

STUDIAREA PRIN METODA ANALIZEI TERMICE COMPLEXE A PARTICULARITĂȚILOR PROCESELOR DE DESHIDRATARE A MOSTRELOR DE CIUPERCI ȘI RĂDĂCINI DE HREAN USCATE

Maria BÎRCĂ, Aurelian GULEA, Andrei LUPAȘCO, Victor ȚAPCOV,
Olesea ANDRONIC*, Tatiana ISAC-GUȚUL, Aliona COTOVAIA*

Catedra Chimie Anorganică și Fizică

**Catedra Procese, Aparate, Tehnologie a Panificației și a Cerealelor (UTM)*

L'augmentation continue de la demande du marché de produits végétaux séchés de haute qualité exige l'étude du processus de leur déshydratation. À cette fin, un certain nombre d'échantillons de produits végétaux pour le séchage ont été traités avec différents régimes des microondes. Pour étudier les propriétés de la matière séchée on a réalisé une analyse thermique complexe (thermogravimétrie, thermogravimétrie différentielle, thermo-graphie et analyse thermique différentielle) des processus de déshydratation thermique d'échantillons. Les données expérimentales obtenues (l'ordre de réaction, l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel, la constante de vitesse et l'entropie) indiquent que leurs valeurs sont proches des paramètres des procédés de déshydratation de systèmes décrits dans la littérature et a permis d'établir les conditions optimales pour l'obtention des champignons et des racines de raifort séchés avec la plus grande durée de stockage.

Procesul de uscare sau de deshidratare este cel mai sănatos și eficient mod de conservare a produselor animale și vegetale pe termen lung fără alterarea calităților nutritive și organoleptice [1]. Legumele și fructele se deshidratează pentru a putea fi consumate în tot timpul anului. La deshidratare legumele și fructele își reduc masa de cca 8-10 ori, volumul de 3-4 ori și, corespunzător reducerii de volum, își concentrează calitățile nutritive și organoleptice și pot fi apoi readuse la forma, aspectul și calitățile inițiale prin rehidratare.

Principalii constituenți ai produselor agroalimentare sunt: apa, proteinele, lipidele și glucidele. Apa este cel mai important constituent. Conținutul în apă și modul în care acesta se află în raport cu ceilalți constituenți determină caracteristicile unui produs alimentar și modul de comportare la uscarea acestuia. După modul în care poate fi îndepărtată sau separată în raport cu ceilalți constituenți ai produsului, apa poate exista sub una din următoarele forme: *apă liberă*, care poate fi îndepărtată prin presare, centrifugare, evaporare etc.; *apă legată*, care nu poate fi îndepărtată total, ci poate fi separată parțial prin procese termice, și anume – prin uscare [2].

Apa din produsele alimentare este implicată în multe procese vizând menținerea sau modificarea proprietăților și a calității lor. Conținutul de apă din produsele alimentare este un criteriu de calitate a acestora.

Conținutul de umiditate al apei în produsele vegetale este de 75-95%. În general, aceasta este apă liberă, dar aproximativ 5% de umiditate se reține, fiind bine legată de coloizii celulari. De aceea, legumele și fructele se usucă ușor până la 10-12% umiditate, dar pentru a micșora această parte de masă se cer metode speciale [3].

Creșterea permanentă a cererii pe piață în produse deshidratate necesită elaborarea metodelor noi de uscare, care ar asigura o calitate înaltă a produsului final [4,5].

Pentru intensificarea procesului de uscare a ciupercilor și a rădăcinilor de hrean, precum și pentru îmbunătățirea calității produsului finit s-a propus utilizarea curenților de frecvență supraînaltă (microunde) [6,7].

Partea experimentală

Deshidratarea ciupercilor și a rădăcinilor de hrean cu curenți de frecvență supraînaltă a fost realizată de echipa de la UTM, Catedra Procese și Aparate, Tehnologia Produselor Cerealiere.

Descompunerea termică s-a efectuat la derivatograful de tip Paulik-Paulik-Erdey în intervalul de temperatură 20-500°C în atmosfera de aer. Viteza de încălzire 5°C/min. Ca etalon a servit oxidul de aluminiu.

Rezultate și discuții

S-a efectuat analiza termică complexă (termogravimetria, termogravimetria diferențială, termografia și analiza termică diferențială) a proceselor de deshidratare termică la ciuperci (champignons) și la rădăcini de hrean proaspete, fiind supuse tratării cu curenți de frecvență supraînaltă.

Rezultatele obținute (Tab.1,2) demonstrează că termoliza ciupercilor și a rădăcinilor de hrean proaspete trece prin trei-patru etape endotermice în intervalul de temperaturi 30-490°C (Fig.1,2). Cea mai mare pierdere de masă la toate probele se observă în prima etapă. În cazul ciupercilor, ea reprezintă 89% de la masa inițială, iar în cazul rădăcinilor de hrean – 62,5%. În următoarele etape pierderea masei este mult mai mică și reprezintă 6,1 și 3,0% pentru ciuperci și 24 și 3,2% pentru rădăcinile de hrean. Mostrele de ciuperci și de rădăcini de

hrean uscate se deshidratează sub acțiunea curenților de frecvență supraînaltă în intervalele de temperaturi 40-190, 130-330 și 335-480°C. La mostrele de ciuperci pierderea de masă în prima etapă a termolizei reprezintă 16,3-9,1% și scade în dependență de creșterea timpului de acțiune a microundelor și de creșterea temperaturii de uscare. În următoarele etape pierderea masei corespunde valorilor de 44,8-41,5 și 34,5-35,0%. Termoliza rădăcinilor de hrean practic întotdeauna are loc în patru etape și pierderea masei corespunde, respectiv, 3,5-5,5, 12,0-16,5, 30,0-38,5 și 21,9-36,1%.

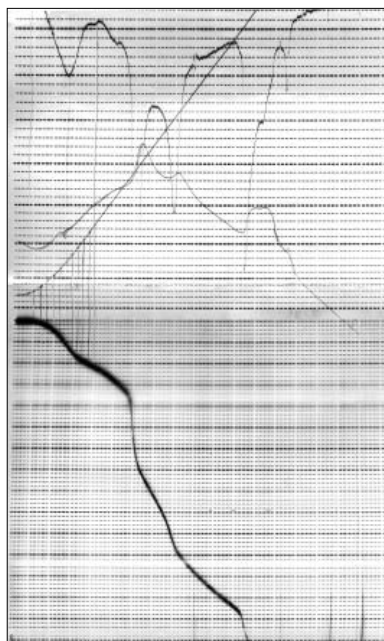


Fig.1. Derivatograma probei de ciuperci uscate C-1.

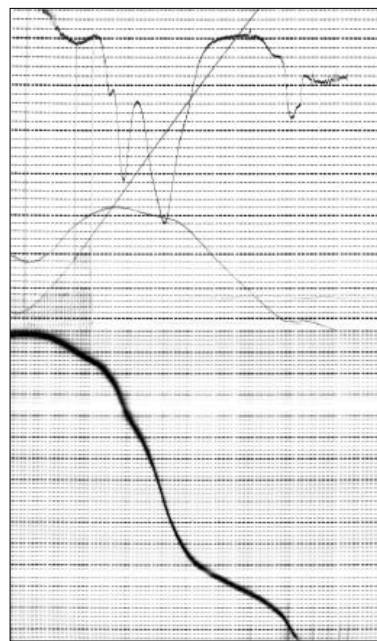


Fig.2. Derivatograma probei de rădăcini de hrean uscate H-1.

La rădăcinile de hrean, la fel ca la ciupercile uscate, pierderile de masă scad în dependență de creșterea timpului de acțiune a microundelor, de creșterea temperaturii de uscare sau de creșterea puterii magnetronului.

Prin metoda Horowitz – Metzger – Topor au fost evaluați parametrii cinetici care descriu prima etapa de deshidratare a produselor vegetale uscate în diferite condiții (ordinul de reacție (n), energia de activare (E_a), factorul preexponențial (Z), constanta de viteză (k) și entropia (S^*)). Reieșind din aceste date, putem constata că valorile ordinului de reacție a procesului de deshidratare sunt fracționare și variază în limitele 0,5–2, ceea ce denotă că procesul realizat are un mecanism complex și conține mai multe etape elementare. Valorile energiei de activare a produselor vegetale uscate scad față de cele corespunzătoare ciupercilor și rădăcinilor de hrean proaspete și sunt cuprinse între 20-80 kJ/mol, în dependență de regimul de uscare, fiind apropiate pentru ambele tipuri de mostre utilizate. Asemenea valori ale E_a , coeficientului preexponențial și ale constantelor de viteză sunt în concordanță cu datele bibliografice în domeniu pentru procesele de deshidratare [8]. Pentru ambele tipuri de mostre se observă o dependență a energiei de activare de temperatură și timpul de tratare cu microunde (Fig.3,4,6). Din figurile de dependență a $E_a = f(t)$ se observă că, odată cu creșterea temperaturii, are loc diminuarea E_a . Curbele cinetice prezentate în Figura 5 atestă și micșorarea E_a odată cu mărirea duratei de expoziție de la 0 până la 20 s. Creșterea timpului de tratare a materialelor și a temperaturii până la 80°C duce la micșorarea E_a , fapt determinat de eliminarea „apei libere” din sistem, iar creșterea următoare a valorii acesteia se datorează consumului mai mare de energie pentru eliminarea parțială a „apei legate” [9]. În Figurile 7 și 8 se observă diminuarea energiei de activare în dependență de puterea magnetronului $P = 0 - 360$ W.

Reacțiile de descompunere (de deshidratare) de tipul $A_{sol} \rightarrow B_{sol} + C_{gaz}$ sunt, de obicei, endotermice și se deosebesc de alte reacții prin faptul că la investigarea lor apar unele probleme destul de greu de soluționat. Deși în literatura de specialitate sunt prezente multe date experimentale despre deshidratarea cristalohidraților sărurilor, totuși nu e simplu de a interpreta teoretic datele experimentale [8,9]. În termodinamica proceselor ireversibile se examinează procesele care sunt departe de echilibru și care sunt sursa apariției entropiei. Cu cât mai departe de echilibru se află sistemul, cu atât mai mult crește gradul de ireversibilitate a procesului. Entropia servește drept criteriu al ireversibilității sistemului. În procesele spontane entropia crește $\Delta S > 0$, în cele aflate în stare de echilibru $\Delta S = 0$, iar la cele impuse $\Delta S < 0$. În cazul deshidratării produselor vegetale studiate valorile entropiei sunt negative și indică faptul că sistemul este departe de starea de echilibru.

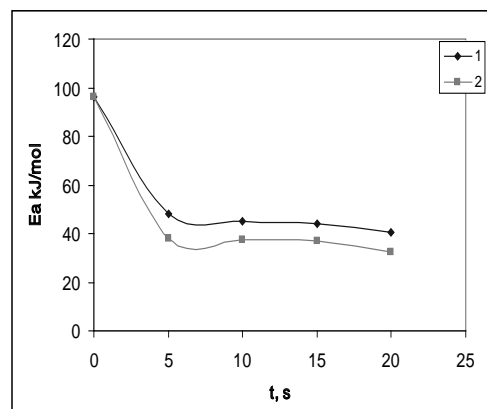
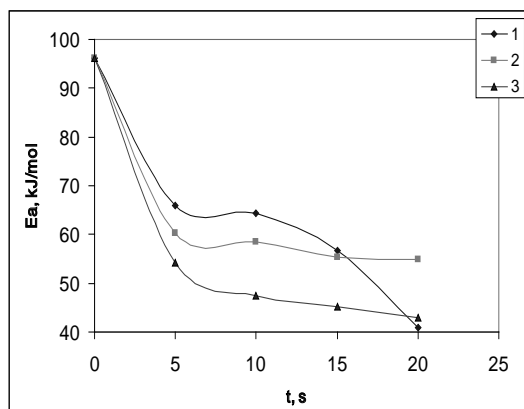


Fig.3. Variația E_a în dependență de timpul de expoziție a mostrelor de ciuperci: 1 - $t = 60^\circ\text{C}$; 2 - $t = 70^\circ\text{C}$; 3 - $t = 80^\circ\text{C}$.

Fig.4. Variația E_a în dependență de timpul de expoziție a mostrelor de ciuperci: 1 - $t = 90^\circ\text{C}$; 2 - $t = 100^\circ\text{C}$.

Tabelul 1

Rezultatele analizei termice a ciupercilor uscate

Codul probei	Regimul de uscare	Nr. picului pe curba DTA	Temperatura, $^\circ\text{C}$			Micșorarea masei, %	Parametrii cinetici					Reziduu, %, (500 $^\circ\text{C}$)
			Înc.	Max.	Sfârș.		n	E_a^* , kJ/mol	$Z \cdot 10^4$	k	S^* , J/K	
C	Ciuperci proaspete	1	30	105	190	89,0	0,89	145,8	0,98	0,12	-60,4	1,9
		2	195	245	350	6,1						
		3	380	395	415	3,0						
C-1	Conv. 60 $^\circ\text{C}$, comb. 5s/10s	1	30	100	190	16,3	0,67	66,0	0,12	0,26	-68,7	4,4
		2	195	210	330	44,8						
		3	325	350	470	34,5						
C-2	Conv. 60 $^\circ\text{C}$, comb. 10s/10s	1	35	105	185	15,0	0,82	64,3	0,22	0,28	-70,6	6,2
		2	190	225	340	43,2						
		3	335	360	480	33,7						
C-3	Conv. 60 $^\circ\text{C}$, comb. 15s/10s	1	35	95	160	14,4	0,94	56,7	0,35	0,31	-81,4	8,7
		2	165	220	345	42,6						
		3	350	360	485	32,9						
C-4	Conv. 60 $^\circ\text{C}$, comb. 20s/10s	1	30	80	125	13,5	1,46	40,9	0,4	0,33	-92,4	9,5
		2	125	225	345	40,0						
		3	345	365	495	31,0						
C-5	Conv. 70 $^\circ\text{C}$, comb. 5s/10s	1	25	110	150	15,4	1,09	60,3	0,18	0,34	-66,1	4,5
		2	150	210	350	44,2						
		3	350	360	510	33,4						
C-6	Conv. 70 $^\circ\text{C}$, comb. 10s/10s	1	35	105	150	14,8	0,92	58,4	0,26	0,29	-68,1	6,9
		2	160	200	345	43,7						
		3	320	355	500	32,0						
C-7	Conv. 70 $^\circ\text{C}$, comb. 15s/10s	1	35	100	145	13,1	1,02	55,3	0,32	0,30	-74,6	9,2
		2	145	205	340	42,9						
		3	320	350	485	31,5						
C-8	Conv. 70 $^\circ\text{C}$, comb. 20s/10s	1	40	105	140	11,9	0,98	52,1	0,41	0,34	-80,7	8,2
		2	140	200	340	41,5						
		3	320	345	480	31,0						
C-9	Conv. 80 $^\circ\text{C}$, comb. 5s/10s	1	35	90	145	14,9	0,75	54,1	0,22	0,43	-90,4	3,5
		2	150	255	360	47,5						
		3	360	430	500	34,1						
C-10	Conv. 80 $^\circ\text{C}$, comb. 10s/10s	1	30	80	140	13,5	0,52	47,4	0,36	0,50	-88,3	4,2
		2	140	250	350	48,0						
		3	350	425	490	34,7						
C-11	Conv. 80 $^\circ\text{C}$, comb. 15s/10s	1	35	75	140	12,8	0,77	45,1	0,37	0,47	-91,4	3,8
		2	145	245	340	48,4						
		3	340	415	470	35,0						
C-12	Conv. 80 $^\circ\text{C}$, comb. 20s/10s	1	35	85	130	11,6	0,69	42,9	0,30	0,42	-81,5	8,8
		2	135	240	340	47,5						
		3	340	400	460	32,1						
C-13	Conv. 90 $^\circ\text{C}$, comb. 5s/10s	1	45	90	120	12,7	0,94	48,1	0,34	0,26	-83,4	7,2
		2	130	245	350	46,4						
		3	330	420	470	32,5						
C-14	Conv. 90 $^\circ\text{C}$, comb. 10s/10s	1	40	85	100	11,5	1,17	45,3	0,29	0,35	-80,1	9,4
		2	100	235	340	45,2						
		3	325	425	460	31,0						

C-15	Conv.90°C, comb. 15s/10s	1	40	85	100	11,0	0,90	44,0	0,45	0,31	-69,9	10,2
		2	100	230	330	44,1						
		3	330	415	460	30,3						
C-16	Conv.90°C, comb. 20s/10s	1	35	75	95	10,2	1,22	40,6	0,26	0,22	-65,3	14,5
		2	85	230	330	42,4						
		3	300	410	440	28,7						
C-17	Conv.100°C, comb. 5s/10s	1	40	85	140	10,5	1,64	38,1	0,29	0,32	-88,5	6,3
		2	140	245	350	42,5						
		3	350	390	490	32,0						
C-18	Conv.100°C, comb. 10s/10s	1	30	80	135	10,1	1,60	37,5	0,49	0,17	-93,8	2,0
		2	135	220	350	40,5						
		3	350	380	495	31,0						
C-19	Conv.100°C, comb. 15s/10s	1	35	70	130	10,0	1,60	37,0	0,40	0,17	-93,8	2,0
		2	130	210	340	39,5						
		3	340	380	490	31,0						
C-20	Conv.100°C, comb. 20s/10s	1	40	80	130	9,1	1,12	32,4	0,28	0,26	-79,8	6,0
		2	140	210	340	37,9						
		3	350	375	480	30,0						
C-21	Conv.60°C,	1	40	70	150	11,5	0,80	96,1	0,42	0,30	-103,8	1,5
		2	150	215	225	17,5						
		3	225	245	355	40,0						
		4	360	395	500	39,9						
C-22	Conv.70°C,	1	35	75	125	10,5	0,98	93,3	0,41	0,35	-72,5	8,5
		2	125	200	220	33,5						
		3	220	250	335	23,0						
		4	335	365	425	24,5						
C-23	Conv.80°C,	1	30	80	90	8,5	0,83	84,4	0,38	0,25	-80,9	6,0
		2	140	190	200	17,5						
		3	200	245	350	42,0						
		4	355	385	490	31,0						
C-24	Conv.90°C,	1	30	90	100	8,1	0,88	76,6	0,30	0,64	-83,5	6,3
		2	100	160	170	7,3						
		3	170	205	340	51,6						
		4	360	370	460	28,7						
C-25	Conv.100°C,	1	30	80	110	7,4	0,88	76,4	0,27	0,64	-83,2	6,3
		2	115	155	160	7,5						
		3	160	200	320	48,6						
		4	350	350	430	26,5						

Tabelul 2

Rezultatele analizei termice a rădăcinilor de hrean uscate

Codul probei	Regimul de uscare	Nr. picului pe curba DTA	Temperatura, °C			Mășorarea masei, %	Parametrii cinetici					Reziduu, %, (500°C)
			Înc.	Max.	Sfârș.		n	E _a [*] , kJ/mol	Z · 10 ³	k	S [*] ,	
H	Rădăcini de hrean proaspăt	1	40	110	140	62,5	1,77	98,9	0,11	0,38	-71,2	3,0
		2	210	265	335	24,0						
		3	445	480	530	3,2						
H-26	Conv.60°C,	1	30	75	125	5,5	1,08	82,4	0,37	0,45	-98,3	9,6
		2	125	175	210	16,0						
		3	210	245	320	38,5						
		4	425	455	530	30,4						
H-27	Conv.70°C,	1	35	95	135	6,5	1,29	77,1	0,29	0,76	-100,3	7,2
		2	135	185	215	20,1						
		3	215	255	330	35,0						
		4	430	460	510	31,2						
H-28	Conv.80°C,	1	40	100	125	6,0	1,04	69,9	0,12	0,58	-107,0	2,5
		2	125	135	215	16,5						
		3	215	260	330	35,5						
		4	360	450	510	39,5						
H-29	Conv.90°C,	1	35	90	125	4,0	0,61	65,9	0,46	0,43	-146,1	9,2
		2	125	185	215	16,5						
		3	215	250	330	38,5						
		4	435	465	520	31,8						
H-30	Conv.100°C,	1	35	105	140	6,0	1,08	60,6	0,65	0,71	-105,6	21,0
		2	140	190	220	20,5						
		3	220	265	340	34,0						
		4	455	490	530	24,4						
H-31	Conv. 60°C, P=90W	1	30	100	150	5,1	0,65	75,2	0,47	0,49	-102,4	10,2
		2	130	180	225	18,3						
		3	225	245	330	30,0						
		4	450	480	500	22,5						

H-32	Conv.70°C, P = 90W	1	40	90	135	4,9	0,88	72,1	0,51	0,63	-102,4	11,1
		2	135	180	195	12,0						
		3	195	250	330	39,7						
		4	430	470	530	20,8						
H-33	Conv.80°C, P = 90W	1	30	100	120	4,4	1,50	69,4	0,24	0,36	-140,9	12,0
		2	120	185	215	16,6						
		3	215	250	320	31,0						
		4	400	460	500	32,2						
H-34	Conv.90°C, P = 90W	1	30	80	130	3,5	1,23	63,6	0,49	0,42	-136,3	12,7
		2	130	170	190	12,5						
		3	190	240	335	40,0						
		4	435	460	510	21,9						
H-35	Conv.100°C, P = 90W	1	30	105	140	3,3	1,26	59,2	4,9	0,81	-118,6	15,6
		2	140	190	215	14,8						
		3	215	255	330	36,1						
		4	430	445	520	27,2						
H-36	Conv.60°C, P = 180W	1	30	100	155	4,8	0,65	65,0	0,47	0,49	-102,4	10,2
		2	135	180	220	17,5						
		3	240	245	335	28,9						
		4	430	480	485	22,0						
H-37	Conv.70°C, P = 180W	1	35	95	130	4,5	0,88	61,2	0,51	0,63	-102,4	11,1
		2	130	170	190	10,7						
		3	190	255	315	37,7						
		4	425	465	510	18,8						
H-38	Conv.80°C, P = 180W	1	35	105	125	4,4	1,50	56,1	0,24	0,36	-140,9	12,0
		2	110	170	230	14,7						
		3	215	240	310	29,4						
		4	400	450	510	30,1						
H-39	Conv.90°C, P = 180W	1	30	85	120	3,5	1,23	50,6	0,49	0,42	-136,3	12,7
		2	120	160	195	11,5						
		3	170	220	330	38,0						
		4	400	465	490	20,3						
H-40	Conv.100°C, P = 180W	1	25	100	120	3,3	1,26	49,1	0,47	0,81	-118,6	15,6
		2	130	180	210	11,9						
		3	210	245	310	34,0						
		4	410	425	500	26,1						
H-41	Conv.60°C, P = 360W	1	30	95	135	6,5	1,78	34,3	0,38	0,51	-106,0	16,0
		2	120	180	240	19,0						
		3	210	245	330	31,5						
		4	380	430	510	27,0						
H-42	Conv.70°C, P = 360W	1	35	85	130	4,5	1,55	32,1	0,54	0,45	-108,2	15,4
		2	130	185	225	16,5						
		3	230	240	325	28,1						
		4	405	470	470	20,6						
H-43	Conv.80°C, P = 360W	1	35	90	135	4,3	1,29	29,8	0,62	0,60	-102,4	15,8
		2	135	155	190	9,8						
		3	185	250	315	33,5						
		4	425	450	500	17,2						
H-44	Conv.90°C, P = 360W	1	30	95	120	4,1	1,77	27,2	0,53	0,54	-101,7	16,0
		2	115	175	230	14,1						
		3	210	235	310	28,2						
		4	410	430	510	28,1						
H-45	Conv.100°C, P = 360W	1	35	95	125	3,3	1,83	25,4	0,47	0,50	-107,8	16,4
		2	125	150	190	10,1						
		3	165	220	335	36,3						
		4	380	455	490	19,5						

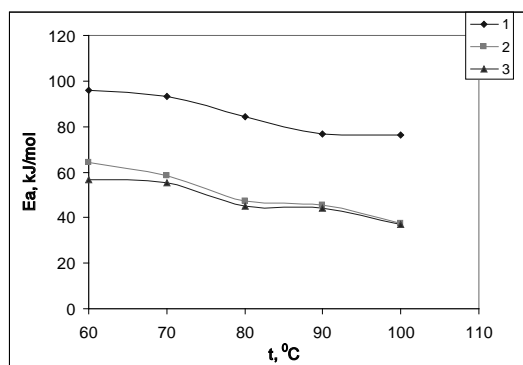


Fig.5. Variația E_a în dependență de temperatură a mostrelor de ciuperci la timpurile de expoziție:
1 – $t = 0$ s; 2 – $t = 10$ s; 3 – $t = 15$ s.

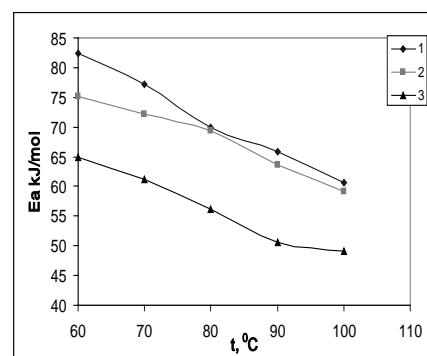


Fig.6. Variația E_a în dependență de temperatură pentru rădăcini de hrean:
1 – $P = 0$; 2 – $P = 90$ W; 3 – $P = 180$ W.

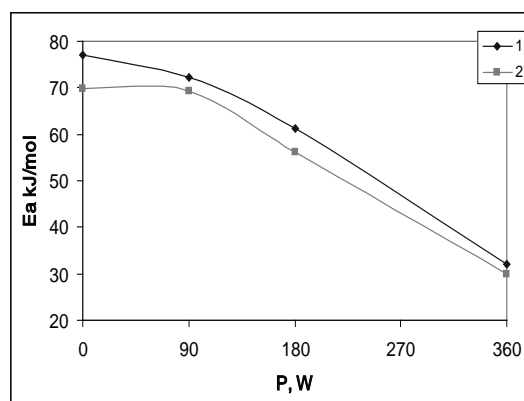


Fig.7. Variația E_a în dependență de puterea magnetronului pentru rădăcinile de hrean:
1 – $t = 70^\circ\text{C}$; 2 – $t = 80^\circ\text{C}$;

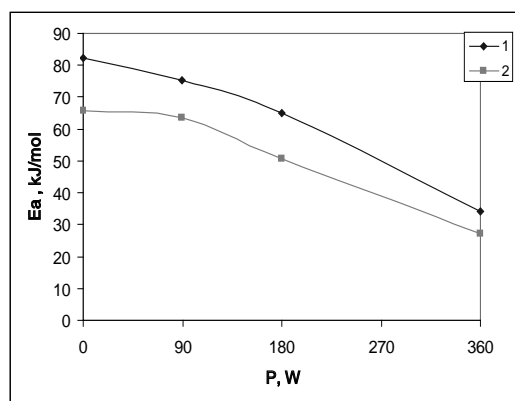


Fig. 8. Variația E_a în dependență de puterea magnetronului pentru rădăcinile de de hrean:
1 – $t = 60^\circ\text{C}$; 2 – $t = 90^\circ\text{C}$.

Reieșind din aceste date, putem constata:

- valorile ordinului de reacție a procesului de deshidratare sunt fracționare și variază în limitele 0,5–2, fapt ce denotă că procesul realizat are un mecanism complex și conține mai multe etape elementare;
- valorile energiei de activare pentru procesul de deshidratare a produselor vegetale sunt cuprinse între 20–80 kJ/mol în dependență de regimul de uscare și sunt apropiate pentru ambele tipuri de mostre de produse vegetale analizate;
- creșterea temperaturii de la 60 până la 100°C și a duratei de tratare a mostrelor cu microunde conduce la micșorarea energiei de activare, fapt determinat de eliminarea „apei libere” din sistem;
- valoarea energiei de activare scade odată cu creșterea frecvenței curenților de tratare, precum și a nivelului puterii magnetronului;
- valorile entropiei proceselor de deshidratare a materialelor vegetale studiate sunt negative și indică faptul că sistemul este departe de echilibru.

Concluzii

Condițiile optime de obținere a ciupercilor uscate cu cel mai mare termen de păstrare sunt: intervalul de temperaturi 70–80°C și timpul de expunere de 15–20 secunde.

Condițiile optime de obținere a rădăcinilor de hrean cu cel mai mare termen de păstrare corespund temperaturii de 80°C la o putere a magnetronului de 180W.

Referințe:

1. Bucur Ilie. Principii și metode de conservare a produselor alimentare. Partea I.- Bacău: Alma mater, 2007.
2. Ibidem.
3. Ibidem.

4. Mudgett R.E. Microwave Properties and Heating Characteristics of Foods // Food Technology – 1986.– No 6. – P.84-98.
5. Archieri M.M., Bricout, Menoret Y. Deshydratation sous vide par microonde // Ind. Alim. Agr. –1971. – No3. – P.279-288.
6. Lupasco A., Dicusar G., Mosanu A. et al. Influence du regime de sechage de la griotte par microondes sur la consommation d'energie // Lucrările simpozionului Internațional „Maitrise et gestion de la qualite dans l industrie alimentaire“ – Chisinau, 2004, p.78.
7. Lupasco A., Dicusar G., Mosanu A s.a. Cercetari privind folosirea microundelor la uscarea vișinelor // Intellectus. – 2004 . – No.3.– P.50-54.
8. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – Москва: Химия, 1974.
9. Янг Д. Кинетика разложения твёрдых веществ. – Москва: Мир, 1969.
10. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – Москва: Химия, 1978.
11. Bourceanu G., Birzu A. Termodinamica evoluției și dinamica neliniară. – București: MatrixRom, 2004.

Prezenta lucrare a fost efectuată cu susținerea financiară a Proiectului Național 08.802.04.03A.

Prezentat la 22.07.2009