

DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DO CALOR DE SORÇÃO DA FARINHA DE BABAÇU COMERCIAL

R. M. SAMPAIO¹, E. N. V. MATOS² e M. L. de PAULA³

¹ Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Tecnologia Química

² Universidade Federal do Maranhão, Aluna do Curso de Engenharia Química

³ Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Farmácia

E-mail para contato: romildosampaio@uol.com.br

RESUMO – O babaçu (*Orbignya martiana*), palmeira abundante no Nordeste brasileiro, apresenta grande potencial econômico nas regiões em que é produzida. Seu fruto é dividido em quatro partes: epicarpo, mesocarpo, endocarpo e amêndoa, todos com aplicações industriais e comerciais. Sua farinha, obtida a partir do mesocarpo, tem tido crescente aceitação no setor alimentício, sem, no entanto, apresentar na literatura muitos estudos a respeito de suas isotermas de sorção, importantes para predizer a estabilidade química e física em função do conteúdo de água e o teor de umidade que impede o crescimento dos microrganismos. Assim, os objetivos deste trabalho foram estudar o comportamento das isotermas de adsorção da farinha de babaçu comercial às temperaturas de 25 e 40°C, selecionar o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais e estimar o calor isostérico de sorção. As isotermas foram construídas pelo método gravimétrico. Para os ensaios de adsorção, foram empregadas amostras de farinhas de babaçu previamente secas. A seleção do melhor modelo foi feita com base no coeficiente de determinação e no qui-quadrado. À exceção de BET, todos os demais modelos testados permitiram ajustes muito bons nas temperaturas estudadas, sendo que a 25 °C os modelos de Henderson e Peleg apresentaram os melhores ajustes, enquanto que a 40°C, o de GAB foi o mais adequado. Os calores isostéricos de adsorção apresentaram comportamento inversamente proporcional à umidade de equilíbrio.

1. INTRODUÇÃO

O babaçu (*Orbignya martiana*) é uma palmeira abundante no nordeste brasileiro. A maior concentração dessas palmeiras encontra-se no Maranhão, representando cerca de 80% da produção nacional de babaçu. O fruto desta palmeira é totalmente aproveitável, constituindo assim um produto de grande potencial econômico, social e cultural. Dentre os diversos produtos do babaçu encontra-se a farinha obtida do mesocarpo, sendo este caracterizado por seu elevado teor de amido (50% p) e fibras (10% p) (Silva, 2011).

A farinha é obtida a partir da secagem e trituração do mesocarpo. O mesocarpo transformado em pó é peneirado, umedecido e finalmente torrado em fogo alto. O interesse na farinha de mesocarpo de babaçu está pautado nas suas propriedades medicinais, tais como anti-inflamatória alterações nas

funções gastrointestinais, redução nos níveis de colesterol, glicemia e insulina pós-prandial (Baldez *et al.*, 2006). Contudo, mesmo apresentando excelentes propriedades há uma deficiência de estudos que tratem desse subproduto do babaçu.

A água presente nos alimentos é o principal meio para o crescimento microbiano; além disso, funciona como solvente nas transformações químicas e bioquímicas. O termo atividade de água (A_w) sugere um indicativo da quantidade de moléculas livres ou ativas de água disponíveis para ocasionar deterioração das propriedades dos alimentos (Labuza, 1997).

O controle da umidade relativa do ar é fundamental na garantia da estabilidade do produto, pois quando a pressão de vapor da água na superfície do material não é igual a do ar que a envolve ocorre uma transferência de massa a fim de alcançar o equilíbrio. O equilíbrio pode ser alcançado no ganho ou na perda de umidade. O primeiro caso refere-se à adsorção e o segundo à dessorção (Resende *et al.*, 2006).

As isotermas de sorção são ferramentas úteis para prever a estabilidade de alimentos em diversas condições atmosféricas. Elas fornecem uma relação do conteúdo de umidade com a umidade relativa ou atividade de água numa temperatura específica. A informação obtida com as isotermas é fundamental na formulação de misturas de alimentos evitando a migração de água entre os diversos ingredientes, na determinação da permeabilidade requerida no material embalado, na determinação do teor de umidade que impede o crescimento dos microrganismos de interesse e na predição da estabilidade química e física dos alimentos em função do conteúdo de água (Oliveira, 2008). O comportamento das isotermas de sorção pode ser previsto a partir do ajuste dos dados experimentais por modelos propostos por diversos autores, que são úteis no conhecimento das características dos produtos (Silva, 2007).

O calor isostérico de sorção é a energia necessária para romper as forças de ligação entre a água e a superfície da substância adsorvente (Resende *et al.*, 2006).

O pouco estudo sobre as isotermas de sorção da farinha de babaçu foram a motivação maior deste trabalho, cujos objetivos principais foram estudar o comportamento e modelar as isotermas de adsorção da farinha de babaçu comercial às temperaturas de 25 e 40°C e calcular o seu calor isostérico de adsorção.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Petróleo e Sistemas Complexos da Universidade Federal do Maranhão. A farinha de mesocarpo de babaçu foi adquirida em um único lote da mesma marca no comércio local de São Luís. Inicialmente, a farinha foi levada à estufa em uma temperatura de 60°C por 8 horas, para eliminação de toda água presente.

As isotermas de adsorção foram obtidas pelo método gravimétrico estático. Para determinação da atividade de água, foram empregadas soluções salinas saturadas de nove tipos de sais, conforme as equações apresentadas no trabalho de Raji e Ojediram (2011). A Tabela 1 apresenta os sais

empregados e suas respectivas atividades de água (A_w) nas temperaturas de 25 e 40°C.

As soluções salinas saturadas, após preparadas foram acondicionadas em potes hermeticamente fechados, de maneira que formassem uma camada de sal e uma fina película de água acima desta. Amostras contendo aproximadamente 0,5 g de farinha isenta de umidade foram colocadas, inicialmente, em forminhas de papel laminado e depois no interior do pote sobre um suporte, que as manteve acima da solução.

Para determinação da atividade de água, as amostras foram pesadas diariamente em balança analítica até que a massa tivesse variação máxima de $\pm 0,001$ g. Após terem suas umidades determinadas e relacionadas com as atividades de água correspondentes, as isotermas de adsorção foram ajustadas matematicamente, empregando análise de regressão não-linear, com o auxílio do Origin 8.0. De acordo com a Tabela 2, foram testados cinco modelos largamente empregados na literatura para determinação de isotermas de alimentos: Brunauer, Emmett e Teller (BET), Guggenheimer, Anderson e de Boer (GAB), Oswin, Henderson e Peleg (Sampaio *et al.*, 2009).

Os calores isostéricos de adsorção (Q_{st}) foram determinados usando a equação de Clausius-Clapeyron (Equação 1).

Tabela 1 - Sais empregados e suas respectivas atividades de água às temperaturas de 25 e 40°C

Sal	A_w (25°C)	A_w (40°C)	Sal	A_w (25°C)	A_w (40°C)
MgCl ₂	0,328885	0,313226	NaCl	0,761997	0,734455
Mg(NO ₃) ₂	0,536142	0,506261	NaBr	0,574593	0,535099
K ₂ CO ₃	0,443338	0,433120	CH ₃ COOK	0,237063	0,206397
LiCl	0,114296	0,105450	KI	0,689900	0,662000
KCl	0,855123	0,806039			

Tabela 2 - Modelos usados para ajuste de isotermas de sorção de alimentos.

Nome do modelo	Modelo
Guggenheimer, Anderson e de Boer (GAB)	$X = \frac{X_o C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)}$
Brunauer, Emmett, Teller (BET)	$\frac{a_w}{(1 - a_w).X} = \frac{1}{X_o C} + \frac{(C - 1)}{X_o C} a_w$
Oswin	$X = B_2 [a_w / (1 - a_w)]^{B_1}$
Henderson	$(1 - a_w) = \exp[-B_2(X)^{B_1}]$
Peleg	$X = a a_w^b + c a_w^d$

onde: X é o conteúdo de umidade (kg/kg); X_0 é conteúdo da camada monomolecular (kg/kg); a_w é a atividade de água e; B_1 , B_2 , C , K , a , b , c e d são constantes das equações

$$\ln\left(\frac{aw_1}{aw_2}\right) = \frac{q_{st}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As isotermas de sorção foram construídas a partir dos valores de atividade de água de cada sal utilizado e dos seus respectivos dados de teor de umidade adsorvido. Foram descartadas todas as amostras que apresentaram desenvolvimento de fungos, especialmente a altos valores de atividade de água. A importância dessas curvas está relacionada com a possibilidade de avaliar o comportamento da farinha de babaçu em diferentes ambientes que incluem mudança de umidade relativa e temperatura.

A Figura 1-a apresenta a isoterma de adsorção da farinha de babaçu a 25 °C e a Figura 1-b a 40 °C. Como esperado, as amostras que mais absorveram umidade foram aquelas postas em contato com as soluções salinas com maiores atividades de água (A_w). Para os ensaios de adsorção a 40°C observou-se um aumento na atividade de água para um mesmo teor de umidade, para a maioria dos sais, quando comparado aos dados obtidos a 25°C, mostrando a esperada dependência da umidade de equilíbrio em relação à temperatura.

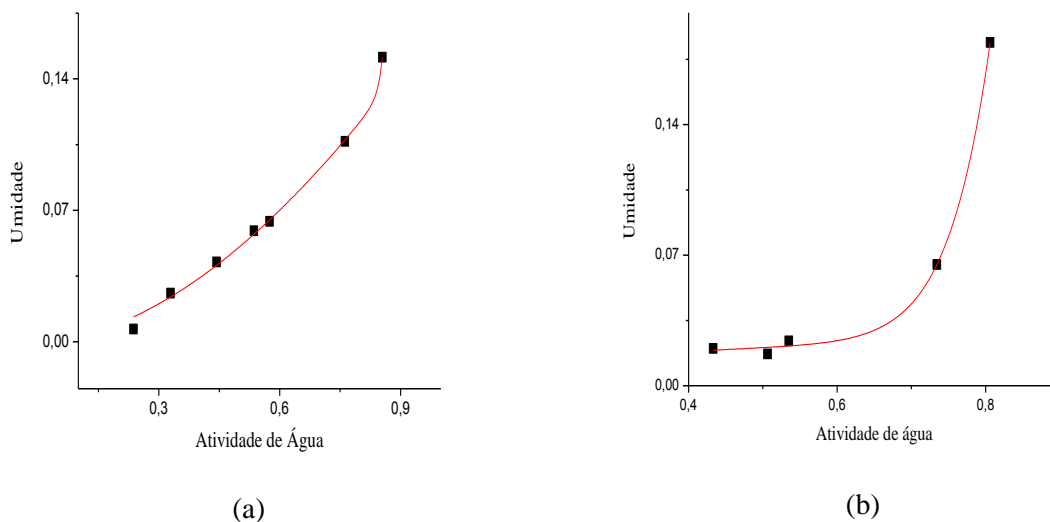


Figura 1 - Isotherma de adsorção nas temperaturas de 25 °C (a) e 40°C (b)

Os modelos testados apresentaram bons ajustes para a adsorção da farinha de babaçu nas duas temperaturas estudadas. O bom ajuste obtido com o modelo de GAB confirma descrições da literatura que afirmam que o mesmo ajusta bem a grande maioria das isotermas de alimentos. O modelo de BET, que segundo Kurozawa *et al.* (2005) não é aconselhável em valores de A_w superiores a 0,45, apresentou os menores valores para o coeficiente de determinação, especialmente para a temperatura de 40 °C. As duas isotermas apresentaram comportamento que se assemelham àqueles previstos para uma curva de adsorção do tipo S, segundo descrição de Giles (Al-Munhtaseb *et al.*, 2004). Este comportamento é mais associado a adsorção de alimentos dada as características que os mesmos possuem de absorver grandes concentrações de água com baixa concentração de soluto.

As Tabelas 3 e 4 apresentam os valores dos parâmetros e os coeficientes estatísticos da adsorção a 25 °C e 40 °C, respectivamente. Os modelos de Henderson e de Peleg proporcionaram o melhor ajuste para a adsorção a 25 °C, enquanto que à temperatura de 40 °C, GAB foi o melhor modelo. De acordo com o ajuste obtido para o modelo de GAB, o conteúdo de umidade da camada monomolecular (X_0) foi de 0,0582 kg água/kg material seco para o experimento de adsorção a 25 °C e 0,00845 kg água/kg material seco para a adsorção a 40 °C. Em produtos alimentícios esse valor é um indicativo da estabilidade do alimento frente à maioria das transformações físicas e químicas indesejáveis.

Os resultados do coeficiente de determinação e do teste qui-quadrado indicam que, com exceção de BET, todos os demais modelos testados apresentaram bons ajustes para a adsorção da farinha de babaçu a 25 °C e a 40 °C. A curva do calor isostérico de adsorção, apresentada na Figura 3, apresenta um decréscimo na energia liberada no processo adsorptivo quando a umidade de equilíbrio aumenta. Os valores do calor isostérico de adsorção (Q_{st}) obtidos para a farinha de babaçu situaram-se entre 179,7 e 1063,2 kJ/kg.

Tabela 3 - Parâmetros de ajuste da isoterma de adsorção da farinha de babaçu comercial para os diferentes modelos testados à temperatura de 25°C

Modelo	Parâmetros dos Modelos				Parâmetros Estatísticos	
					R^2	χ^2
GAB	X_0	C_{GAB}	K_{GAB}		0,9904	0,0000224
	0,0582	1,4245	0,82051			
BET	X_0	C_{BET}			0,9261	0,0001724
	0,0235	-100				
Oswin	B1	B2			0,9809	0,0000445
	0,6496	0,0486				
Henderson	$B1^H$	$B2^H$			0,9919	0,0000188
	0,91961	11,025				
Peleg	a	b	c	d	0,9927	0,0000178
	3434,6043	77,24581	0,17498	1,79079		

Tabela 4 - Parâmetros de ajuste da isoterma de adsorção da farinha de babaçu comercial para os diferentes modelos testados à temperatura de 40°C

Modelo	Parâmetros dos Modelos				Parâmetros Estatísticos	
					R ²	x ²
GAB	X ₀	C _{GAB}	K _{GAB}		0,9984	0,0000083
	0,0084	1010	1,1837			
BET	X ₀	C _{BET}			0,8442	0,0000785
	0,3424	0,0500				
Oswin	B1	B2			0,9626	0,000188
	2,0505	0,0097				
Henderson	B1 ^H	B2 ^H			0,9459	0,000272
	0,2535	2,5336				
Peleg	a	b	c	d	0,9958	0,0000209
	0,0277	0,4490	3,6906	14,5871		

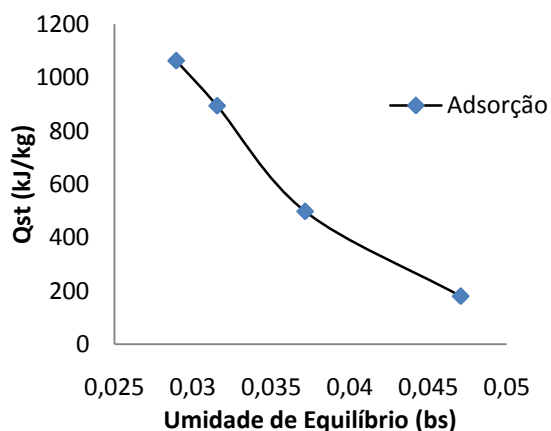


Figura 3 - Calor isostérico de adsorção em função da umidade de equilíbrio da farinha de babaçu.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicaram que foi possível obter ajustes muito bons dos dados experimentais do processo de adsorção da farinha de babaçu comercial às temperaturas de 25 e 40 °C pelos modelos de GAB, Henderson, Oswin e Peleg.

A diferença entre os valores do conteúdo de umidade da camada monomolecular (X₀), obtidos pelos modelos de GAB e de BET, devem-se principalmente a limitação que o modelo de BET possui para ajustar dados com altos teores de atividade de água, o que gerou os piores ajustes entre todos os modelos testados nas duas temperaturas estudadas.

Os calores isostéricos de sorção apresentaram grande variação nos valores obtidos, sendo estes

maiores quanto menores foram as unidades de equilíbrio.

5. REFERÊNCIAS

- AL-MUNHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 1: mathematical description of experimental. *J. Food Eng.*, v. 61, n.1, p. 297-307, 2004.
- BALDEZ, R. N.; MALAFAIA, O.; CZECHKO, N. G. Análise da cicatrização do cólon com uso do extrato aquoso da *Orbignya phalerata* (Babaçu) em ratos. *Acta Cirúrgica Brasileira*, v.21, 2006.
- KUROZAWA, L.E.; EL-AOUAR, A. A.; MURR, F. E. X. Obtenção de Isotermas de Dessorção de Cogumelo In Natura e Desidratado Osmoticamente. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, vol. 25, n. 4, 2005.
- LABUZA, T. P. The properties of water in relationship to water binding in food: a review. *J. Food Proces. Preserv.* v. 1, n. 2, p. 167- 190, 1997.
- OLIVEIRA, F.C. *Estudos tecnológicos e de engenharia para o armazenamento e processamento do pinhão*. Porto Alegre: UFRGS, 2008. Tese (Doutorado em Engenharia).
- RAJI, A. O.; OJEDIRAN, J. O. Moisture sorption isotherms of two varieties of Miller. *Food Bioprod. Process.*, v. 89, n. 3, p. 178-184, 2011.
- RESENDE, O.; CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.; RIBEIRO, D. M. Isotermas e calor isostérico de sorção do feijão. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 26, n. 3, p. 626-631, 2006.
- SAMPAIO, R. M.; MARCOS, S. K.; MOARES, I. C. F.; PEREZ, V. H. Moisture adsorption behavior of biscuits formulated using wheat, oatmeal and passion fruit flour. *J. Food Proces. Preserv.*, v. 33, p. 105-113, 2009.
- SILVA, A. P. S. *Caracterização físico-química e toxicológica do pó de mesocarpo do babaçu (Orbignya phalerata Mart): subsídio para o desenvolvimento de produtos*. Teresina: UFPI, 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas).
- SILVA, F.; PARK, K. J.; MAGALHÃES, P.M. Isotermas de dessorção de *Calendula officinalis* L.: determinação experimental e modelagem matemática. *Rev. Bras. Pl. Med., Botucatu*, v.9, n.1, p.21-28, 2007.