

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE SAPOTI LIOFIZADO: DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E AVALIAÇÃO DE MODELOS MATEMÁTICOS.

Valéria Santos de OLIVEIRA (1); José Maria Correia da COSTA (2); Marcos Rodrigues Amorim AFONSO (3); Luis Gomes de Moura NETO (4)

(1) Universidade Federal do Ceará (UFC-CE), Av. Mister Hull nº 2977 , CEP: 60356-000, Fortaleza - CE, Brasil e-mail: valeria_amora@yahoo.com.br

(2) Universidade Federal do Ceará (UFC-CE), Av. Mister Hull nº 2977 , CEP: 60356-000, Fortaleza - CE, Brasil, e-mail: correia@ufc.br

(3) Universidade Federal do Ceará (UFC-CE), Av. Mister Hull nº 2977 , CEP: 60356-000, Fortaleza - CE, Brasil, e-mail: mafonso@ufc.br

(4) Universidade Federal do Ceará (UFC-CE), Av. Mister Hull nº 2977 , CEP: 60356-000, Fortaleza - CE, Brasil, e-mail: netugomes@gmail.com

RESUMO

As frutas, incluindo o sapoti, são alimentos perecíveis que se deterioram facilmente, e apresentam altos índices de perdas pós-colheita. Nesse sentido, a desidratação por liofilização demonstra ser mais uma técnica para aproveitar o excedente da produção, disponibilizando para o mercado consumidor produtos estáveis e seguros. Para as frutas desidratadas na forma de pó, é importante estudar as isotermas de equilíbrio higroscópico do produto que tem por finalidade estabelecer para o alimento em pó condições de temperatura e umidade relativa do ar e verificar se o mesmo tende a sorver ou dessorver água. Este trabalho trata-se de um pesquisa de desenvolvimento de um novo produto em pó e teve por objetivo avaliar o comportamento higroscópico de sapoti em pó obtido pelo processo de liofilização através de isotermas de adsorção. As isotermas de adsorção foram construídas através do ajuste de dados experimentais aos modelos matemáticos de BET, GAB, Oswin e Henderson. Os resultados mostram que a aplicação dos modelos matemáticos de GAB e Oswin foram aqueles que melhor se ajustaram para o pó de sapoti liofilizado com erro de 18,01% e 18,10% respectivamente, enquanto o modelo de BET apresentou um elevado para este produto.

Palavras-chaves: sapoti, liofilização, isotermas.

INTRODUÇÃO

Para cada mercado, interno ou externo, de frutas *in natura* ou processadas, são estabelecidas exigências específicas no que se referem à qualidade pós-colheita do fruto. No entanto, esta atividade apresenta obstáculos para conservação dos alimentos frescos devido à quantidade de água livre neles presentes, fato que, pode ser resolvido mediante a utilização de técnicas de conservação, como é o caso da desidratação (OLIVEIRA et al., 2006).

O sapoti (*Achras sapota* L.) é um fruto suculento e bastante doce, seu aroma pode ser identificado com facilidade. Ele é um fruto muito perecível e, por ser climatério, seu amadurecimento sob condições naturais é rápido, o que dificulta sua conservação e comercialização. Sabendo-se que o sapoti é na maior parte consumido na forma *in natura*, existe também a necessidade de estabelecerem-se técnicas de conservação pós-colheita do fruto para que sua vida útil seja aumentada, sem que seja comprometida sua qualidade.

Nesse sentido, a desidratação por liofilização demonstra ser uma boa técnica para aproveitar o excedente da produção, disponibilizando para o mercado consumidor produtos estáveis e seguros. A

desidratação dos alimentos causa, em geral, poucas alterações, sendo algumas destas desejáveis, como a perda de água, por técnicas adequadas com a conseqüente concentração dos nutrientes por unidade de peso.

Para as frutas desidratadas na forma de pó, é importante estudar as isotermas de equilíbrio higroscópico do produto que tem por finalidade estabelecer se o mesmo sob determinadas condições de temperatura e umidade relativa do ar tende a sorver ou dessorver água. Diante do conhecimento do valor da atividade de água (a_w) de um produto podem ser previstas reações químicas e enzimáticas, e desenvolvimento de microrganismos. A partir do conhecimento da a_w pode-se, também, propor sistemas adequados de embalagem para um determinado produto. Diante do citado, este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento higroscópico do pó alimentício de sapoti obtido pelo processo de liofilização através do estabelecimento de isotermas de adsorção.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 Sapoti

O sapoti (*Achras sapota* L.) é um fruto succulento e bastante doce, seu perfume pode ser identificado a metros de distância; e seu exotismo vem de sua origem Antilhana, as ilhas paradisíacas da América Central, e do México. Mesmo freqüentando os quintais e campos brasileiros desde os tempos do Brasil Colônia, seu consumo ainda não era muito difundido em algumas regiões do Brasil, como o Sul e o Centro-Oeste. Quadro que obteve mudanças e ainda está mudando, com a crescente atenção que vem recebendo de produtores e consumidores do Brasil e diversos países da Ásia e das Américas (COSTA et al., 2000).

No Brasil, não existem variedades bem definidas de sapoti, sendo os tipos diferenciados entre si pela conformação da copa da planta e dos frutos, em ovalados, arredondados, oblongos, entre outros; mas, de forma geral, todos apresentam o mesmo sabor (ALVES et al., 2000). Em linguagem popular, no Nordeste do Brasil, os frutos de forma oval são chamados de sapoti e os arredondados, de "sapota", a casca é parda e a polpa, muito succulenta. As sementes, trituradas, em decocção, são diuréticas, adequadas no tratamento da litíase vesical. O sapoti contém as vitaminas A, B1, B2, B5, e C. Ainda contém calorias, hidratos de carbono, cálcio, fósforo e ferro, o valor calórico do sapoti é de 96 calorias em cada 100gr da fruta (COSTA et al., 2000).

No Ceará, quase toda a produção de sapoti concentra-se na região metropolitana de Fortaleza e é proveniente quase sempre de plantios domésticos antigos. Atualmente, essa situação está sendo revertida com o incentivo à pesquisa, através da Embrapa Agroindústria Tropical. Novos pomares estão sendo implantados gradativamente, utilizando-se mudas enxertadas de boa qualidade (BANDEIRA et al., 2003).

1.2 Liofilização

A liofilização faz com que a água contida no produto, passe do estado sólido (produto congelado) para o estado gasoso sem passar pelo estado líquido, ocorrendo desta forma, o processo de sublimação. (IBARZ E BARBOSA-CÁNOVAS, 1999). Esta técnica consiste em, inicialmente, congelar o produto muito, rapidamente, para fazer com que as suas características de sabor, aroma e constituintes químicos, sejam preservados. Na etapa subsequente o material congelado é submetido a um vácuo parcial, ocasionando a secagem do produto para aproximadamente 2% base úmida. O material sólido e desidratado, geralmente, é submetido a uma moagem ate atingir tamanhos de partículas desejáveis à industrialização. Este produto em pó pode ser utilizado para fazer o suco e também pode ser utilizado na indústria alimentícia para fazer doces, pães e biscoitos, entre outros produtos (CAVALCANTI MATA et al., 2003).

1.3 Isotermas de adsorção e dessorção

As isotermas são representações gráficas da umidade relativa de equilíbrio, ou da pressão parcial de vapor de um produto em função de seu teor de umidade a uma determinada temperatura. Elas podem ser de adsorção ou de dessorção.

A isoterma de adsorção é obtida colocando-se um material completamente seco em contato com várias atmosferas de umidades relativas crescentes e medindo-se o ganho de massa após atingido o equilíbrio; já a isoterma de dessorção é obtida colocando-se um material inicialmente úmido sob umidades relativas decrescentes e, nesse caso, medindo-se a perda de massa após equilíbrio (LABUZA, 1968).

Os pontos para o levantamento da isoterma de um alimento devem ser obtidos experimentalmente e então graficados. A partir disto, a curva obtida pode ser modelada com uma equação (MOURA e GERMER, 1997). Alguns modelos empíricos e teóricos têm sido propostos para o ajuste das curvas de umidade de equilíbrio de vários produtos, em função da atividade de água e também da temperatura. Dentre os mais comuns podem ser citados os modelos de BET (LABUZA, 1968), GAB (SCHÄR e RUEGG, 1985) e Oswin (OSWIN, 1946), pela relativa precisão e generalidade de uso.

METODOLOGIA

A aquisição dos frutos foi feita em três lotes diferentes. Cada lote foi identificado pelos códigos R1, R2 e R3. Os frutos destinados para a liofilização foram submetidos a cortes finos e congelados por camadas em freezer vertical à -18 °C em depósitos apropriados. Em seguida, procedeu-se a desidratação dos cortes congelados a -18°C em um liofilizador de bancada no Laboratório de Biotecnologia - DETAL/UFC por um período de 24h. Após esse processo, a amostra liofilizada foi triturada com o auxílio de um liquidificador por aproximadamente um minuto. O produto em pó obtido foi armazenado em recipientes de vidro, devidamente identificados e este, envolvido em papel alumínio e em filme PVC, diminuindo, desta forma, a entrada de luz e ganho de umidade do produto.

Para as determinações das isotermas de adsorção as amostras foram pesadas, em triplicata, com massas de aproximadamente 0,50g de cada e colocadas em cadinhos de alumínio, previamente tarados. Os cadinhos posteriormente foram colocados sobre suporte contido dentro das células isoladas, as quais continham as soluções salinas saturadas de: (CH₃COOK ; a_w = 0,21); (K₂CO₃ ; a_w = 0,48); (NaBr ; a_w = 0,57) (KCl ; a_w = 0,84) (BaCl₂ ; a_w = 0,90) acordo com GREESPAN (1977). A temperatura utilizada para a construção das isotermas foi de 23,0 °C.

Foram feitas pesagens dos cadinhos, contendo as amostras, a cada 24 horas até atingirem a umidade de equilíbrio, ou seja, até que não houvesse mais variação de massa, detectada através de pesagem numa balança analítica modelo B- TEC- 210 A da marca Tecnal. Durante este período as amostras foram submetidas à inspeção visual, para detectar quaisquer alterações perceptíveis. Posteriormente os cadinhos foram então levados à estufa a 105° C para determinação do teor de umidade final de equilíbrio das amostras.

A umidade de equilíbrio (X_{eq}) foi calculada pela diferença entre a massa que a amostra apresentou no equilíbrio e sua massa seca inicial:

$$X_{eq} = \frac{m_o - m_s}{m_s} \quad [1]$$

Onde: X_{eq} = umidade de equilíbrio (g/g m.s); m_o = massa da amostra no equilíbrio (g); m_s = massa da amostra seca (g).

Para o ajuste matemático dos dados experimentais das isotermas de adsorção foram utilizados os modelos matemáticos de: BRUNAUER, EMMET E TELLER (BET); GUGGENHEIM-ANDERSON - DE BOER (GAB); HENDERSON; OSWIN, representados, respectivamente, pelas Equações 2, 3, 4 e 5:

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

$$X_{eq} = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)} \quad [3]$$

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

$$X_{eq} = a \cdot \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^b \quad [5]$$

Onde: a_w = atividade de água; X_m = conteúdo de umidade na monocamada molecular (g/g de matéria seca); X_{eq} = conteúdo de umidade de equilíbrio expresso em (g/g de matéria seca); C = constante de BET relacionada ao calor de sorção da camada molecular; a , b , e K = parâmetros de ajuste.

Os valores do erro (E) apresentados foram calculados de acordo com a Equação 6 (KUROZAWA et al., 2005):

$$E = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|(M_i - M_{pi})|}{M_i} \quad [6]$$

Onde: E = erro médio relativo; M_i = valores obtidos experimentalmente; M_{pi} = valores preditos pelo modelo; n = número de dados experimentais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 Teores de água de equilíbrio e isothermas de adsorção de frutos de Sapoti liofilizado

O teor de água de equilíbrio e as isothermas de adsorção do pó de sapoti liofilizado encontram-se na Tabela 1. A construção das isothermas de adsorção dos pós de sapoti liofilizado encerrou-se em um período de 7 dias. Em isothermas de adsorção de pós de diferentes espécies de manga, o tempo para realização foi bem mais extenso de 20 dias respectivamente (BEZERRA (2009)).

Observa-se de modo geral que houve um aumento do teor de água de equilíbrio para o pó de sapoti liofilizado em função do aumento da atividade de água Tabela 2. Sendo que este aumento é mais evidente para as atividades de água superiores a 0,57. As isothermas de adsorção obtidas para o pó de sapoti liofilizado estão apresentadas na Figura 1.

Tabela 1. Resultados de teor de água de equilíbrio do pó de sapoti liofilizado.

Soluções salinas saturadas	Atividade de água	Teor de água de equilíbrio (g/gm.s.)
CH ₃ COOK	0,21	0,0004
K ₂ CO ₃	0,48	0,0006
NaBr	0,57	0,0005
KCl	0,84	0,0005
BaCl ₂	0,90	0,0070

As isotermas de adsorção de sapoti liofilizado são mostradas na Figura 1. Elas foram obtidas traçando os teores de água de equilíbrio do pó alimentício de sapoti liofilizado em função da atividade de água. Os valores experimentais obtidos mostram que o comportamento das isotermas foi do tipo exponencial. Nas isotermas de adsorção do pó de sapoti liofilizado verificou-se que as amostras tiveram alterações microbiológicas a partir da atividade de água de 0,84 e do quarto dia de realização da construção das isotermas como crescimento acentuado de micélios de fungos. Nenhuma mudança de aroma ou cor foi observada nas amostras durante a realização das isotermas.

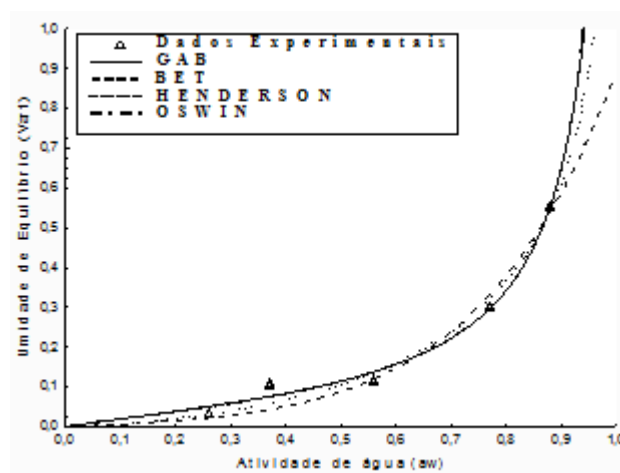


Figura 1 - Isotermas de adsorção de pó de sapoti liofilizado para os modelos GAB, BET, Henderson e Oswin à 23°C

Dentro da primeira parte das isotermas de adsorção onde a a_w varia de 0,1 a 0,4 podemos observar um pequeno aumento do teor de água com um grande aumento da a_w . Apesar do pó de sapoti liofilizado conter um elevado teor de açúcares não-redutores de 15,90% mostra-se que nesta faixa de a_w o sapoti liofilizado foi pouco higroscópico. É importante também lembrar que a adsorção da água nos alimentos desidratados é causada, principalmente, pela própria natureza química dos componentes orgânicos do produto, tais como açúcares (principalmente nos frutos), a existência de forças inter-moleculares do tipo Van der Waals, da capacidade de grupos hidroxílicos para formar ligações com moléculas de água e do tipo de processo usado na desidratação (PEREIRA, 2006).

Na segunda parte das isotermas de adsorção onde a a_w varia de 0,4 a 0,7 observa-se um aumento relativamente importante do teor de água em função do aumento da a_w . Esta evolução é característica de produtos polares de alta energia de ligação que pode estar localizado dentro das partículas dos pós de sapoti liofilizado. Podemos também observar que a curva do modelo de BET é ligeiramente mais acentuada quando comparado com os demais modelos aplicados. Porém esta observação só poderá ser confirmada com um número bem maior de repetições que o utilizado neste estudo.

Na última parte das isotermas de adsorção onde a a_w varia de 0,8 a 0,9 observa-se um forte aumento do teor de água. Possivelmente este aumento é devido à presença de compostos solúveis e da porosidade presentes no pó de sapoti liofilizado. É importante lembrar que a alta higroscopicidade do pó de sapoti liofilizado está provavelmente associada também a sua composição química com altos teores de açúcares totais de 51,99 g/100g.

2.2 Modelos matemáticos aplicados nas isotermas de adsorção do pó de sapoti liofilizado.

A Tabela 2 apresenta os valores dos parâmetros para os modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais, além dos valores dos coeficientes de correlação e erro médio. De acordo com os valores de R^2 observa-se que todas as equações se ajustaram bem às isotermas de adsorção do pó de sapoti liofilizado, porém para a avaliação do melhor ajuste, levou-se em consideração o menor valor do erro médio relativo (E).

Portanto, como podemos visualizar, o modelo de GAB e Oswin foram aqueles que melhor se ajustaram para o pó de sapoti liofilizado com erro de 18,01% e 18,10% respectivamente. O modelo de BET apresentou erro bastante alto para o pó de sapoti liofilizado. MOURA, et al. (2004) também encontrou o modelo GAB como satisfatório em seus estudos com modelagem matemática para isotermas de polpa de caju.

Tabela 2 – Parâmetros de ajuste das isotermas de adsorção aos modelos do pó de sapoti liofilizado, coeficiente de correlação (R²) e erro médio (E) na temperatura de 23°C.

Modelos	Parâmetros				
	(X_m)	(C)	K	R ²	E (%)
GAB	0,08345	2,522	0,9758	0,990	18,01
	(X_m)	(C)	n		
BET	36,22	0,001335	5,625	0,970	41,75
	a	b			
Henderson	0,6903	3,228		0,982	21,89
	a	b			
Oswin	0,1146	0,7908		0,990	18,10

No que se refere ao conteúdo de umidade na monocamada molecular (X_m) para o pó de sapoti liofilizado encontrado pelos modelos aplicados observa-se que o modelo de BET foi o que apresentou maior valor de 36,22. Os valores de (X_m) para os modelos de GAB, Henderson e Oswin foram inferiores ao de BET com valores respectivamente de 0,08345; 0,6903; 0,1146. Isto mostra que o pó de sapoti liofilizado apresenta praticamente à mesma higroscopicidade quando o valor (X_m) é calculado através dos modelos de GAB, Henderson e Oswin com exceção do modelo de BET. Anselmo et al. (2006) utilizando o modelo de Handerson modificado por Matam encontram valores de constantes de sorção para o cajá em pó de 8,3060; 20,8410; 0,5995; 24,4120; 13,0160 nas temperaturas de 10; 20; 30; 40; e 50°C respectivamente.

CONCLUSÃO

Os pós de sapotis desidratados por liofilização podem ser uma alternativa para a indústria alimentícia na produção de bolos, doces, pães e biscoitos, entre outros, além de constituir mais uma opção de um novo produto para o consumidor.

O pó de sapoti liofilizado apresentou uma alta higroscopicidade, o que está provavelmente associada também a sua composição química com altos teores de açúcares totais de 51,99 g/100g.

O modelo de GAB e Oswin foram aqueles que melhor se ajustaram para o pó de sapoti liofilizado com erro de 18,01% e 18,10% respectivamente, enquanto modelo de BET apresentou erro elevado para o pó de sapoti liofilizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, R. E.; FILGUIERAS, H. A. C.; MOURA, C.F.H. Org. **Caracterização de frutas nativas da América Latina**. Jaboticabal: UNESP/SBF, 2000.

ANSELMO, G. C. S.; MATA, M. E. R. M. C.; ARRUDA, P. C.; SOUSA, M. C. Determinação da higroscopicidade do cajá em pó por meio da secagem por atomização. **Revista de Biologia e Ciência da Terra**, Campina Grande, PB. v. 6, n. 2, p.58-65, 2006.

BANDEIRA, C.T.; MESQUITA, A.L.M.; AQUINO, A.R.L. de; CAVALCANTI JUNIOR, A.T.; SANTOS, F.J. de S.; OLIVEIRA, F.N.S.; SOUZA NETO, A.J. de; BARROS, L. de M.; BRAGA SOBRINHO, R.; LIMA, R.N. de; OLIVEIRA, V.H. de. **O cultivo do sapotizeiro**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2003. 20p. (Embrapa Agroindústria Tropical. Circular técnica, 13).

BEZERRA, S.T. **Comportamento higroscópico de pós de diferentes variedades de manga (*Mangifera indica* L.)** 2009. 100f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

CAVALCANTI MATA, M.E.R.M; DUARTE, M.E.M. FIGUEIREDO, R.M.F. **Obtenção de frutos em pó** Universidade Federal de Campina Grande, 2003. Projeto CNPq. 15p.

COSTA, M.L. da; MENEZES, J.B.; PRAÇA, E.F.; OLIVEIRA, O.F. de. Algumas características do fruto do sapotizeiro Itapirema-31 durante o desenvolvimento e o armazenamento. **Caatinga**, v.13, p.15-18, 2000.

GREESPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research of the National of Standards A. Physics and Chemistry**. v. 81, n.1, p. 89-96, 1977.

IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. **Operaciones unitárias de la ingeniería de alimentos**. Lancaster: Technomic Publishing. 1999. 882p.).

KUROZAWA, L.E., EL-AOUAR, A.A., MUR, F.E.X. Obtenção de isothermas de cogumelo in natura e desidratado osmoticamente. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, SP v. 25, n. 4, 2005.

LABUZA, T. P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**, 22 (3): 15-24, 1968.

MOURA, R. S. F., GOUVEIA, J. P. G., ALMEIDA, F. A. C., SOUSA, A. G., SILVA, M. M., OLIVEIRA, A. M.V. Modelagem matemática para isothermas em polpa de caju. **Revista de Biologia e Ciências Da Terra**, Paraíba, v. 4- n. 2,2004.

MOURA, S. C. S. R.; GERMER, S. P. M. Predição de atividade de água em alimentos e modelação matemática de isothermas de sorção. In: JARDIM, D. C. P.; GERMER, S. P. M. Atividade de água em alimentos. **Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos**, 1997. Cap. 12.

OSWIN, C. R. The kinetics of package life, III, the isotherms. **Journal Chem. Ind.**, London, v. 65, p. 419. 1946.

OLIVEIRA, F.M.N., FIGUEIREDO, R. M. F., QUEIROZ, A. J M. Análise comparativa de polpas de Pitanga Integral, Formulada e em pó. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 8, n.1, p. 25-33, 2006.

PEREIRA, I.E, QUEIROZ,A.J.M.Q, FIGUEIRÊDO,R.M.F Características Físico-Químicas Do Tomate Em Pó Durante O Armazenamento. **Revista de Biologia e Ciências da Terra** volume 6- número 1- 1º semestre 2006.

SCHÄR, W.; RUÈGG, M. The Evaluation of GAB Constants from WaterSorption Data. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 18, p. 225-229, 1985.