

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

DETERMINATION OF THE ADSORPTION ISOTHERM AND SORPTION HEAT OF COMMERCIAL BABASSU FLOUR

DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DEL CALOR DE SORCIÓN DE HARINA DE “BABAÇU” COMERCIAL

Elys Nayanne Vieira Matos
Graduanda em Engenharia Química da
Universidade Federal do Maranhão/UFMA.

Romildo Martins Sampaio
Doutor em Engenharia de Alimentos pela UNICAMP

Maria do Livramento de Paula
Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela
Universidade Federal de Lavras

RESUMO: O babaçu (*Orbignyarmartiana*), 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. Todas estas partes possuem aplicações industriais. 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 prever a estabilidade química e física em função do conteúdo de água e o teor de umidade que impedem 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, que consiste na medição do ganho de massa da amostra quando colocada em contato com soluções salinas que proporcionaram diferentes umidades relativas nas temperaturas de 25 e 40°C. 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. Todos os modelos testados apresentaram bons ajustes 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.

Palavras-chave: Farinha de Babaçu. Isoterma de sorção. Calor isostérico.

ABSTRACT: The babassu (*Orbignyarmartiana*), abundant palm in the Brazilian Northeast, has great social, economic and cultural potential in the regions where it is produced. Its fruit is divided into four parts: epicarp, mesocarp, endocarp, and almond. All these parties have industrial applications. His flour, obtained from the mesocarp, has had increasing acceptance in the food industry, without however, presenting many studies in the literature about their sorption isotherms that are important for predicting the chemical and physical stability as a function of water content and moisture content that prevents the growth of microorganisms. The objectives of this work were to study the behavior of the adsorption isotherms of commercial babassu flour at temperatures of 25 and 40 ° C, select the model that best fits the experimental data and estimate the isosteric heat of sorption. The isotherms were constructed by the gravimetric method, which

* Trabalho premiado durante o XXV Encontro do SEMIC, realizado na UFMA, entre os dias 18 a 22 de novembro de 2013.
Artigo recebido em fevereiro de 2014
Aprovado abril de 2014

consists in measuring the mass gain of the sample when placed in contact with saline solutions that provided different relative humidities at 25 and 40 ° C. For the adsorption experiments, samples of babassu flour were dried previously. The selection of the best model was based on the coefficient of determination and chi -square test. All tested models showed good fits in the temperatures studied. For the adsorption at 25 ° C Henderson and Peleg models showed a better fit, while at 40 ° C the GAB was the better model. The isosteric heats of adsorption presented inversely proportional to the equilibrium moisture behavior.

KEYWORDS: Babassu flour. Sorption isotherm. Isosteric heat.

RESUMEN: El “babaçú” (*Orbignyamaritana*), una “palmera” abundante en el nordeste del Brasil, tiene un gran potencial social, económico y cultural en las regiones donde se produce. Su fruto se divide en cuatro partes: epicarpio, mesocarpio, endocarpio y almendras. Todas estas partes tienen aplicaciones industriales. Su harina de mesocarpio ha tenido creciente aceptación en la industria alimenticia, pero no hay muchos estudios en la literatura acerca de sus isotermas de sorción que son importantes para la predicción de la estabilidad química y física como una función del contenido de agua y contenido de humedad que evita el crecimiento de microorganismos. Los objetivos de este trabajo fue estudiar el comportamiento de las isotermas de adsorción de harina de “babaçú” comercial a temperaturas de 25 y 40 °C, seleccionar el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales y estimar el calor isostérico de sorción. Las isotermas fueron construidas por el método gravimétrico, que consiste en medir la ganancia de masa de la muestra cuando está en contacto con soluciones salinas que proporcionaron diferentes humedades relativas a 25 y 40 °C. Para los experimentos de adsorción se utilizaron muestras de harina de “babaçú” previamente seca. La selección del mejor modelo se basa en el coeficiente de determinación y de “qui-quadrado”. Todos los modelos utilizados muestran buenos ajustes en las temperaturas evaluadas. Para la adsorción a 25 °C modelos de Henderson y Peleg, presentaron los mejores ajustes, mientras que a 40 °C modelo de GAB fue el más adecuado. Los calores isostéricos de adsorción mostraron inversamente proporcional al comportamiento de la humedad de equilibrio.

PALABRAS CLAVE: Harina de “babaçú”. Isotherma de sorción. Calor isotérico.

1 | Introdução

O babaçu (*Orbignyamaritana*) 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, 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; MALAFAIA; CLECZKO, 2006). Contudo, mesmo apresentando excelentes propriedades, há 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 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; PARK; MAGALHÃES, 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 (WANG, BRENNAN apud RESENDE et al., 2006).

O pouco estudo sobre as isotermas de sorção da farinha de babaçu constituiu 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 e suas respectivas atividades de água (A_w) nas temperaturas de 25 e 40°C.

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)
MgCl ₂	0,328885	0,313226
Mg(NO ₃) ₂	0,536142	0,506261
K ₂ CO ₃	0,443338	0,433120
LiCl	0,114296	0,105450
KCl	0,855123	0,806039
NaCl	0,761997	0,734455
NaBr	0,574593	0,535099
CH ₃ COOK	0,237063	0,206397
KT	0,680000	0,662000

Nome do modelo	Modelo	
Fonte: Raji e Ojediram (2011). Para determinar a atividade de água em balança analítica até 0,001g. Após terem sido pesados, as amostras foram analisadas por cinco modelos de regressão: BET, GAB, Peleg e outros.	Guggenheim, Anderson e de Boer (GAB)	$X = \frac{X_o C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)}$
GAB linearizado	$\frac{a_w}{X} = \frac{1}{X_o C K} + \frac{C-2}{X_o C} a_w + \frac{K(1-C)}{X_o C} a_w^2$	
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	$(1 - a_w) = \exp[-B_2(X)^{B_1}]$	
Tabela 2 - Modelos	Peleg	$X = a a_w^b + c a_w^d$

Onde X é o conteúdo de umidade (kg/kg); X_o 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. Fonte: Silva (2011) e Sampaio et al. (2007)

Os calores isostéricos de adsorção (Q_{st}) foram determinados por meio da equação de Clausius-Clapeyron (equação 1).

Equação 1 – Equação de Clausius-Clapeyron.

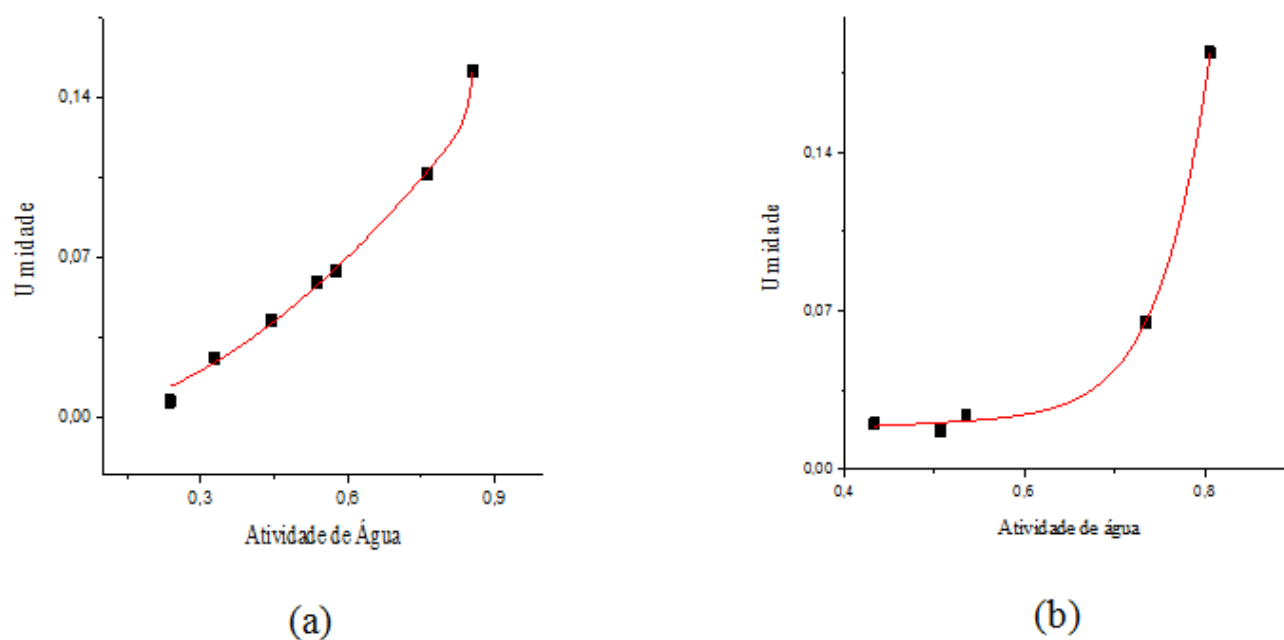
$$Q_{st} = -R \left(\frac{d[\ln(A_w)]}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right)$$

3 | Resultados e discussões

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)



Fonte: Elaborado pelos autores

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, El- Aouar e Murr (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 assemelha àqueles previstos para uma curva de adsorção do tipo S, segundo descrição de Giles (AL-MUNHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2004). Este comportamento é mais associado à adsorção de alimentos, dadas as características que possuem de absorver grandes concentrações de água com baixa concentração de soluto.

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	x ²
GAB	X ₀ 0,0582	C _{GAB} 1,4245	K _{GAB} 0,82051		0,9904	2,24E-5
BET	X ₀ 0,0235	C _{BET} -100			0,9261	1,72E-4
Oswin	B1 0,6496	B2 0,0486			0,9809	4,45E-5
Henderson	B1 ^H 0,91961	B2 ^H 11,025			0,9919	1,88E-5
Peleg	a 3434,6043	b 77,24581	c 0,17498	d 1,79079	0,99272	1,78E-5

Fonte: Elaborado pelos autores

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

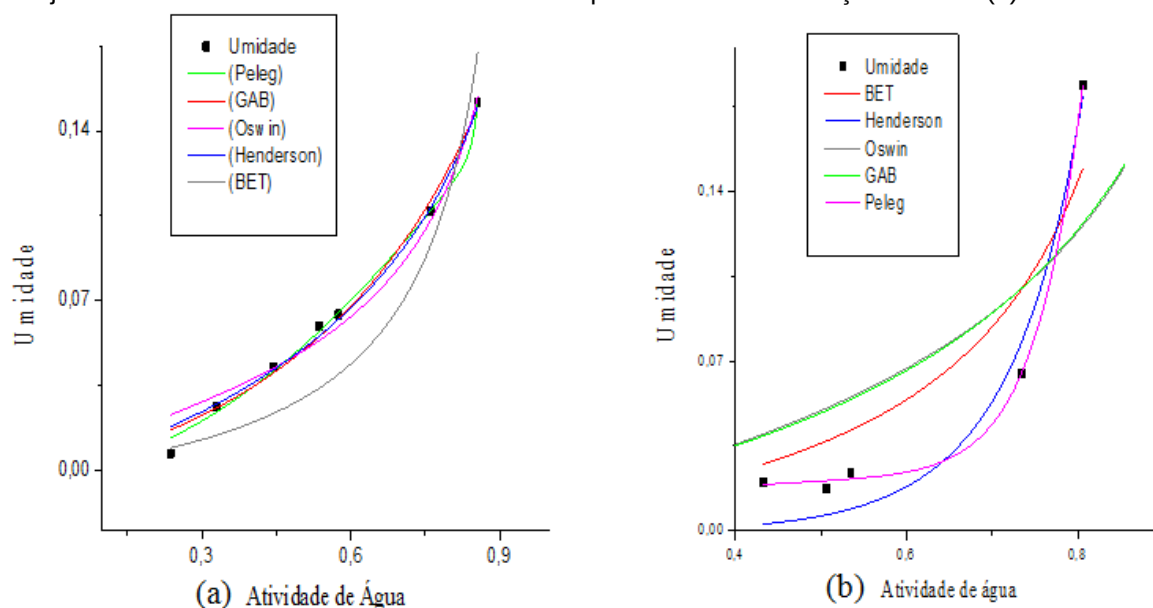
Modelo	Parâmetros dos Modelos				Parâmetros Estatísticos	
					R ²	x ²
GAB	X ₀ 0,0084	C _{GAB} 1010	K _{GAB} 1,1837		0,9984	8,26E-6
BET	X ₀ 0,3424	C _{BET} 0,0500			0,8442	7,85E-4
Oswin	B1 2,0505	B2 0,0097			0,9626	1,88E-4
Henderson	B1 ^H 0,2535	B2 ^H 2,5336			0,9459	2,72E-4
Peleg	a 0,0277	b 0,4490	c 3,6906	d 14,5871	0,99584	2,09E-5

Fonte: Elaborado pelos autores

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 a 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 indicativo da estabilidade do alimento frente à maioria das transformações físicas e químicas indesejáveis.

As figuras 2a e 2b apresentam os ajustes dos modelos testados sobrepostos aos dados experimentais, às temperaturas de 25 e 40 °C, respectivamente. É possível visualizar que, em geral, todos os modelos apresentaram bons ajustes para a adsorção da farinha de babaçu a 25 °C, e estes foram melhores do que aqueles obtidos à temperatura de 40 °C.

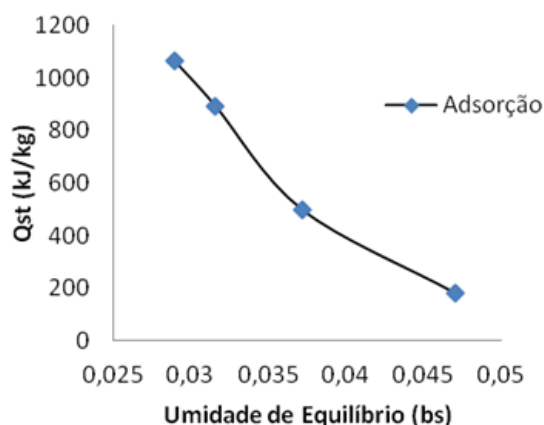
Figura 2 - Ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais de adsorção a 25 °C (a) e a 40°C



Fonte: Elaborado pelos autores

A curva de calor isostérico de adsorção apresentada na figura 3 foi construída a partir dos dados experimentais. Nota-se, a partir desta curva, que ocorre 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.

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



Fonte: Elaborado pelos autores

4 | Considerações finais

Os resultados obtidos indicaram que foi possível ajustar os dados experimentais do processo de adsorção da farinha de babaçu comercial às temperaturas de 25 e 40 °C por todos os cinco modelos matemáticos testados, mas os ajustes a 25 °C foram estatisticamente melhores (maiores coeficientes de determinação e menores valores do teste qui-quadrado) do que a 40 °C, nas duas temperaturas selecionadas.

A diferença entre os valores do conteúdo de umidade da camada monomolecular (X_0), obtidos pelos modelos de GAB e de BET, deve-se principalmente à 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, tendo sido maiores quanto menores foram as umidades de equilíbrio.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PIBIC/UFMA e à Fundação de Amparo à Pesquisa e Desenvolvimento Científico do Maranhão - Fapema pela concessão da bolsa de iniciação científica à aluna
Elys Nayanne Vieira Matos.

Referências

- AL-MUNHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MA-GEE, T. R. A. Watersorption isotherms of starch powders Part 1: mathematical description of experimental. *Journal of Food Engineering*, Essex, 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 *Orbignyaphalerata* (Babaçu) em ratos. *Acta Cirúrgica Brasileira*, v.21, 2006.
- KUROZAWA, L.E.; EL-AOUAR, A. A.; MURR, F. E. X. Obtenção de isothermas de dessorção de cogumelo in natura e desidratado osmoticamente. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 25, n. 4, 2005.
- LABUZA, T. P.; The properties of water in relationship to water binding in food: a review. *Journal of Food Processing and Preservation*, Westport, v. 1, n. 2, p. 167- 190, 1977.
- OLIVEIRA, F.C. Estudos tecnológicos e de engenharia para o armazenamento e processamento do pinhão. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- 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. et al. Isothermas e calor isostérico de sorção do feijão. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 26, n. 3, p. 626-631, 2006.
- SAMPAIO, R. M. et al. Moisture adsorption behavior of biscuits formulated using wheat, oatmeal and passion fruit flour. *J. of Food Process. Preserv.*, v. 33, p. 105-113, 2009.
- SILVA, A. P. S. Caracterização físico-química e toxicológica do pó de mesocarpo do babaçu (*Orbignyaphalerata* Mart): subsídio para o desenvolvimento de produtos. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2011.
- SILVA, F.; PARK, K. J.; MAGALHÃES, P.M. Isothermas de dessorção de *Calendula officinalis* L.: determinação experimental e modelagem matemática. *Rev. Bras. Pl. Med.*, Botucatu, v.9, n.1, p.21-28, 2007.