

ISOTERMAS DE DESSORÇÃO DE PIMENTÃO VERDE E ENERGIA ENVOLVIDA NO PROCESSO

T. P. ALVES¹, G. R. STRÖHER¹ e J. F. NICOLETI¹

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana, Departamento de Processos Químicos

E-mail para contato: nicoleti@utfpr.edu.br

RESUMO – O propósito deste trabalho foi a obtenção das isotermas de dessorção de pimentão verde em função da temperatura, além da obtenção do calor isostérico de sorção. As isotermas foram construídas empregando soluções saturadas de sais (NaOH, LiCl, $KC_2H_3O_2$, $MgCl_2$, K_2CO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $NaNO_2$, NaCl, KCl e $BaCl_2$) correspondendo estas soluções a uma faixa de umidade relativa entre 0,04 a 0,90. Foram testados os modelos de GAB, BET, Oswin, Halsey e Henderson sobre as isotermas e a melhor representação aos dados experimentais foi o de GAB. A partir dos parâmetros obtidos para este modelo, foi possível calcular o calor isostérico de sorção envolvido no processo de remoção de umidade da amostra pela equação de Clausius-Clapeyron. O efeito da temperatura sobre as isotermas mostrou-se mais acentuado em atividades de água superiores a 0,6, enquanto o calor isostérico de sorção do pimentão verde apresentou uma elevação acentuada em teores de umidade inferiores a 0,15, em base seca.

1. INTRODUÇÃO

A atividade de água é um fator relacionado com o grau de perecibilidade de um alimento. Pode ser correlacionada com as forças que unem a água aos outros componentes do alimento e, conseqüentemente, a água que um alimento dispõe para o desenvolvimento de micro-organismos e para ocorrência de diversas reações de ordem química e bioquímica que podem surgir. Em valores de atividade de água altos, o alimento está em um estado propício ao crescimento de microrganismos, e, abaixo de 0,65, pode-se considerar um alimento microbiologicamente seguro ao consumo. Além disto, baixa atividade de água permite o armazenamento do produto até mesmo em temperatura ambiente por um tempo prolongado, reduzindo assim, custos com refrigeração durante sua estocagem.

As isotermas de sorção descrevem a relação da quantidade de água presente no alimento com a sua atividade de água (a_w), em função da temperatura. Elas podem ser construídas considerando a remoção de umidade do produto para o ambiente, chamadas assim de isotermas de dessorção, ou o processo inverso, de ganho de umidade do ambiente para o alimento, conhecida como isotermas de adsorção. Os dados dessas isotermas de sorção associados com o calor isostérico de sorção são parâmetros importantes para vários processos, entre eles, a secagem, estocagem e empacotamento. Eles fornecem informação sobre o mecanismo de sorção e a interação entre os componentes do alimento e a água, além de

estabelecer o conteúdo final de umidade e permitir a estimativa de energia requerida no processo de secagem.

No rol dos alimentos da dieta humana e na sua diversificação, os pimentões (*Capsicum annuum* L.) frescos, geralmente, são consumidos diretamente como um alimento ou como condimento na culinária doméstica. Entretanto, o seu uso na constituição e formulação de alimentos industrializados como sopas desidratadas, guarnições que complementam pizzas e outras massas como lasanha, temperos flavorizantes prontos, misturas de produtos secos para saladas, entre outros, o pimentão em sua versão seca é desejável.

Diante ao exposto acima, a presente proposta visa obter as isotermas de dessorção de pimentão verde em função da temperatura e avaliar as propriedades termodinâmicas de sorção do produto.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparação e Obtenção das Isotermas

Os pimentões verdes foram adquiridos no mercado local de Apucarana e conservados sob refrigeração a 5°C. Os frutos foram selecionados visualmente analisando a cor, tamanho e grau de firmeza.

As isotermas de sorção foram construídas empregando o método estático gravimétrico (Spiess e Wolf, 1983), seguindo um procedimento de dessorção, na faixa de temperaturas de 30 a 60 °C. As umidades relativas fixas foram conseguidas utilizando soluções saturadas de sais (NaOH, LiCl, $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, MgCl_2 , K_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_2 , NaCl, KCl e BaCl_2) distribuídas em potes hermeticamente selados, os quais correspondiam à faixa de umidade 0,04 a 0,90. O pimentão foi cortado em pequenos pedaços entre 1 a 2 mm de espessura e distribuído em recipientes individuais e dispostos no potes herméticos.

Cada pote comportava cinco recipientes contendo a amostra. Antes do uso, os potes, recipientes e suportes foram devidamente lavados e desinfetados em água sanitária comercial. As soluções salinas foram colocadas nos potes até uma altura de cerca de 1,5 cm a partir do fundo, sendo adicionadas 5 gotas de formaldeído em cada pote para inibir a atividade de fungos e deterioração das amostras em ambientes com umidade relativa superior a 50%. As amostras com o peso inicial conhecido foram colocadas sobre os suportes e os potes fechados hermeticamente levados a estufa.

As pesagens de cada amostra foram realizadas periodicamente, até atingir peso constante, com variação de peso inferior a 0,1% (0,001g/g sólido). Depois de aproximadamente 25 a 30 dias as amostras atingiram o equilíbrio. O conteúdo de umidade de equilíbrio foi determinado pelo método gravimétrico em estufa de circulação forçada a uma temperatura de 105°C por 4 horas (AOAC, 1997).

2.2. Modelos Matemáticos

Isotermas de sorção

Os ajustes aos dados experimentais das isotermas de dessorção de pimentão verde foram realizados empregando cinco modelos da literatura: GAB, BET, Henderson, Oswin e Halsey, conforme Equações (1) a (5), respectivamente. A qualidade do ajuste dos modelos foi avaliada pelos valores do coeficiente de determinação (R^2), erro relativo médio (MRE) (Eq. 6) e o RMS (*Root Mean Square*) (Eq. 7).

$$X_{eq} = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)} \quad (1)$$

$$X_{eq} = \frac{X_m \cdot C \cdot a_w}{[(1 - a_w) + (C - 1) \cdot (1 - a_w) \cdot a_w]} \quad (2)$$

$$X_{eq} = \left[\left(\frac{\ln(1 - a_w)}{-C \cdot (273,15 + T)} \right) \right]^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

$$X_{eq} = k \left[\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^n \quad (4)$$

$$X_{eq} = \left(\frac{-k}{\ln a_w} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

$$MRE = \frac{100}{N} \times \sum_{i=1}^N \frac{|X_e - X_t|}{X_e} \quad (6)$$

$$RMS = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{X_e - X_t}{X_e} \right)^2 \right]}{N}} \quad (7)$$

Os parâmetros C, K são constantes dos modelos GAB e BET, X_m é o conteúdo de umidade da monocamada molecular; T é a temperatura absoluta (K); a_w é a atividade de água; X_{eq} corresponde ao conteúdo umidade de equilíbrio (kg/kg massa seca); n e k são constantes dos modelos de Henderson, Halsey e Oswin. Em relação à qualidade dos ajustes, Equações (6) e (7), X_t representa os valores teóricos, X_e os valores experimentais e N o número total pontos.

Calor isostérico de sorção

O calor isostérico de sorção ou a entalpia de sorção (q_{st}) é definido como a diferença entre o calor isostérico de sorção total (Q_{st}) e o calor latente de vaporização da água pura (λ) e está diretamente relacionado com a energia necessária para a remoção de umidade do produto. Pode ser determinado usando a Equação 8, derivada da equação de Clausius-Clapeyron (Rizvi, 1995), onde R é a constante universal dos gases ideais (8,314 J/mol.K).

$$\left. \frac{\partial \ln(a_w)}{\partial (1/T)} \right|_x = - \frac{Q_{st} - \lambda}{R} = - \frac{q_{st}}{R} \quad (8)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as isotermas de dessorção de pimentões verdes nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C. Para descrever o comportamento higroscópico do pimentão verde, nas temperaturas avaliadas, utilizaram-se cinco modelos teóricos GAB, BET, Oswin, Halsey e Henderson. O modelo de GAB apresentou os melhores ajustes, de acordo com os parâmetros de qualidade dos ajustes, que foram o coeficiente de determinação (R^2), erro relativo médio (MRE) e o RMS (*Root Mean Square*), conforme seus valores listados na Tabela 1.

Lomauro et al., (1985) relataram que as isotermas para hortaliças foram mais bem descritas pelo modelo de GAB seguido pelas equações de Oswin e Halsey. Heldman e Hartel (2000) ressaltam que esse modelo pode ser considerado o que melhor se ajusta as isotermas dos produtos alimentícios, sendo um dos mais utilizados pra tal fim.

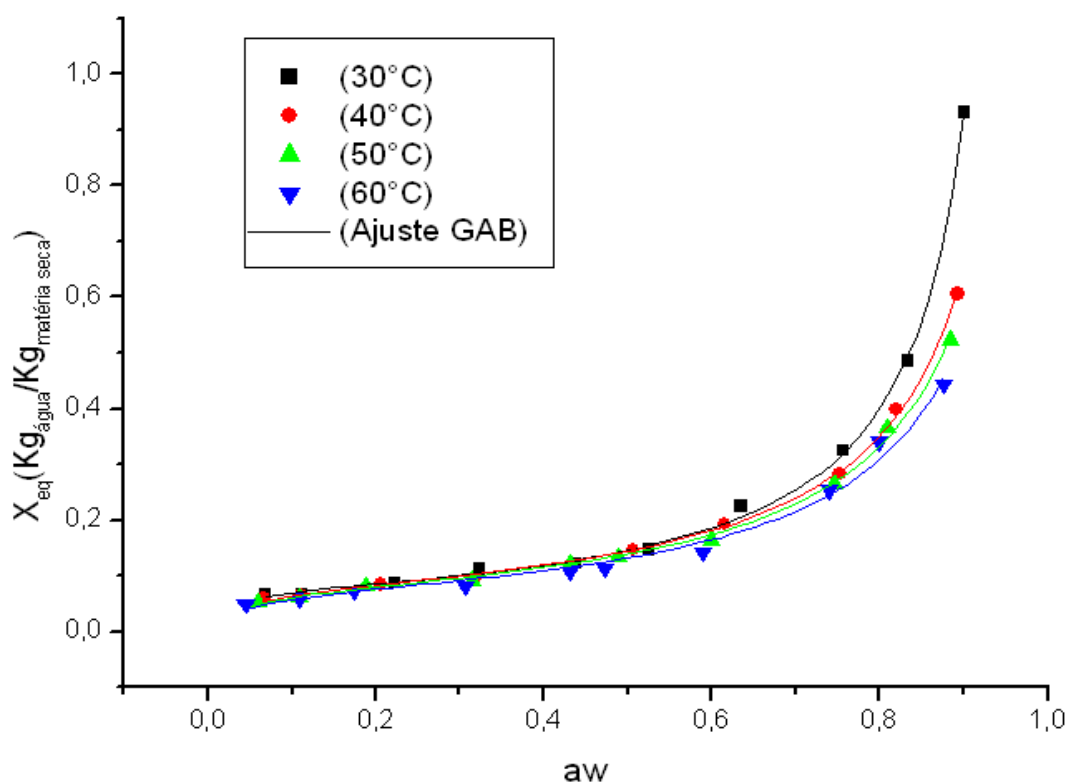


Figura 1 – Isotermas de dessorção do pimentão verde.

O modelo de GAB é amplamente utilizado para descrever as isotermas de alimentos por diversos pesquisadores. Kiranoudis et al. (1997) ajustaram as isotermas de maçã, pêra, kiwi e banana ao modelo; Unadi et al. (1998) observaram que o modelo de GAB foi mais satisfatório para prever as isotermas de dessorção do tomate; em alimentos desidratados foi aplicado com sucesso por diversos autores (Gabas et. al., 2007; Arévalo-Pinedo et al., 2006; Farahnaky et al., 2009; Moraes et al., 2008).

Tabela 1 – Parâmetros de ajustes das isotermas de dessorção do pimentão verde para diferentes modelos.

Modelo	Temp.(°C)	Parâmetros			R ²	RMS(%)	MRE(%)
		C	K	X _m			
GAB	30	57,715	1,024	0,072	0,999	5,16	4,48
	40	27,143	0,980	0,077	0,998	4,78	3,81
	50	25,924	0,973	0,075	0,997	4,58	3,83
	60	25,312	0,964	0,071	0,987	10,05	8,12
		C		X _m			
BET	30	9,052		0,089	0,990	16,97	12,70
	40	85,585		0,068	0,993	5,50	5,04
	50	87,669		0,064	0,990	6,81	6,02
	60	106,545		0,060	0,976	6,41	5,30
		n		C			
Henderson	30	0,576		0,008	0,951	55,02	42,86
	40	0,844		0,011	0,960	40,60	27,38
	50	0,914		0,013	0,958	35,51	26,96
	60	0,953		0,014	0,958	38,70	26,63
		n		k			
Oswin	30	0,863		0,134	0,979	38,22	26,99
	40	0,654		0,148	0,988	24,17	15,71
	50	0,625		0,144	0,987	22,31	15,07
	60	0,608		0,136	0,979	24,44	17,09
		n		k			
Halsey	30	1,011		0,095	0,992	20,93	15,33
	40	1,262		0,060	0,998	7,77	5,76
	50	1,304		0,054	0,997	6,20	5,04
	60	1,329		0,047	0,988	6,16	8,43

Lewicki (1997) relata que a forma das isotermas pode ser baseada nos parâmetros C e K, obtidos através do ajuste do modelo de GAB aos dados experimentais. As isotermas apresentam comportamento e forma sigmoidal, quando os valores encontrados pelo ajuste estão nos intervalos: $0,24 < K \leq 1$ e $5,67 \leq C \leq \infty$. Blahovec (2004) estudou alguns modelos de isotermas de dessorção, com enfoque matemático sobre os valores aceitáveis para cada parâmetro. Para o modelo de GAB, as isotermas com comportamento sigmoidal os valores de k e C devem estar entre $0 < k \leq 1$ e $C > 2$.

Apesar dos valores dos parâmetros C e k obtidos nesse trabalho estarem dentro da faixa limitada pelos autores acima, as isotermas de sorção de pimentão verde mostrou uma tendência mais exponencial do que sigmoidal. Os valores de X_m encontrados pela equação de GAB, com exceção da menor temperatura avaliada (30°C), houve uma tendência de serem diminuídos conforme houve um aumento na temperatura. O mesmo comportamento foi observado para os parâmetros k e C.

De acordo com Telis et al. (2000), o calor isostérico de sorção é um parâmetro importante para quantificar a demanda energética no processos de dessorção. A obtenção do calor isostérico foi calculada a partir da equação de Clausius-Clapeyron (Eq.7). A derivada do

$\ln(a_w)$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) é conseguido traçando-se um gráfico de ($\ln a_w$ versus $1/T$), para diversas umidades de equilíbrio fixas. Pelo coeficiente angular do modelo linear ajustado tem-se a derivada da função, que multiplicada pelo fator da constante universal dos gases (R), obtém-se o valor do calor isostérico (q_{st}) em função do conteúdo de umidade.

O calor isostérico de sorção em função do teor de umidade do pimentão verde é apresentado pela Figura 2. Observa-se que conteúdos de umidades inferiores a 15 % (b.s.) o processo de dessorção requer uma elevação de energia substancial, caracterizado pelo acréscimo abrupto nos valores do calor isostérico. O mesmo efeito foi observado por outros autores como (Al-muhtaseb et al., 2004; Tolaba et al., 2004; Jayendra Kumar et al., 2005). Este aumento do calor isostérico reflete a força de interação da água à monocamada do material. A curva sobre os pontos experimentais é o ajuste do modelo empírico exponencial (Eq. 8) e os valores dos parâmetros deste modelo foram de $q_0=219711,92$ kJ/mol e $X_0=0,02$. O coeficiente de determinação (R^2) foi superior a 0,98.

$$q_{st} = q_0 \cdot \exp\left(\frac{-X_{eq}}{X_0}\right) \quad (8)$$

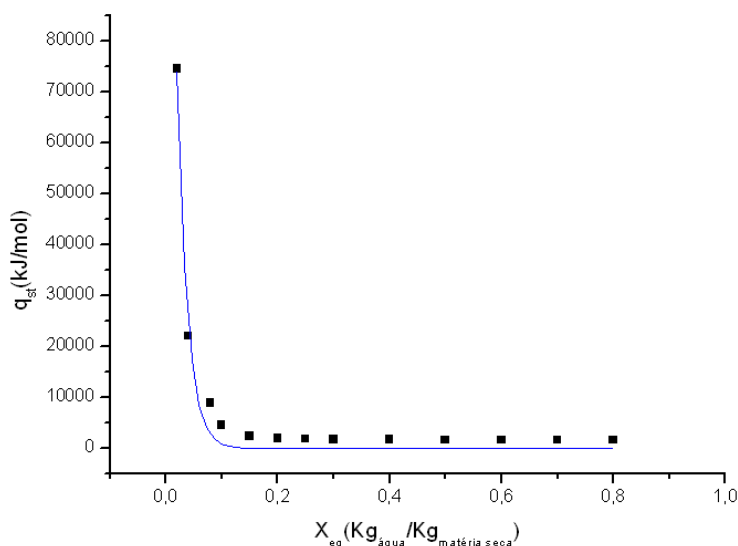


Figura 2 – Calor isostérico em função do conteúdo de umidade do pimentão verde.

4. CONCLUSÕES

A equação de GAB foi a que melhor descreveu as isotermas de dessorção do pimentão verde em todas as temperaturas avaliadas. O calor isostérico, que está diretamente relacionado a demanda energética de remoção de umidade do alimento, aumenta com a diminuição do conteúdo de água de equilíbrio, o que permite observar que se faz necessário uma maior demanda de energia para se retirar água do produto, à medida que seu conteúdo de água se reduz, em especial, em umidades inferiores a 0,10 (b.s.), onde observa-se um uma elevação acentuada do calor isostérico de sorção.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação Araucária pelo Auxílio Financeiro (Conv. 469/2010, Projeto 16.742) e pela Bolsa de Iniciação Científica (PIBIC 20010/2011 e 2012/2013).

REFERÊNCIAS

- AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms os starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering*, v. 62, p. 135-142, 2004.
- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. *Official methods of analysis of the Association of Analytical Chemists International*. 16 ed. Washington: Williams Horwitz, 1997. 1141p.
- ARÉVALO-PINEDO, A.; SANTOS, F.L.; ARÉVALO, Z. D.S.; ZUNIGA, A. D. G.; PINEDO, R. A. Desorption isotherms for murici (*Byrsonima sericea*) and inga (*Inga edulis*) pulps. *Journal of Food Engineering*. v.76, p.611- 615, 2006.
- BLAHOVEC, J. Sorption isotherms in materials of biological origin mathematical and physical approach. *Journal of Food Engineering*, v.65, n.4, p.489-495, 2004.
- FARAHNAKY, A.; ANSARI, S.; MAJZOBI, M. Effect of glycerol on the moisture sorption isotherms of figs. *Journal of Food Engineering*, v.93, p.468-473, 2009.
- GABAS, A. L.; TELIS, V. R. N.; SOBRAL, P. J. A. ; TELIS-ROMERO, J. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. *Journal of Food Engineering*, v. 82, p. 246-252, 2007.
- JAYENDRA KUMAR, A.; SINCH, R. R. B.; PATIL, GR.; PATEL, A. A. Effect of temperature on moisture desorption isotherms of klee. *Food Science and Technology*, v.38, p.303-310, 2005.
- KIRANOUDIS, C. T.; TSAMI, E.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Drying kinetics of some fruits. *Drying Technology*, v. 15, n. 5, p. 1399-1418, 1997.
- LEWICKI, P. P. The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *International of Food Science and technology*, n. 32, p. 553-557, 1997.
- LOMAURO C. J; BASKI, A. S.; LABUZA, T.P.; Evaluation of food moisture isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. *Lebesm. Wiss. u. Technol*, v. 18, p.111-117, 1985.
- MORAES, M.A.; ROSA, G.S.; PINTO, L.A.A. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of apple Fuji and garlic. *International Journal of Food Science and Technology*, v.43, p.1824-1831, 2008.
- RIZVI, S.S.H. Thermodynamic properties of foods in dehydration, In: M.A. Rao and S.S.H. Rizvi (Ed.). *Engineering Properties of Foods*, New York: Academic Press, 1995.
- SPIES, W.E.L., WOLF, W.R. The results of the COST 90 project on water activity. In: ESCHER, F., HALLSTROM, B., MEFFERT, H.S., SPIESS, W.E.L., VOSS, G. (Ed.). *Physical Properties of Foods*, New York, Applied Science Publishers, p.65-87, 1983.
- TELIS, V. R. N; GABAS, A. L.; MENEGALLI, F. C.; TELIS-ROMERO, J. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. *Thermochimica Acta*, v. 343, n. 1, p. 49-56, 2000.
- TOLABA, M. P.; PELTZER, M.; ENRIQUEZ, N.; POLLIO, M. L. Grain sorption equilibra of quinoz grains. *Jornal of Food Engineering*, v.61, p. 365-371, 2004.
- UNADI, A.; FULLER, R.J.; MACMILLAN, R.H. Prediction of the equilibrium moisture content of tomatoes. *Food Australia*, v.50, n.4, p.200-203, 1998.