between the center and the side were very small. Above 50 °C, the difference began to increase as bubbles started to appear. The maximum temperature difference was approximately 14 °C at temperatures above 80 °C. The bubbles dragged the liquid phase to the top of the cell (void space), which caused concentration of the solids at the center. The agglomeration of particles restricted the passage of electric current through the fluid, which resulted in a high current density region. At temperatures nearby 95 °C, the temperature gradients started to decrease due to the returning of the fluid from the top to the bottom of the cell. Experiments using pulps with 4 and 16 g/100 g and without agitation presented a similar behavior.

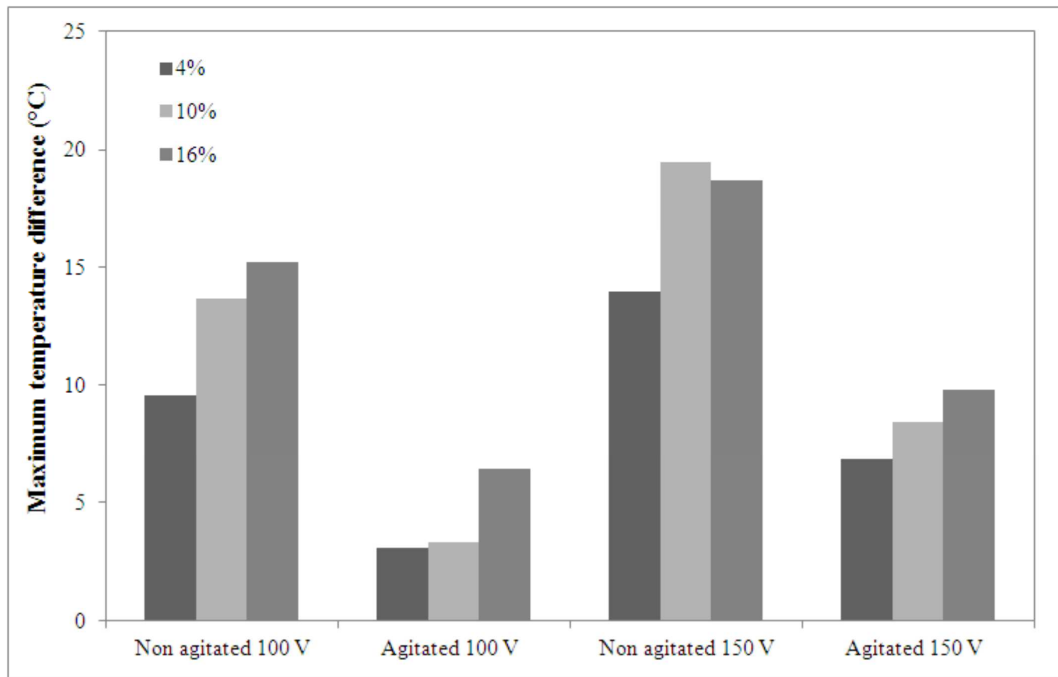


Figure 10 – Maximum temperature gradients in blueberry pulp for agitated and non agitated experiments conducted using cell # 2.

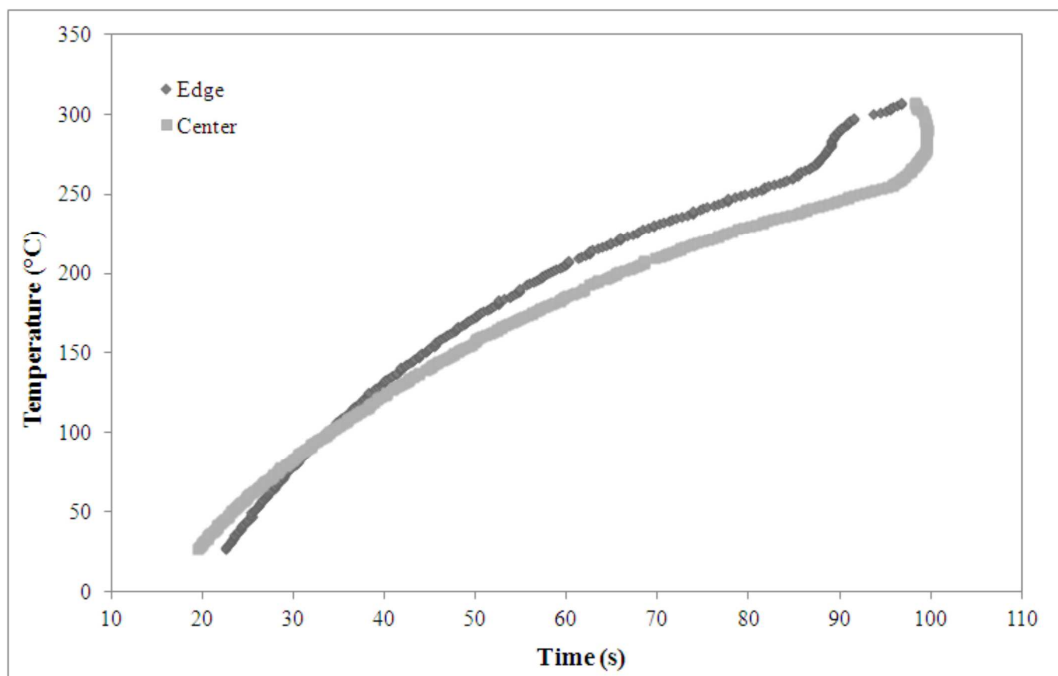


Figure 11 – Temperature measurements at two points (center and edge) of cell # 2 during ohmic heating of blueberry pulp.

Qihua, *et al.* (1993a) evaluated temperature in 5 different points in two ohmic cells during ohmic heating of orange juice. During batch heating tests, the temperature difference in the smaller ohmic unit (4.8 cm long) ranged from 1 to 2 °C. However, the larger unit (30.4 cm long) showed considerable differences in temperature along its axis for different voltage gradients. The maximum temperature differences, when the orange juice reached 80 °C, were found to be approximately 2.6, 3.0 and 5.8 °C for voltage gradients of 3.6, 4.8 and 6.8 V/cm, respectively. Higher voltage gradients generally led to higher temperature differences. According to these authors, one factor that contributed to the temperature gradients may be the nonuniform electrical field, due to the presence of thermocouples, and heat dissipation. In the present study, the temperature gradients in the smaller cell (cell #2) are also smaller than those found in the larger cell (cell #1). This indicates that the size reduction of the cell contributed to a more uniform heating. However, ohmic cell #2, without agitation, still presented high temperature gradients that are outside of the desirable range for heat treatment of fruit products. On the other hand, when agitated, this cell showed good results. In continuous ohmic heating, overheating is not so evident because the fluid is in constant movement what promotes homogenization of the temperature. The temperature gradients found in the tests conducted in this study are due primarily to the fact that the system operates in batch configuration.

The influence of the solids content can also be observed: pulps with lower solids content showed lower temperature gradients. The only exception was observed in the experiment with 150 V without agitation. Samples with lower solids content had lower electrical conductivity (the concentration of ionic species in the product decreased with dilution), and, consequently, lower heating rates. These samples require more time to reach the end temperature and, for this reason, there is extra time for heat transfer by diffusion inside the cell. Another possible explanation is the fact that with lower solids content, there is less agglomeration of particles in the center of the cell, which contributes to a more uniform heating. According to Sastry and Palaniappan (1992a), solids of low conductivity relative to fluid will heat slower than the fluid if they are in low concentration. However, the authors demonstrated that under high-concentration conditions, particles may heat faster than fluid, since there is a restriction of parallel conduction paths through the fluid. The phenomenon of

particle-lagging or particle-leading depends on the significance of particle resistance to the overall circuit resistance.

For the static and agitated conditions, lower field strength promoted lower temperature gradient for all solids content analyzed. This behavior was also observed by Salengke and Sastry (2007a) and Qihua, Jindal and van Winden (1993a). According to Salengke and Sastry (2007a) at low field strength, the heating rates are slower allowing more time for the temperatures at different locations within the medium to equilibrate. Moreover, at lower field strengths, the current might be insufficient to induce significant overheating at the high current density region.

Ohmic cell #3 was placed on a magnetic stirrer plate which promotes better agitation of the product to be heated. Studies to evaluate temperature gradients inside of ohmic cell #3 were also performed. The maximum temperature gradient for blueberry pulps containing 4, 10, 16 g/100 g solids were 0.8, 1.4 e 3.8 °C, respectively. The influence of the solids content on temperature differences inside cell #3 corroborates the results obtained for cell #2. The findings demonstrate that ohmic cell #3 is more efficient regarding the uniformity of heating than the other cells tested in this study. For this reason, bubble formation was not observed in experiments carried out with this ohmic cell. Another advantage of this cell is the possibility to conduct experiments of conventional pasteurization, for comparative purposes, since the cell is equipped with a water jacket.

It should be taken into consideration that industrial equipment has different configurations than the ohmic cells used in this work. The configurations used in commercial processes attempt to minimize bubble formation through pressurization and to provide a uniform electric field. One possible improvement of the ohmic heater built in this work, to better simulate the conditions of an industrial equipment, would be the pressurization of the system. Regardless of these technical differences, a batch scale ohmic heater still can provide a tool to find the ideal initial product composition or to monitor the effects of different parameters on the quality of end products. This equipment can be used to find the best conditions for a continuous ohmic heating process in order to control accurately the three stages of continuous processing: heating, holding and cooling. In laboratory scale, a batch

configuration can be used to evaluate fundamental parameters, such as product electrical conductivity, heating time, and process homogeneity (Goullieux & Pain, 2005).

4. Conclusions

This study aimed to design, build and validate an ohmic heating apparatus in bench scale and to evaluate its performance on liquid foods processing. The equipment developed showed adequate performance, monitoring data and heating products satisfactorily. The experiments with salt solutions successfully validated the system built. Initial tests using the ohmic heater, carried out with acerola and blueberry pulps, revealed a non linear behavior of the electrical conductivity with temperature, which differs from the linear relation obtained with the conductivity meter. This linearity deviation is associated with bubble formation during the ohmic heating process.

The bubbles observed during heating were caused by water boiling due to temperature gradients inside the cells. This phenomenon is influenced by a number of factors. Higher solids content and electric field strengths showed to increase the temperature differences. Also, smaller lengths of the ohmic cells and agitation of the product provided a more homogenous heating. Ohmic cells #2 and #3, when placed on the shaking table and a magnetic stirrer, respectively, are suitable for an uniform heat treatment of liquid foods. Finally, the ohmic heating apparatus developed is adequate to conduct studies to better understand this technology and its applications on food processing.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support received from CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Brasil) and CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brasil), as a scholarship to the first and second authors, from *Mais Fruta Company* for supplying the acerola pulp and from *Upcontrol Company* for the technical support.

References

Castro, I.; Teixeira, J.A.; Salengke, S.; Sastry, S.K.; Vicente, A.A. The Influence of field strength, sugar and solid content on electrical conductivity of strawberry products. *Journal of Food Process Engineering*, v.26, n.1, p.17-29, 2003a.

Castro, I.; Teixeira, J.A.; Salengke, S.; Sastry, S.K.; Vicente, A.A. The influence of field strength, sugar and solid Content on electrical conductivity of strawberry products *Journal of Food Process Engineering*, v.26, p.17-29, 2003b.

Castro, I.; Teixeira, J.A.; Salengke, S.; Sastry, S.K.; Vicente, A.A. Ohmic heating of strawberry products: electrical conductivity measurements and ascorbic acid degradation kinetics. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v.5, n.1, p.27-36, 2004.

Eliot-Godéreaux, S.C.; Fairhurst, P.G.; Goullieux, A.; Pain, J.-P. Passage time distributions of cubes and spherical particles in an ohmic heating pilot plant. *Journal of Food Engineering*, v.47, n.1, p.11-22, 2001.

Fda. Kinetics of Microbial Inactivation for Alternative Food Processing Technologies - Ohmic and Inductive Heating: 9 p. 2000.

Fryer, P.J.; De Alwis, A.a.P.; Koury, E.; Stapley, A.G.F.; Zhang, L. Ohmic Processing of Solid-Liquid Mixtures: Heat Generation and Convection Effects. *Journal of Food Engineering* v.18, p.101-125, 1993.

Ghnimi, S.; Flach-Malaspina, N.; Dresch, M.; Delaplace, G.; Maingonnat, J.F. Design and performance evaluation of an ohmic heating unit for thermal processing of highly viscous liquids. *Chemical Engineering Research and Design*, v.86, n.6, p.626-632, 2008.

Halden, K.; De Alwis, A.a.P.; Fryer, P.J. Changes in the electrical conductivity of foods during ohmic heating. *International Journal of Food Science & Technology*, v.25, n.1, p.9-25, 1990.

Halden, K.; De Awis, A.a.P.; Fryer, P.J. Changes in the electrical conductivity of foods during ohmic heating. *Internatinal Journal of Food Science and Technology*, v.25, p.9-25, 1990.

Icier, F.; Ilicali, C. Electrical conductivity of apple and sourcherry juice concentrates during ohmic heating. *Journal of Food Process Engineering*, v.27, n.3, p.159-180, 2004.

Icier, F.; Ilicali, C. Temperature dependent electrical conductivities of fruit purees during ohmic heating. *Food Research International*, v.38, n.10, p.1135-1142, 2005a.

Icier, F.; Ilicali, C. The use of tylose as a food analog in ohmic heating studies. *Journal of Food Engineering*, v.69, n.1, p.67-77, 2005b.

Icier, F.; Yildiz, H.; Baysal, T. Peroxidase inactivation and colour changes during ohmic blanching of pea puree. *Journal of Food Engineering*, v.74, n.3, p.424-429, 2006.

Içier, F.; Yildiz, H.; Baysal, T. Polyphenoloxidase deactivation kinetics during ohmic heating of grape juice. *Journal of Food Engineering*, v.85, n.3, p.410-417, 2008.

Jakób, A.; Bryjak, J.; Wójtowicz, H.; Illeová, V.; Annus, J.; Polakovic, M. Inactivation kinetics of food enzymes during ohmic heating. *Food Chemistry*, v.123, n.2, p.369-376, 2010.

Khalaf, W.G.; Sastry, S.K. Effect of fluid viscosity on the ohmic heating rate of solid-liquid mixtures. *Journal of Food Engineering*, v.27, p.145-158, 1996.

Kim, H.J.; Choi, I.M.; Yang, T.C.S.; Taub, I.A.; Tempest, P.; Skudder, P.J.; Tucker, G.; Parrott, D.L. Validation of Ohmic Heating for Quality Enhancement of Food Products. *Food Technology*, v.50, p.253-261, 1996.

Kulshrestha, S.A.; Sastry, S.K. Changes in permeability of moderate electric field (MEF) treated vegetable tissue over time. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v.11, n.1, p.78-83, 2010.

Lebovka, N.I.; Praporscic, I.; Ghnimi, S.; Vorobiev, E. Does Electroporation Occur During the Ohmic Heating of Food? *Journal of Food Science*, v.70, n.5, p.E308-E311, 2005.

Lima, M.; Heskitt, B.F.; Burianek, L.L.; Nokes, S.E.; Sastry, S.K. Ascorbic acid degradation kinetics during conventional and ohmic heating. *Journal of Food Processing and Preservation*, v.23, n.5, p.421-443, 1999.

Moreno, J.; Simpson, R.; Estrada, D.; Lorenzen, S.; Moraga, D.; Almonacid, S. Effect of pulsed-vacuum and ohmic heating on the osmodehydration kinetics, physical properties and microstructure of apples (cv. Granny Smith). *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v.12, n.4, p.562-568, 2011.

Palaniappan, S.; Sastry, S.K. Electrical conductivities of selected solid foods during ohmic heating. *Journal of Food Process Engineering*, v.14, n.3, p.221-236, 1991a.

Palaniappan, S.; Sastry, S.K. Electrical conductivity of selected juices: influences of temperature, solids content, applied voltage, and particle size. *Journal of Food Process Engineering*, v.14, n.4, p.247-260, 1991b.

Palaniappan, S.; Sastry, S.K. Electrical conductivity of selected juices: influences of temperature, solids content, applied voltage, and particle size. *Journal of Food Process Engineering*, v.14, n.4, p.247-260, 1991c.

Pataro, G.; Donsì, G.; Ferrari, G. Aseptic processing of apricots in syrup by means of a continuous pilot scale ohmic unit. *LWT - Food Science and Technology*, v.44, n.6, p.1546-1554, 2011.

- Qihua, T.; Jindal, V.K.; Van Winden, J. Design and performance evaluation of an ohmic heating unit for liquid foods. *Computers and Electronics in Agriculture*, v.9, n.3, p.243-253, 1993.
- Roux, S.; Courel, M.; Picart-Palmade, L.; Pain, J.-P. Design of an ohmic reactor to study the kinetics of thermal reactions in liquid products. *Journal of Food Engineering*, v.98, n.4, p.398-407, 2010.
- Ruan, R.; Ye, X.; Chen, P.; Doona, C.J. Ohmic Heating. In: P. Richardson (Ed.). *Thermal technologies in food processing*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2001. Ohmic Heating, p.165-241
- Salengke, S.; Sastry, S.K. Experimental investigation of ohmic heating of solid-liquid mixtures under worst-case heating scenarios. *Journal of Food Engineering*, v.83, n.3, p.324-336, 2007a.
- Salengke, S.; Sastry, S.K. Models for ohmic heating of solid-liquid mixtures under worst-case heating scenarios. *Journal of Food Engineering*, v.83, n.3, p.337-355, 2007b.
- Sarang, S.; Heskitt, B.; Tulsian, P.; Sastry, S.K. Residence Time Distribution (RTD) of Particulate Foods in a Continuous Flow Pilot-Scale Ohmic Heater. *Journal of Food Science*, v.74, n.6, p.E322-E327, 2009.
- Sarang, S.; Sastry, S.K.; Knipe, L. Electrical conductivity of fruits and meats during ohmic heating. *Journal of Food Engineering*, v.87, n.3, p.351-356, 2008.
- Sastry, S.; Palaniappan, S. Mathematical modeling and experimental studies on ohmic heating of liquid-particle mixtures in a static heater. *Journal of Food Process Engineering* v.15, p.241-261, 1992a.
- Sastry, S.; Palaniappan, S. Mathematical modeling and experimental studies on ohmic heating of liquid-particle mixtures in a static heater. *Journal of Food Process Engineering*, v.15, n.4, p.241-261, 1992b.
- Sastry, S.K. Ohmic Heating and Moderate Electric Field Processing. *Food Science and Technology International*, v.14, p.419-422, 2008.
- Sastry, S.K.; Salengke, S. Ohmic heating of solid-liquid mixtures: a comparison of mathematical models under worst-case heating conditions. *Journal of Food Process Engineering*, v.21, p.441-458, 1998.
- Skudder, P.J. Ohmic heating: new alternative for aseptic processing of viscous foods. *Food Engineering*, v.60, p.99-101, 1988.
- Tulsian, P.; Sarang, S.; Sastry, S.K. Electrical Conductivity of Multicomponent Systems During Ohmic Heating. *International Journal of Food Properties*, v.11, n.1, p.233-241, 2008.

Zareifard, M.R.; Ramaswamy, H.S.; Trigui, M.; Marcotte, M. Ohmic heating behaviour and electrical conductivity of two-phase food systems. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v.4, n.1, p.45-55, 2003.

Zell, M.; Lyng, J.G.; Cronin, D.A.; Morgan, D.J. Ohmic heating of meats: Electrical conductivities of whole meats and processed meat ingredients. *Meat Science*, v.83, n.3, p.563-570, 2009.

Zhao, Y.; Kolbe, E. A method to characterize electrode corrosion during ohmic heating. *Journal of Food Process Engineering* v.22, p.81-89, 1999.

Anexo C

Nesta seção é apresentado um detalhamento da implementação do método de quantificação de vitamina C por HPLC, que foi baseado nos métodos desenvolvidos por Romeu-Nadal *et al.* (2006) e Furusawa (2001). A artigo apresentado a seguir foi submetido à revista *Ciência e Tecnologia de Alimentos*.

HPLC-UV METHOD FOR VITAMIN C DETERMINATION IN FRUIT PULP COMPARED WITH THE TITRIMETRIC METHOD

Giovana Domeneghini Mercali*, Isabel Cristina Tessaro, Ligia Damasceno Ferreira
Marczak

Chemical Engineering Department, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS).
Rua Engenheiro Luiz Englert s/n - Porto Alegre/RS, 90040-040 – Brazil

Running head: HPLC-UV method for vitamin C determination

Relevance: The presented study validated a high-performance liquid chromatographic method for vitamin C determination in fruit products that showed good precision, recovery and sensitivity. This HPLC method can be used as quality control tool for laboratories and food industry because it has the advantage of being less time-consuming and demanding less reagents and materials than the titrimetric method. It also presents the great advantage of allowing the measurement of the dehydroascorbic acid level of fruit products which it is not feasible using titrimetric method.

Abstract

A HPLC-UV method for quantifying ascorbic acid and dehydroascorbic acid in fruit products was developed and compared with the titrimetric method which has been approved by the Association of Official Analytical Chemists. This methodology is based on the quantification of ascorbic acid before and after the addition of the reducing agent DL-1,4 Dithiothreitol, which allows indirect estimation of the dehydroascorbic acid levels. Separation was performed on a reverse-phase C₁₈ column. The reliability of the method was evaluated in terms of linearity, sensitivity, precision and recovery. The detection and quantification limits were 0.88 and 2.92 mg ml⁻¹, respectively. The precision of the method ranged from 0.2 to 1.3%, and the rate of recovery was above 95%. Samples of orange juice and pineapple pulp, mango pulp and acerola pulp were assayed, demonstrating that the method is applicable to different fruit products. A comparison between the HPLC and the titrimetric methods showed that there was no significant difference between the observed values. The HPLC methodology has the advantage of quantifying the total amount of vitamin C because it can reduce dehydroascorbic acid to ascorbic acid, it demands less materials and is less time-consuming than the titrimetric method.

Keywords: ascorbic acid; dehydroascorbic acid; high-performance liquid chromatographic.

Resumo

Um método HPLC-UV para quantificação de ácido ascórbico e dehidroascórbico em produtos à base de frutas foi desenvolvido e comparado com o método titulométrico, aprovado pela Association of Official Analytical Chemists. A metodologia é baseada na quantificação de ácido ascórbico antes e após a adição de um agente redutor, DL-1,4 Ditiotreitól, o que permite a estimativa indireta do teor de ácido dehidroascórbico da amostra. A separação foi realizada utilizando uma coluna de fase reversa C₁₈. A confiabilidade do método foi avaliada através dos seguintes aspectos: linearidade, sensibilidade, precisão e recuperação. Os limites de detecção e quantificação foram 0,88 e 2,92 mg ml⁻¹, respectivamente; a precisão variou de 0,2 a 1,3%, e a taxa de recuperação foi superior a 95%. Amostras de suco de laranja e polpas de abacaxi, manga e acerola foram analisadas, demonstrando que o método é aplicável a

diferentes produtos derivados de frutas. A comparação deste método com o método titulométrico demonstrou que não houve diferença significativa entre os valores encontrados utilizando ambas metodologias. O método HPLC tem a vantagem de quantificar o teor total de Vitamina C, visto que *DHA* pode ser reduzido a *AA*, exige menos material e é menos demorado do que o método titulométrico.

Palavras-chave: ácido ascórbico, ácido dehidroascórbico, cromatografia líquida de alta eficiência.

1. Introduction

Vitamin C is a natural antioxidant, mainly present in fruits and vegetables, and it is used in many biological processes in the human body. L-ascorbic acid (*AA*) is the main biologically active form of vitamin C (Gregory, 1996; Hernández, Lobo and González, 2006b; Serpen and Gökmen, 2007). The *AA* molecule includes two asymmetric carbon atoms, C4 and C5. So, in addition to *AA* there are three other stereoisomers: L-isoascorbic acid, D-isoascorbic acid and D-ascorbic acid. Even though these compounds are chemically similar to *AA*, they do not exhibit antiscorbutic activity (Gregory, 1996).

The degradation of vitamin C occurs under aerobic and anaerobic conditions. The first case is characterized by reversible oxidation of *AA* into dehydroascorbic acid (*DHA*), which has biological activity. Further oxidation generates diketogulonic acid (*DCG*), which has no biological function. *DHA* can be easily converted into *AA* in the human body and therefore it is important to measure both *AA* and *DHA* when reporting total vitamin C levels (Gregory, 1996; Lee and Kader, 2000; Furusawa, 2001). After *DCG* hydrolysis, additional oxidation, dehydration, polymerization and reaction with amino acids and proteins results in various nutritionally inactive products (Gregory, 1996; Lee and Kader, 2000).

The sensitivity of *AA* under several process conditions and its nutritional benefits make it a good quality indicator. Various methods have been employed for the analysis of vitamin C in foodstuff, including titrimetric (Kabasakalis, Siopidou and Moshatou, 2000; Assis, Lima and Oliveira, 2001; Lima, Elizondo and Bohuon, 2010), spectrophotometric

(Arya, Mahajan and Jain, 1998), and amperometric (Arya, Mahajan and Jain, 2000). Enzymatic methods using commercial kits have also been used (Romeu-Nadal *et al.*, 2006). In addition, methods based on the visual end point of indophenol titration, as well as methods that involve the conversion of AA to DHA followed by its reaction with o-phenylenediamine to the fluorescent quinoxaline derivatives have been studied and approved by the Association of Official Analytical Chemist (AOAC) for the determination of AA in food products. The main drawback of these methods is that they often lack true specificity, and are therefore prone to interference from other reducing agents that are naturally present in fruits, such as tannins, betanin, sulfhydryl compounds, Cu (II), Fe (II), Mn (II) and Co (II) (Fontannaz, Kilinc and Heudi, 2006; Hernández, Lobo and González, 2006b).

Alternative approaches to the official methods, such as high-performance liquid chromatographic (HPLC) techniques, have been investigated to quantify AA and DHA levels (Furusawa, 2001; Fontannaz, Kilinc and Heudi, 2006; Hernández, Lobo and González, 2006b; Romeu-Nadal *et al.*, 2006; Odriozola-Serrano, Hernández-Jover and Martín-Belloso, 2007). HPLC using a UV detector is the most commonly used technique for the analysis of AA in food products (Derossi, De Pilli and Fiore, 2010; Phillips *et al.*, 2010; Cardoso *et al.*, 2011). For the quantification of DHA content, some authors have proposed prior reduction of DHA to AA using reducing agents such as homocysteine, DL-1,4-diotreitol, L-cysteine, and 2,3-dimercapto-1-propanol (Fontannaz, Kilinc and Heudi, 2006; Hernández, Lobo and González, 2006b; Romeu-Nadal *et al.*, 2006).

The aim of this study was to develop and validate a HPLC-UV method for the determination of total vitamin C (AA and DHA) and ascorbic acid contents in fruit products with different concentrations of vitamin C. In addition, the HPLC method was compared with a titrimetric method that has been approved by the AOAC (Aoac, 2005).

2. Materials and methods

2.1 HPLC method

The HPLC methodology for quantifying ascorbic acid and dehydroascorbic acid was the result of the modification of the methods described by Furusawa (2001) and by Romeu-Nadal *et al.* (2006).

2.1.1 Reagents and standard solutions

Standard L-ascorbic acid with a purity of 99.7% and *meta*-phosphoric acid with a purity of 33.5–36.5% were obtained from *Sigma-Aldrich* (Steinheim, Germany). The reducing agent DL-dithiothreitol was obtained from *Fluka* (Buchs, Switzerland). The solvents - HPLC-grade acetic acid and HPLC-grade methanol - were purchased from *Vetec* (Rio de Janeiro, Brazil). The water used for all solutions was obtained from a Milli-Q water purification system (*Millipore*, France).

Stock solutions of L-ascorbic acid of 200 mg ml⁻¹ were prepared daily and stored in vials protected from light at 4 °C prior to chromatographic analysis. Working standard solutions (from 10 to 100 mg ml⁻¹) were prepared by dilution.

2.1.2 Equipment and chromatographic conditions

Analyses were performed with a PerkinElmer LC system (model Series 200, Waltham, Massachusetts, USA) equipped with a degassing device, a quaternary pump and an ultraviolet-visible detector system. A 4.6 mm x 250 mm reverse-phase C₁₈ analytical column was used (Brownlee Validated, RP-18, Spheri-5, PerkinElmer, Waltham, Massachusetts, USA).

Isocratic chromatographic separation was carried out using a mobile phase of Milli-Q water with acetic acid (0.1%, v/v) and methanol in a relative proportion of 95:5 (v/v). The eluent flow-rate was 0.7 ml min⁻¹, the column temperature was 30 °C and the detection wavelength was 254 nm.

2.1.3 Extraction of ascorbic acid

The extraction of AA consisted on adding 5 g of sample to 5 ml of 4.5% (w/v) *meta*-phosphoric acid solution. The mixture was homogenized for 30 s and centrifuged (*Cientec*, model 500R, Brazil) at 5 °C (10 min, 3000 × *g*).

This methodology was based on the quantification of AA before and after the addition of the reducing agent allowing an indirect estimation of the levels of *DHA*. The reduction of *DHA* to AA was accomplished by mixing 1.5 g of sample and 4 ml of 100 mM DL-1,4 Dithiothreitol into a centrifuge tube. The mixture was shaken for 30 s and the tube was sat out for 15 min. Later, 1.5 ml of 4.5% (w/v) *meta*-phosphoric acid solution was added to the centrifuge tube, and the mixture was shaken for 30 s and centrifuged at 5 °C (10 min, 3000 × *g*).

Finally, the supernatants were filtered through a 0.45- μ m PTFE membrane, diluted and injected into the HPLC system. The samples were protected from light during all procedures.

2.1.4 Validation

The reliability of the HPLC method was determined based on linearity, sensitivity, precision and recovery.

Quantification and Linearity

The external standard method was used for quantification. The calibration curve was generated from five replicates of each concentration of ascorbic acid: 10, 20, 40, 50, 60, 80 and 100 μ g ml⁻¹. The linearity was evaluated using the relationship between ascorbic acid concentration (independent variable) and absorbance obtained through the HPLC-UV detector (dependent variable). The regression was evaluated by an analysis of variance (ANOVA). The standard deviations of the model parameters and the coefficient of determination (R^2) were calculated by least-squares analysis according to Skoog *et al.* (2006), using Matlab® 5.3 software.

Sensitivity

The detection limit (*LOD*) and quantification limit (*LOQ*) were calculated from the calibration lines based on the linearity criterion of Long and Winefordner (Long and Winefordner, 1983), according to Eq. 1 and 2:

$$LOD = \frac{3 \cdot S}{m} \quad (1)$$

$$LOQ = \frac{10 \cdot S}{m} \quad (2)$$

where *m* is the slope of the calibration line and *S* is the standard error of the intercepted point.

Precision

The precision of the method indicates the degree of dispersion within a series of determinations for the same sample. It was assessed by intra-day (repeatability) and inter-day (reproducibility) tests. The intra-day tests were carried out analyzing three standard ascorbic acid solutions with concentrations within the linear range of the method: 21, 48, and 96 mg ml⁻¹. The inter-day tests were performed analyzing the ascorbic acid content of acerola pulp in 3 different days. Four measurements were performed in each case. The results were expressed in terms of relative standard deviation (*RSD*, %).

Recovery

Recovery was evaluated by adding standard ascorbic acid solution in acerola pulp under three different concentrations. The initial AA content of the sample was 708.99 ± 3.64 mg of vitamin C in 100 g of pulp. The standard was added to obtain final concentrations equal to 1.3, 1.5 and 1.9 times the initial concentration of the pulp. Four determinations were done for each addition level and the rate of recovery (%) was calculated in each case.

2.1.5 Samples

To evaluate the applicability of the HPLC method for the determination of vitamin C in fruit juices and pulps, four products were tested: orange juice, mango pulp, pineapple pulp and acerola pulp. These products (except acerola pulp) were obtained by grinding fresh fruits purchased at a local market. Acerola pulp was supplied by *Mais Fruta* Company frozen in packs of 100 g which were stored at -18 °C for subsequent analyses.

2.2 Titrimetric method

The results obtained by HPLC for acerola pulp were compared with those of the dichloroindophenol titrimetric method (Aoac, 2005). Briefly, 10 ml of pulp were mixed with a 10 ml solution of glacial acetic acid (3.0%) and *meta*-phosphoric acid (8.0%). The mixture was centrifuged (*Cientec*, model 500R, Brazil) at 5 °C (10 min, 3000 × *g*). After, 0.5 ml of the supernatant was mixed with 6.5 ml of a solution of glacial acetic acid (3.0%) and *meta*-phosphoric acid (8.0%). The mixture was subsequently titrated with 2,6-dichloroindophenol solution (0.025%) until the solution remained pink for 10 s. The ascorbic-acid content was then calculated by Eq. 3:

$$\text{mg ascorbic acid/g} = (X - B) \times (F/E) \times (V/Y) \quad (3)$$

where *X* is the average volume of the sample solution titration (ml); *B* is the average volume for the blank titration (ml); *F* is the mass of ascorbic acid equivalent to 1.0 ml indophenol standard solution (mg); *E* is the number of mass assayed (g); *V* is the initial volume of the sample solution (ml); and *Y* is the volume of the sample solution titrated (ml).

2.3 Statistical Analyses

Statistical analyses were carried out using Microsoft Excel 2010 (MapInfo Corporation, Troy, NY, USA) and also Matlab 5.3 (The MathWorks Inc., USA).

3. Results and discussion

3.1 Validation of the HPLC method

Figure 1 shows the chromatogram of the ascorbic acid standard obtained using the HPLC-UV method. As can be observed, the peak is well defined, the relative retention time is 5 min and the baseline is stable. The following parameters were determined: linearity, detection and quantification limits, precision, and recovery. These parameters are discussed as follows.

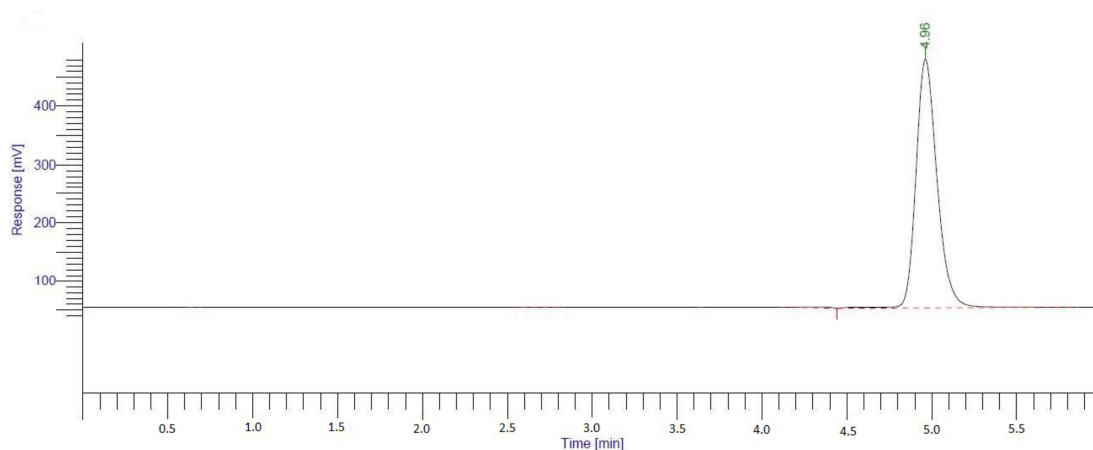


Figure 1 – HPLC-UV chromatogram of the standard ascorbic acid solution.

Linearity

Linearity was evaluated using the external standard method. Figure 2 presents the calibration curve, where the absorbance of AA is plotted as function of AA concentration (from 10 to 100 $\mu\text{g ml}^{-1}$). As can be observed, there is a good linear relationship between the AA concentration and the AA absorbance responses (mV s) which is confirmed by the determination coefficient value ($R^2 = 0.999$). ANOVA was conducted to verify the significance of the regression. The results indicate that the regression was significant with no lack of fit, suggesting that the relationship between the response and the factors is adequately represented. The relative standard deviation for each concentration analyzed by five injections was lower than 1.9%.

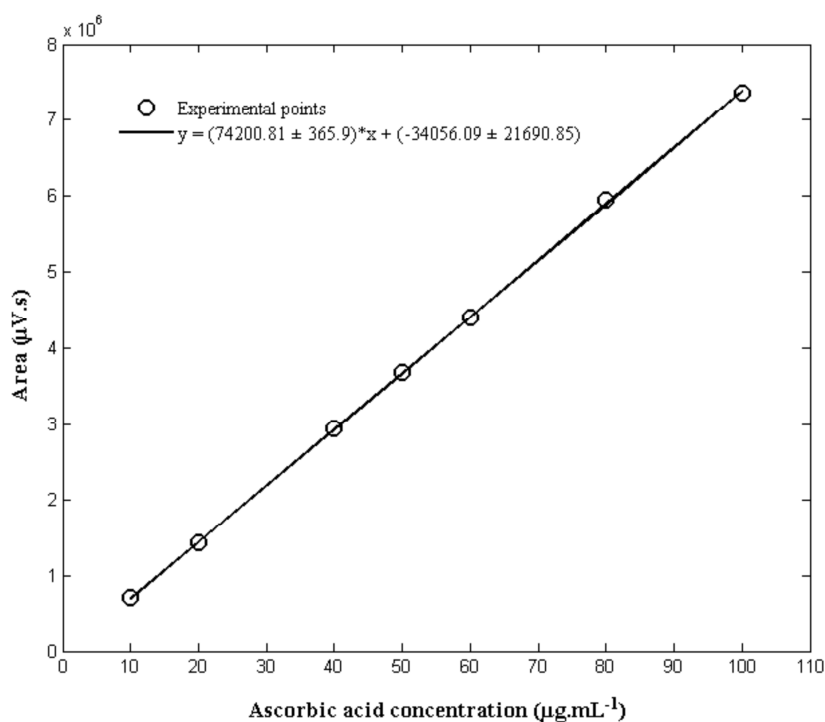


Figure 2 – Absorbance of ascorbic acid (mV s) as a function of ascorbic acid concentration ($\mu\text{g ml}^{-1}$).

Sensibility

The *LOD* can be defined as the minimum concentration that is capable of giving a chromatographic signal that is three times higher than the background noise. The *LOQ* is the lowest amount of analyte in the sample that can be quantitatively determined with satisfactory precision and accuracy. The *LOD* and *LOQ* were 0.88 and $2.92 \mu\text{g ml}^{-1}$, respectively. This limit of detection is in the same range to the those found by others authors; Furusawa (2001) and Rodríguez-Comesaña *et al.* (2002) obtained limits of detection of approximately $0.5 \mu\text{g ml}^{-1}$ and $1.2 \mu\text{g ml}^{-1}$, respectively. The *LOQ* value was lower than the content of vitamin C present in most fruits; thus, the method can be considered sufficiently sensitive for general determination of vitamin C in fruits.

Precision

The intra-day tests (reproducibility) were evaluated by quadruplicate injection of AA solutions with concentrations of 21, 48, and 96 mg ml⁻¹. The mean values and the relative standard deviations (*RSD*) are presented in Table 1. The variability was lower than 0.9% for all concentrations analyzed.

Table 1 – Repeatability (intra-day tests) of the HPLC-UV method for ascorbic acid determination.

C_{AA}^a ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Mean value ^b ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	<i>RSD</i> (%)
96	96.15 ± 0.19	0.87
48	47.41 ± 0.19	0.66
21	20.93 ± 0.19	0.51

^a C_{AA} = ascorbic acid concentration; ^b Four determinations.

The reproducibility (inter-day tests) was determined by analyzing four replicates of AA in acerola pulp on three different days. The results are presented in Table 2. The *RSD* was lower than 1.27% for all samples. The mean values for each day were compared using an ANOVA to assess if the samples differed significantly with respect to ascorbic acid content at 95% confidence level. The result of this analysis indicates no significant difference between determinations carried out on the three different days.

Table 2 – Reproducibility (inter-day tests) of the HPLC-UV method for ascorbic acid determination.

Day	Mean value ^b ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	<i>RSD</i> ^c (%)
1 ^a	675.12 ± 2.08	0.22
2 ^a	678.48 ± 2.08	0.45
3 ^a	677.88 ± 2.07	1.27

^a No significant difference at 95% of confidence level; ^b Four determinations; ^c *RSD* = relative standard deviation.

Recovery

Recovery was tested by the standard addition procedure at three levels and the results are presented in Table 3. The concentration of vitamin C in the pulp before the addition of standard (*CI*) was 708.83 ± 3.64 mg/100 g. As shown in Table 3, the recovery percentage was above 95% for the three concentrations tested. This result is in agreement with other studies;

Odrizola-Serrano *et al.* (2007) found mean recovery percentages ranging from 93.6% to 104.4%.

Table 3 – Recovery of the HPLC-UV method for vitamin C determination.

Addition	C_{VTC}^a (mg/100 g)	Quantified value ^b (mg/100 g)	Recovery (%)
1.3 x <i>CI</i>	1331.68	1266.95 ± 3.62	95.14
1.5 x <i>CI</i>	1101.00	1062.82 ± 3.56	96.53
1.9 x <i>CI</i>	893.84	853.03 ± 3.60	95.43

^a C_{VTC} = total vitamin C content; ^b Four determinations.

3.2 Determination of vitamin C in different fruits using HPLC

The results of the total vitamin C content (C_{VTC}) and the ascorbic acid content (C_{AA}) of orange juice, pineapple pulp, mango pulp, and acerola pulp determined using the developed HPLC methodology are presented in Table 4. In this table, the last column shows the percentage ratio of ascorbic acid relative to the total vitamin C content. It can be observed that AA is the major component of total vitamin C in the fruits.

The AA levels for orange juice, as well as in pineapple and mango pulps, are similar to those reported by Hernández *et al.* (2006b). These researchers found values of AA content of approximately 64 mg/100 g for the orange juice, 54 mg/100 g for mango pulp, and 26 mg/100 g for pineapple pulp. De Assis *et al.* (2001) quantified the AA content of acerola pulp for five stages of ripening and found values between 957 and 2424 mg/100 g. As can be seen in Table 4, the ascorbic acid concentration obtained for acerola pulp was lower than the concentrations usually reported. Unlike the other fruits, the acerola pulp was not obtained from fresh fruit on the day of the experiment. Fruit processing comprises stages of thawing, pulping, and freezing which may have caused a significant reduction of vitamin C in the product; this may explain the lower values found in this study.

Table 4 – Total vitamin C and ascorbic acid content for different products: orange juice, mango, pineapple and acerola pulps.

Product	C_{AA}^a (mg/100 g)	C_{VTC}^b (mg/100 g)	C_{AA} (%)
Orange juice	60.50 ± 0.37	62.42 ± 0.35	96.62
Pineapple pulp	33.80 ± 0.09	35.87 ± 0.33	94.23
Mango pulp	52.63 ± 0.50	56.96 ± 0.35	92.40
Acerola pulp	677.88 ± 2.07	702.35 ± 2.45	96.51

^a C_{AA} = ascorbic acid content; ^b C_{VTC} = total vitamin C content.

3.3 HPLC method versus titrimetric method

The HPLC method for ascorbic acid determination was compared with the titrimetric method, which has been approved by the AOAC (Aoac, 2005). A comparison of the two methods was performed for ascorbic acid content only. The results, presented in Table 5, showed that the ascorbic acid contents of acerola pulp reported by the two methods were similar. No significant difference at 95% confidence level was observed (Student's t-test). Fontannaz *et al.* (2006) analyzed 25 fortified food products to compare the HPLC method with the AOAC official titrimetric method and similar results were reported.

Table 5 - Comparison between HPLC and titrimetric methods for ascorbic acid determination.

Analyses	HPLC method (mg/100 g)	Titrimetric method (mg/100 g)
Mean ^b	677.16 ± 12.12 ^a	684.04 ± 28.87 ^a

^aNo significant difference at 95% of confidence level. ^bTen determinations.

4 Conclusion

A high-performance liquid chromatographic method for determining the total amount of vitamin C (AA and DHA) in fruit products was developed and validated. The methodology is simple, rapid, reliable and reproducible. The method showed detection and quantification limits of 0.88 and 2.92 mg ml⁻¹, respectively. Furthermore, it showed good precision with a relative standard deviation ranging between 0.2% and 1.3%. The recovery percentage was above 95% for the three concentrations analyzed. Samples of orange juice, pineapple pulp,

mango pulp, and acerola pulp were assayed, thus demonstrating that the method is applicable to different fruit products.

Comparison between the HPLC and the titrimetric methods showed no significant differences between the observed values. However, the titrimetric method does not determine the total amount of vitamin C because it cannot reduce *DHA* to *AA*. Furthermore, the HPLC method has the additional advantage of demanding less reagents and materials and is less time-consuming than the titrimetric method.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support received from CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brasil), as a scholarship to the first author, from CAPES PRODOC project (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Brasil) and *Mais Fruta Company* for supplying the acerola pulp.

References

- Aoac. *Official Methods of Analysis* Gaithersburg, MD, USA: AOAC International. 2005
- Arya, S.P.; Mahajan, M.; Jain, P. Photometric methods for the determination of vitamin C. *Analytical Sciences*, v.14, p.889-895, 1998.
- Arya, S.P.; Mahajan, M.; Jain, P. Non-spectrophotometric methods for the determination of vitamin C *Analytica Chimica Acta*, v.417, p.1-14, 2000.
- Assis, S.; Lima, D.C.; Oliveira, O.M.M.F. Activity of pectinmethylesterase, pectin content and vitamin C in acerola fruit at various stages of fruit development *Food Chemistry*, v.74, n.2, p.133-137, 2001.
- Cardoso, P.C.; Tomazini, A.P.B.; Stringheta, P.C.; Ribeiro, S.M.R.; Pinheiro-Sant'ana, H.M. Vitamin C and carotenoids in organic and conventional fruits grown in Brazil *Food Chemistry*, v.126, n.2, p.411-416, 2011.
- De Assis, S.A.; Lima, D.C.; Oliveira, O.M.M.F. Activity of pectinmethylesterase, pectin content and vitamin C in acerola fruit at various stages of fruit development. *Food Chemistry*, v.74, p.133-137, 2001.

- Derossi, A.; De Pilli, T.; Fiore, A.G. Vitamin C kinetic degradation of strawberry juice stored under non-isothermal conditions. *LWT - Food Science and Technology*, v.43, p.590-595, 2010.
- Fontannaz, P.; Kilinc, T.; Heudi, O. HPLC-UV determination of total vitamin C in a wide range of fortified food products. *Food Chemistry* v.94, p.626-631, 2006.
- Furusawa, N. Rapid high-performance liquid chromatographic identification/quantification of total vitamin C in fruit drinks. *Food Control* v.12, p.27-29, 2001.
- Gregory, J. Vitamins. In: O. R. Fennema, D. Srinivasan *et al.* (Ed.). *Food Chemistry*. New York, USA: CRC Press, 1996. Vitamins, p.1144
- Hernández, Y.; Lobo, M.G.; González, M. Determination of vitamin C in tropical fruits: A comparative evaluation of methods. *Food Chemistry*, v.96, n.4, p.654-664, 2006a.
- Hernández, Y.; Lobo, M.G.; González, M. Determination of vitamin C in tropical fruits: A comparative evaluation of methods. *Food Chemistry*, v.96, p.654-664, 2006b.
- Kabasakalis, V.; Siopidou, D.; Moshatou, E. Ascorbic acid content of commercial fruit juices and its rate of loss upon storage. *Food Chemistry*, v.70, p.325-328, 2000.
- Lee, S.K.; Kader, A.A. Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops. *Postharvest Biology and Technology* v.20 p.207-220, 2000.
- Lima, J.R.; Elizondo, N.J.; Bohuon, P. Kinetics of ascorbic acid degradation and colour change in ground cashew apples treated at high temperatures (100-180°C). *International Journal of Food Science and Technology*, v.45, p.1724-1731, 2010.
- Long, G.L.; Winefordner, J.D. Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. *Analytical Chemistry*, v.55, n.7, p.712-724, 1983.
- Odriozola-Serrano, I.; Hernández-Jover, T.; Martín-Belloso, O. Comparative evaluation of UV-HPLC methods and reducing agents to determine vitamin C in fruits. *Food Chemistry* v.105, p.1151-1158, 2007.
- Phillips, K.M.; Tarragó-Trani, M.T.; Gebhardt, S.E.; Exler, J.; Patterson, K.Y.; Haytowitz, D.B.; Pehrsson, P.R.; Holden, J.M. Stability of vitamin C in frozen raw fruit and vegetable homogenates. *Journal of Food Composition and Analysis* v.23, p.253-259, 2010.
- Rodríguez-Comesaña, M.; García-Falcón, M.S.; Simal-Gándara, J. Control of nutritional labels in beverages with added vitamins: Screening of b-carotene and ascorbic acid contents. *Food Chemistry*, v.79, p.141-144, 2002.

Romeu-Nadal, M.; Morera-Pons, S.; Castellote, A.I.; López-Sabater, M.C. Rapid high-performance liquid chromatographic method for Vitamin C determination in human milk versus an enzymatic method. *Journal of Chromatography B*, v.830 p.41-46, 2006.

Serpen, A.; Gökmen, V. Reversible degradation kinetics of ascorbic acid under reducing and oxidizing conditions. *Food Chemistry* v.104, p.721-725, 2007.

Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J.; Crouch, S.R. *Fundamentos de Química Analítica*. São Paulo, Brazil: Pioneira Thomson Learning. 2006. 999 p.