



<http://pev-proex.uergs.edu.br/index.php/xsiepex/index>

ISSN do Livro de Resumos: 2448-0010

## ISOTERMAS DE SORÇÃO: MODELAGEM MATEMÁTICA E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE POLPA DE BANANA VERDE

*Shirley Denisse Ccori PONCE<sup>1</sup>, Luiz Henrique HAN<sup>2</sup>, Kelly de MORAES<sup>3</sup>.*

<sup>1, 2, 3</sup> Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS).

E-mails: shirley-ponce@uergs.edu.br; luiz-han@uergs.edu.br; kelly-moraes@uergs.edu.br

### Resumo

Isotermas de sorção analisam e controlam vários processos na indústria de alimentos. O objetivo deste trabalho foi determinar as isotermas de dessorção da polpa de banana verde nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C, assim como o levantamento das suas propriedades termodinâmicas. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos BET, GAB, HALSEY, HENDERSON e OSWIN. A partir dos dados obtidos pelo modelo GAB foram analisadas as propriedades termodinâmicas. As isotermas apresentaram forma sigmoideal tipo II, sendo GAB o que melhor se ajustou aos dados experimentais. A umidade de monocamada variou de 0,06 a 0,11 kg<sub>água</sub> / kg<sub>sólido seco</sub>, consequentemente a área superficial encontrou-se na faixa de 235 a 402 m<sup>2</sup>/g. O valor do calor total de sorção diminuiu e a entropia foi negativa. A teoria da compensação é válida para o comportamento da umidade de dessorção da polpa de banana verde sendo controlada pela entropia, e não é espontânea.

### INTRODUÇÃO

A precibilidade pós-colheita da banana vem sendo um grande problema, devido às enormes perdas até chegar à mesa do consumidor, a banana verde é considerada como um produto ideal para ser industrializado (BELLO-PÉREZ et.al., 2006). A polpa da banana verde vem sendo pesquisada e adicionada como ingrediente base para produtos funcionais, vegetarianos, veganos e com restrições alimentares. No estágio verde, a banana apresenta grande quantidade de amido e pouca concentração de açúcar, sendo uma fonte rica de amido resistente no estágio verde e tendo ação de fibra alimentar. As isotermas de sorção descrevem a relação entre atividade da água e umidade de equilíbrio sendo estas informações de grande relevância, devido a que estes dados predizem processos de secagem e armazenamento da matéria prima dando maior estabilidade no processamento do alimento. O uso das isotermas de sorção da polpa da banana verde são necessárias, para futuros procedimentos de secagem e armazenamento na indústria. Com isso o presente trabalho teve como objetivo analisar as isotermas de dessorção da polpa da banana verde nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C ressaltando as propriedades termodinâmicas e mostrando a sua modelagem matemática com os diferentes modelos apresentado na literatura.

### MATERIAIS E MÉTODOS

As bananas foram descascadas, picadas e processadas em multiprocessador de alimentos com 1% de bissulfeto de sódio, segundo metodologia estabelecida por Moraes (2015).

Determinou-se a composição centesimal usando as metodologias da AOAC (2000). A umidade da polpa foi determinada por secagem em estufa a 105 °C por 24 h. As cinzas foram obtidas por incineração em mufla a 550 °C por 3-4 h. As proteínas foram determinadas pelo método de Kjeldahl. Os lipídeos foram quantificados por extração a frio, segundo Bligh & Dyer (1959). Os carboidratos foram obtidos por diferença.

As isotermas de dessecção foram determinadas nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C, usando o método gravimétrico para determinar a umidade de equilíbrio (MORAES et.al., 2008; OLIVEIRA et al., 2009). A umidade de equilíbrio ( $X_e$ ) em função da atividade de água ( $a_w$ ) foi ajustada a cinco modelos matemáticos, GAB, BET, Halsey, Henderson e Oswin.

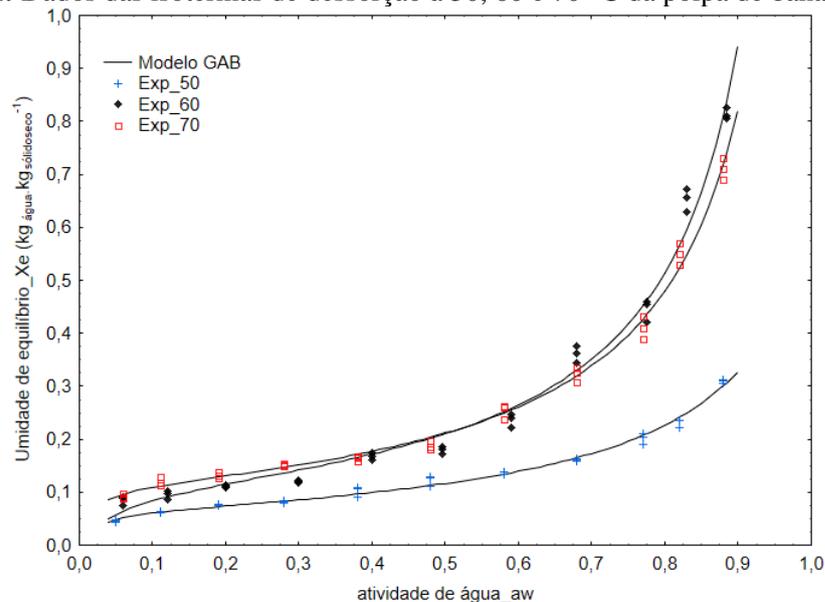
No que se refere ao cálculo das propriedades termodinâmicas, a área superficial de sorção foi determinada a partir dos valores de umidade de monocamada ( $X_m$ ), a mudança na entropia diferencial molar de dessecção foi obtida através da equação de Gibbs-Helmholtz, a entalpia diferencial ou calor de sorção líquido e a entropia diferencial de sorção foram obtidas a través do gráfico de  $[-\ln(a_w)]$  vs  $1/T$ , onde  $T$  é a temperatura absoluta, em diferentes conteúdos de umidade da polpa de banana verde. Para validar a teoria da compensação, a temperatura isocinética foi comparada com a média harmônica da temperatura ( $T_{hm}$ ) (TUNÇ & DUMAN, 2007; OLIVEIRA et al., 2009; MORAES, 2015). Os dados de modelagem matemática obtidos foram analisados com auxílio do Excel for Windows e Statistica 10.0.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos da composição centesimal da polpa da banana verde foram: umidade  $75,61 \pm 1,11$ ; carboidratos  $22,31 \pm 0,82$ ; proteínas  $1,23 \pm 0,22$ ; gorduras totais  $0,19 \pm 0,01$  e cinzas  $0,66 \pm 0,02$ . Dos 23% aproximadamente de carboidratos, no estágio verde, 80% pode ser representado por amido resistente, que é benéfico à saúde, apesar de apresentar baixo índice de proteínas e lipídeos, seus teores superam os da maçã, pêra, cereja ou pêssego. (FASOLINI et al., 2007).

As isotermas de dessecção apresentam forma sigmoideal tipo II, segundo a classificação de Brunauer et al. (1940), como apresentado na Figura 1, o qual é comum em isotermas de alimentos. Na literatura, a umidade de equilíbrio diminui com o aumento de temperatura, entretanto no presente trabalho só ocorreu em valores de atividade de água ( $a_w$ ) inferiores a 0,4, isso devido ao fato de que, em temperaturas próximas de 60 °C, começa o processo de gelatinização de amido, alterando assim a capacidade de reter água, e em valores superiores a 0,4 de  $a_w$  a umidade de equilíbrio foi superior à de 70 °C

**Figura 1:** Dados das isotermas de dessecção à 50, 60 e 70 °C da polpa de banana verde.



Fonte: Autores.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros estimados, obtidos por regressão não linear, das cinco relações entre  $X_e$  e  $a_w$ . Os modelos GAB, BET e Halsey se ajustaram bem aos resultados experimentais nas diferentes

amostras estudadas, pois apresentaram desvios relativos médios (DRM) menores do que 10% e coeficientes de determinação ( $R^2$ ) menores do que 0,91. A equação mais recomendada foi a de GAB, por trabalhar em uma faixa maior de atividade de água ( $a_w$ ) (0,1-0,9), além de que seus parâmetros são mais representativos que os correspondentes do modelo BET.

**Tabela 2:** Parâmetros estimados para os modelos selecionados de equações de isoterma de sorção para polpa de banana verde.

Modelo	Constantes	50°C	60°C	70°C
<b>GAB</b>	$X_m$	0,066±0,001	0,114±0,004	0,112±0,002
	$C_G$	48,36±14,46	18,05±8,141	70,77±34,16
	$k$	0,886±0,008	0,977±0,006	0,959±0,005
	DRM (%)	4,58	9,45	4,67
	$R^2$	0,99	0,98	0,99
<b>BET</b>	$X_m$	0,065±0,001	0,094±0,002	0,104±0,002
	$C_B$	38,76±7,37	72,10±29,69	155,95±103,9
	DRM (%)	5,27	5,72	5,79
	$R^2$	0,99	0,94	0,91
<b>Halsey</b>	$a_1$	0,118±0,001	0,371±0,012	0,218±0,004
	$b_1$	-0,558±0,009	-0,703±0,03	-0,698±0,014
	DRM (%)	4,87	27,67	7,26
	$R^2$	0,99	0,94	0,99
<b>Henderson</b>	$a_2$	0,132±0,004	0,442±0,005	0,230±0,011
	$b_2$	0,657±0,041	0,708±0,014	0,933±0,071
	DRM (%)	14,68	27,16	24,60
	$R^2$	0,94	0,99	0,93
<b>Oswin</b>	$a_3$	0,125±0,002	0,212±0,007	0,226±0,007
	$b_3$	0,426±0,012	0,659±0,021	0,557±0,021
	DRM (%)	8,11	15,92	15,54
	$R^2$	0,98	0,98	0,97

Fonte: Autores.

A umidade de monocamada ( $X_m$ ) diminuiu com o aumento da temperatura de 60 °C para 70 °C, entretanto de 50 °C para 60 °C houve um aumento, este fato pode ser explicado pela gelatinização do amido, o que faz com que a polpa da banana verde se torne mais higroscópica.

As constantes  $C_G$  e  $C_B$  tem bastante relevância na forma da isoterma, já que determinam a forma mais ou menos pronunciada do “joelho”, em menores valores de atividade de água, e a constante  $k$  determina o perfil da isoterma em maiores valores de  $a_w$ , que regula o auge após “platô” em uma gama média da atividade de água. Focando na umidade de monocamada, observa-se que os valores encontrados no presente estudo são coerentes com estudos em alimentos apresentados na literatura.

Com respeito às propriedades termodinâmicas, observa-se que os valores da área superficial específica de dessorção da polpa da banana verde foram, a 50 °C, 235,4 m<sup>2</sup>/g; a 60 °C, 402,0 m<sup>2</sup>/g; e a 70 °C, 395,4 m<sup>2</sup>/g. Os valores encontrados são semelhantes aos já relatados na literatura para alimentos em diferentes temperaturas, para alho 196 a 315 m<sup>2</sup>/g e maçã 374 a 588 m<sup>2</sup>/g (MORAES et al., 2008); microalga *Spirulina platensis* 238 a 451 m<sup>2</sup>/g (OLIVEIRA et al., 2009).

Os resultados de entalpia diferencial e conseqüente calor total de sorção do presente estudo alcançaram valores próximos de 136 kJ/mol em baixos conteúdos de umidade, observando-se que ocorre a diminuição da entalpia diferencial com o aumento do conteúdo de umidade, podendo-se dizer que a energia requerida para a dessorção aumenta com a diminuição do conteúdo de umidade de equilíbrio, devido à intensidade de ligação da água com o material adsorvente. Além disso, foram obtidos valores negativos de entropia, que diminuiriam com o aumento do teor de umidade, indicativo da compensação termodinâmica entre o calor

diferencial e a entropia diferencial da polpa de banana verde e perfis semelhantes que também foram observados em alguns alimentos na literatura.

Os valores dos parâmetros  $T_{\beta}$  (temperatura isocinética) e  $\Delta G$  (energia livre), obtidos a partir da regressão linear, foram de 311,2 K e + 0,0832 kJ/mol e  $R^2 \geq 0,999$ , indicando a existência da teoria da compensação (MCMINN, MAGEE e MAGEE, 2007). O valor de + 0,0832 KJ/mol indica um processo não espontâneo de dessorção de umidade, o que significa uma afinidade entre o adsorvente e a água. Para confirmar a teoria, temperatura isocinética ( $T_{\beta}$ ) deve ser comparada com média harmônica da temperatura ( $T_{hm}$ ), sendo  $T_{\beta} \neq T_{hm}$ . O valor de  $T_{hm}$  do presente estudo foi de 332,9 K, sendo superior ao valor de  $T_{\beta}$ , assim o processo foi controlado somente pela entropia.

## CONCLUSÕES

As isotermas de dessorção nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C para a polpa da banana verde apresentam forma sigmoideal tipo II e o conteúdo de umidade de equilíbrio diminuiu com o aumento da temperatura. Dentre os modelos matemáticos, GAB foi o que melhor se ajustou nos dados experimentais, no intervalo de (aw) 0,055 a 0,890, quanto nas temperaturas estudadas, com  $R^2 \cong 0,99$  e DRM < 9%. Os valores de umidade de monocamada variaram de 0,06 a 0,11 kg água / kg sólido seco, não apresentando diferença nas temperaturas de 60 e 70 °C devido à modificação da estrutura do amido, a área superficial variou de 235 a 402 m<sup>2</sup>/g, que aumentou com a temperatura devido à gelatinização deste amido. A entalpia diferencial mostrou ter uma relação forte com a umidade, alcançando 136 KJ/mol, em teores de baixa de umidade. Foram observados valores negativos de entropia, diminuindo com o aumento de umidade. A teoria de compensação consegue ser aplicada para o comportamento da umidade de dessorção de polpa de banana verde, sendo indicado que o processo foi controlado por entropia, sendo não sendo espontâneo.

## REFERÊNCIAS

- A.O.A.C *Official Methods of Analysis of A.O.A.C International*, 17th Edition, Maryland EUA, 2000.
- BELLO-PÉREZ, L. A.; MONTEALVO, M. G. M.; ACEVEDO, E. G. Almidón: definición, estructura y propiedades. In: LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W. *Carboidratos em Alimentos Regionales Ibero-americanos*. Editora da USP, São Paulo, p.646, 2006.
- BLIGH, E.G.; DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, v.37, p. 911-917, 1959.
- BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.E., TROLLER, E. On the theory of Van der Waals adsorption of gases. *Journal American Chemical Society*, v. 62, p. 1723-1732, 1940.
- FASOLINI, L.H., ALMEIDA, G.C., CASTANHO, P.S., NETTO-OLIVEIRA, R. Biscoitos produzidos com farinha de banana: avaliações química, física e sensorial. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. V. 27, n.3, p. 524-529, 2007.
- MCMINN, W.A.M.; MAGEE, D.J.; MAGEE, T.R.A. Moisture adsorption behavior of oatmeal biscuit and oat flakes. *Journal of Food Engineering*, v.79; p. 481-493, 2007.
- MORAES, K. *Descobrimos a ciência nas ciências dos alimentos*. Cruz Alta: Programa de Iniciação em Ciências, Matemática, Engenharias e Tecnologias Criativas e Letras – Picmel., 2015. 53 p.
- MORAES, M.A.; ROSA, G. S.; PINTO, L.A.A.; Moisture sorption isotherms and thermodynamics properties of apple Fuji and Garlic. *International Journal of Food Science and Technology*. V. 43, p.1824-1831, 2008.
- OLIVEIRA, E.G.; ROSA, G.S.; MORAES, M.A; PINTO L.A.A. Moisture sorption characteristics of microalgae Spirulina Platensis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.26, p.189-197, 2009.
- TUNÇ, S.; DUMAN, O. Thermodynamic properties and moisture adsorption isotherms of cottonseed protein isolate and different forms of cottonseed samples. *Journal of Food Engineering*, v.81, p. 133-143, 2007.