

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO DO CLORETO DE SÓDIO (NaCl) NAS ISOTERMAS DE SORÇÃO DA CARNE DE TAMBAQUI (*Colossoma Macroparum*)¹

Lucídio MOLINA-FILHO², Maria Angélica M. PEDRO², Javier TELIS-ROMERO²,
Silvia H. Romeiro BARBOZA²

RESUMO

As isotermas de sorção da carne de tambaqui desidratada osmoticamente foram determinadas a três temperaturas (5, 17 e 29°C) e com duas concentrações de solução osmótica (10 e 30% de NaCl), pelo método gravimétrico. Quatro modelos de sorção foram testados para verificar o melhor ajuste: GAB, Oswin, BET e PELEG. Os dados experimentais se ajustaram satisfatoriamente aos modelos. O modelo escolhido para este trabalho foi o de PELEG. Para o ajuste nas curvas de sorção, foi feita a análise de regressão não-linear, usada o programa estatístico ORIGIN 4.0 para estimar as constantes dos modelos. A avaliação do melhor ajuste foi feita pela análise do coeficiente de determinação do ajuste (r^2) e teste de Qui-quadrado (χ^2). Foram analisadas as influências da variação da temperatura e concentração de NaCl na atividade de água da carne do tambaqui. À medida que decresce a temperatura há um decréscimo na atividade de água. Um aumento na concentração do NaCl diminui a atividade de água. A propriedade termodinâmica estudada foi o calor isostérico de sorção. A medida que aumenta a concentração da solução osmótica aumenta o valor do calor isostérico de sorção.

Palavras-chave: desidratação osmótica, atividade de água, calor isostérico de sorção.

SUMMARY

INFLUENCE OF TEMPERATURE AND CONCENTRATION OF THE CHLORIDE SODIUM(NaCl) ON SORPTION ISOTHERMS OF TAMBAQUI MEAT (*Colossoma macroparum*). Sorption isotherms were determined for tambaqui fish osmotic treated at three different temperatures (5, 17 e 29°C) and for two concentration (10 e 30% of NaCl), using a standard gravimetric method. Four mathematics models were tested to verify the best fit of the experimental data: GAB, Oswin, BET e PELEG. The experimental data fitted goodness to all models. The chosen model was PELEG. The adjustment on sorption isotherms curves was done by a non-linear regression, using statistical program ORIGIN 4.0 to estimate the constants of the models sorption isotherms. The evaluation of goodness fit was shown through the analysis of the coefficient of determination (r^2) and Qui-square (χ^2). The influences of the temperature of the meat of the tambaqui had been analysed. The decreasing of temperature decrease water activity. The increasing of NaCl concentration decrease the water activity. The thermodynamic property studied was the isosteric heat of sorption that suffers direct influence of the osmotic treatment.

Keywords: Osmotic dehydration, water activity, isosteric heat.

1- INTRODUÇÃO

O tambaqui (*Colossoma macroparum*) é um tipo de peixe amazônico conhecido, se alimenta principalmente de frutas e sementes. O tambaqui adulto realiza migrações sazonais, mas quando pequeno (menor que 4 kg) é relativamente sedentário e vive em lagos e em planícies inundadas [9].

A água é o componente mais importante dos produtos alimentícios, pois exerce uma forte influência sobre as variáveis de um processo e características do produto e atributos de estabilidade. A deterioração dos alimentos está associada ao teor de água disponível para que as alterações físico-químicas, bioquímicas e microbiológicas ocorram. O processamento de alimentos tem a função de evitar as deteriorações que afetariam a aceitação do alimento pelo consumidor.

A atividade de água (a_w) reflete o teor de água livre. Seu estudo é feito através das isotermas de sorção. As isotermas são curvas de sorção de água que representam a relação de equilíbrio entre o conteúdo de umidade no alimento e a atividade de água a uma dada temperatura e pressão. Informações sobre as isotermas de sorção são importantes no planejamento de processos de secagem e na segurança microbiológica [16]. As características de sorção da carne podem ser afetadas por diferentes fatores: temperatura e a presença de solutos dissolvidos, por exemplo, a adição de NaCl. A incorporação desse sal, no tratamento osmótico, contribui para o abaixamento da atividade de água.

Vários modelos matemáticos têm sido usados para descrever às isotermas de sorção para materiais alimentícios como as carnes [6, 3, 9, 17], embora somente alguns estudos tenham investigado como o NaCl afeta o processo de sorção [2].

O objetivo deste trabalho foi o de obter as isotermas de sorção para o peixe tambaqui e analisar a influência de três temperaturas (5, 17 e 29°C) e duas concentrações da solução osmótica (10 e 30% NaCl) sobre os comportamento das curvas de sorção.

¹Recebido para publicação em 3/11/2005 Aceito para publicação em 28/4/2006 (001628)

²Departamento Engenharia e de Tecnologia Alimentos da Universidade Estadual Paulista

Rua Cristóvão Colombo, 2.265, Jardim Nazareth
CEP 15054-000 – São José do Rio Preto (SP)

*A quem a correspondência deve ser enviada

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Preparação das amostras

O pescado da espécie tambaqui (*Colossoma macroparum*) foi obtido através de doações feitas pela Escola Técnica Padre José Nunes Dias / Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza / Monte Aprazível (SP), setor de piscicultura.

Os peixes foram retirados dos tanques com vida e abatidos. A seguir foram colocados em sacos plásticos, acomodados em uma caixa de isopor contendo gelo. Antes do experimento os peixes foram lavados com água destilada, retiradas as escamas, eviscerados e cortados em filé. Em seguida foram congelados a temperatura de -18°C por um período de três semanas. Para os experimentos os filés do peixe tambaqui foram descongelados em geladeira e cortados em formato retangular (2x3 cm²) de espessura 0,05 a 0,1 cm, cujo peso variou de 1,5 a 2,5 g, constituindo, assim, as amostras a serem trabalhadas.

2.2 - Desidratação osmótica

Como agente osmótico foi utilizado o cloreto de sódio em soluções preparadas com água destilada nas concentrações de 10 e 30%. O cloreto de sódio utilizado foi o comercial do tipo grosso, que tem em sua composição 19% de iodo e 16% de sódio.

Previamente ao tratamento osmótico, as amostras de filé de tambaqui foram pesadas. A seguir foram imersas em um recipiente contendo 40 L da solução salina agitada por um agitador mecânico dentro da cuba de tratamento osmótico. Utilizou-se 3 kg de amostra, que foram submetidas ao tratamento durante 18 h. As amostras foram mantidas em temperatura ambiente (25°C) durante todo o processo. Após o tratamento as amostras foram secas com papel toalha com o objetivo de retirar o excesso da solução osmótica das amostras.

2.3 - Isotermas de sorção

As isotermas de sorção foram obtidas em três temperaturas (5, 17 e 29°C), para o peixe tratado osmoticamente com duas soluções de NaCl (10 e 30%). A construção das isotermas foi baseada no método estático gravimétrico [7]. As umidades relativas foram obtidas com o uso de dez soluções salinas saturadas correspondendo à faixa de atividade de água de 0,02 a 0,90. Os sais usados foram: NaOH, LiCl, KC₂H₃O₂, MgCl₂, K₂CO₃, MgNO₃, NaNO₂, NaCl, KCl e BaCl₂.

As soluções foram distribuídas em potes individuais, com capacidade para apenas uma amostra, sendo utilizado três potes para cada solução (amostras em triplicata). Em cada pote foi colocada aproximadamente 40 mL de solução salina saturada e um tripé de acrílico devidamente limpo e sobre ele o recipiente plástico com as amostras, sendo fechado com sua tampa hermética. O pote de plástico e o

tripé foram limpos com algodão embebido em formol (comercial a 40%), a fim de evitar contaminações da amostra. Os potes foram acondicionados em estufa com circulação de ar e temperaturas de 5, 17 e 29°C, sendo realizadas pesagens periódicas em balança analítica, até as amostras atingirem peso constante, ou seja, entrarem em equilíbrio com o ambiente.

O tempo para alcançar o equilíbrio variou de 3 a 4 semanas baseado na mudança do peso, expresso em base seca, que não excedeu 0,1% (0,0010 g/g sólidos secos). Quando as amostras atingiram o peso constante, foi feita uma análise de umidade. Assim, eram obtidos os valores de umidade de equilíbrio, que eram correlacionadas com a umidade relativa ou atividade de água do ambiente.

O conteúdo de umidade foi determinado em triplicata em temperatura de 105°C até o peso constante [5].

2.4 - Modelos matemáticos

Na literatura, foram obtidos os seguintes modelos (Tabela 1) para ajustar os dados de sorção da carne de Tambaqui pré-desidratada osmoticamente.

TABELA 1 – Modelos de isotermas de sorção

Modelos	Equações
BET linearizado [2]	$X = X_m \cdot C \cdot a_w / [(1 - a_w) + (C - 1) \cdot (1 - a_w) \cdot a_w]$ (1)
GAB [5]	$X / X_m = (C_g \cdot k_g \cdot a_w) / [(1 - k_g \cdot a_w) (1 - k_g \cdot a_w + C_g \cdot k_g \cdot a_w)]$ (2)
Oswin [14]	$X = M \cdot (a_w / 1 - a_w)^N$ (3)
PELEG [15]	$X = k_1 \cdot a_w^{n_1} + k_2 \cdot a_w^{n_2} (n_1 < 1 \text{ e } n_2 > 1)$ (4)

Onde: C, C_g, k_g, M, N, k₁, k₂, n₁ e n₂ são as constantes; a_w é a atividade de água (umidade relativa de soluções salina); X é o conteúdo de umidade em base seca (Kg água/Kg matéria seca) e X_m é o conteúdo de umidade da monocamada em base seca (Kg água/Kg matéria seca)

A análise de regressão não-linear do programa estatístico ORIGIN v. 4.0 [13] foi usado para estimar as constantes dos modelos de isotermas de sorção para a carne de tambaqui. A avaliação do melhor ajuste foi feita pelos valores do coeficiente de determinação do ajuste (r²) e teste de Qui-quadrado (x²) (Equação 5):

$$\text{Teste Qui-quadrado: } x^2 = \sum \frac{m_i^2}{m_e} - N \quad (5)$$

Onde:

- x² – qui-quadrado;
- m_i – umidade experimental;
- m_e – umidade estimada;
- N – número de experimentos

No teste do Qui-quadrado (x²), quanto maior for o seu valor maior será a discrepância entre os valores observados e o esperado. E para o coeficiente de determinação do ajuste (r²), quanto mais próximo de 1, melhor será o ajuste.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Isotermas de sorção

Os dados das isotermas da carne tratada com soluções concentradas de 10 e 30% NaCl em diferentes temperaturas (5, 17 e 29°C) estão mostradas na *Tabela 2*. Foi observado que o teor de água de equilíbrio diminui, para as duas concentrações em estudo, a medida que aumenta a temperatura em diferentes níveis de atividade de água. A energia cinética, associada às moléculas de água no alimento, aumenta com a elevação da temperatura. Isto resulta numa diminuição das forças de atração e, conseqüentemente, ocorre liberação de moléculas de água.

As *Figuras 1 e 2*, mostram respectivamente, curvas de sorção da carne do Tambaqui tratada com 10% NaCl e 30% de NaCl a diferentes temperaturas. Ambas as curvas são típicas para alimentos que possuem componentes solúveis [16]. De acordo com a classificação de BRUNAUER *et al.* [1, existem cinco tipos gerais de curvas isotermas de sorção, sendo a curvas de sorção obtidas neste trabalho a do tipo III.

Através das *Figuras 1 e 2*, foi observado que há um aumento no teor de umidade com um decréscimo na temperatura. Nas temperaturas de 5 e 17 °C, para valores de atividade de água acima de 0,75, ocorre um cruzamento com a inversão do efeito da temperatura. LABUZA [8] afirma que o cruzamento das isotermas pode ocorrer devido ao crescimento de microorganismos e ou dissolução de açúcar. No presente estudo não foi observado o crescimento microbiano e, portanto, isto se deve à dissolução do sal. Assim que a temperatura sobe há um aumento na dissolução do sal. Então, mais água é absorvida pelo o alimento [10]. Comportamento semelhante foi observado em carne curada por COMAPOSADA *et al.* [2] e por DELGADO & SUN [3].

A presença de soluções adicionadas para melhorar as propriedades reológicas, ou textura do produto (ex: salga úmida), podem também influenciar na posição do cruzamento [4]. Resultados semelhantes foram obtidos por LOPES FILHO *et al.* [10] no estudo de isotermas de sorção da carne de jacaré e por SARAVACOS *et al.* [18] para isotermas de adsorção de uva passa.

As *Figuras 3, 4 e 5* mostram que a uma dada temperatura, um aumento na concentração do NaCl na solução diminuiu a atividade de água. Observa-se ainda que a dependência da concentração do sal é mais acentuada para temperaturas menores.

Os modelos de sorção (*Tabela 1*) foram testados para descrever as isotermas de sorção para carne de tambaqui desidratada osmoticamente. A *Tabela 2* mostra os resultados do ajuste dos dados experimentais aos modelos. O modelo de PELEG foi escolhido por apresentar o maior valor de r^2 e menor x^2 , conforme a teoria.

TABELA 2 – Valores de conteúdo de umidade de equilíbrio (g água/g matéria seca) dadas para a carne de tambaqui com NaCl (10 e 30%) nas temperaturas e umidade relativas apresentadas

Temperatura	Atividade de água (Aw)	Umidade (X) da Carne de peixe com 10% NaCl	Umidade (X) da Carne de peixe com 30% NaCl
5°C	0,070	0,020	0,027
	0,113	0,030	0,036
	0,246	0,108	0,113
	0,331	0,135	0,135
	0,446	0,223	0,268
	0,547	0,284	0,355
	0,655	0,577	0,673
	0,754	0,762	0,898
	0,853	1,029	1,313
	0,907	2,520	2,813
17°C	0,069	0,004	0,005
	0,112	0,007	0,007
	0,223	0,022	0,027
	0,324	0,035	0,031
	0,439	0,068	0,073
	0,526	0,097	0,099
	0,635	0,229	0,330
	0,756	0,646	0,666
	0,835	1,449	1,487
	0,900	2,652	2,410
29°C	0,066	0,002	0,003
	0,111	0,003	0,005
	0,206	0,011	0,012
	0,319	0,018	0,020
	0,432	0,036	0,042
	0,506	0,047	0,059
	0,615	0,124	0,141
	0,753	0,324	0,392
	0,820	0,586	0,783
	0,893	1,758	1,838

TABELA 3 – Valores resultantes do ajuste dos dados experimentais aos modelos para a carne tratada osmoticamente com uma solução de 10% de NaCl

	5°C		17°C		29°C	
	r^2	x^2	r^2	x^2	r^2	x^2
GAB	0,9914	0,0064	0,9931	0,0068	0,9997	0,0001
BET	0,9653	0,0228	0,9943	0,0049	0,9995	0,0002
OSWIN	0,967	0,0216	0,9928	0,0062	0,9993	0,0002
PELEG	0,998	0,0018	0,9999	0,0001	0,9999	6E-05

TABELA 4 – Valores resultantes do ajuste dos dados experimentais aos modelos para a carne tratada osmoticamente com uma solução de 30% de NaCl

	5°C		17°C		29°C	
	r^2	x^2	r^2	x^2	r^2	x^2
GAB	0,9932	0,0065	0,9907	0,0079	0,9973	0,0012
BET	0,9816	0,0155	0,9888	0,0083	0,9993	0,0003
OSWIN	0,9813	0,0157	0,9868	0,0098	0,9992	0,0003
PELEG	0,9987	0,0015	0,9979	0,0021	0,9999	0,0000

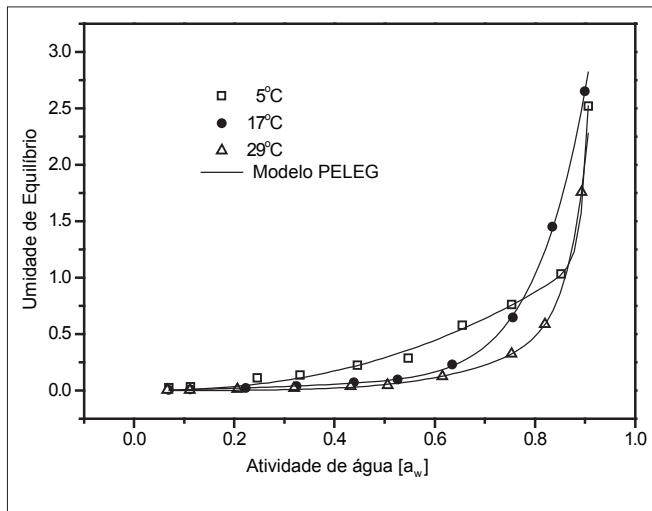


FIGURA 1 – Isotermas de desorção de carne de tambaqui tratadas em solução com 10% NaCl em diferentes temperaturas

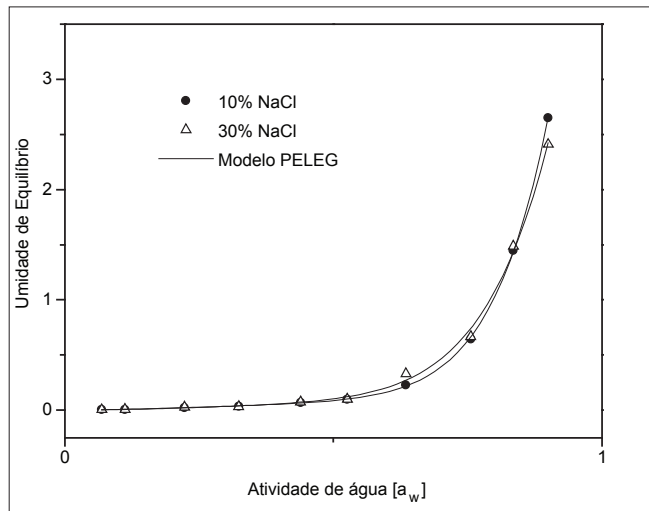


FIGURA 4 – Isotermas de desorção da carne de tambaqui à temperatura de 17°C em diferentes concentrações de solução

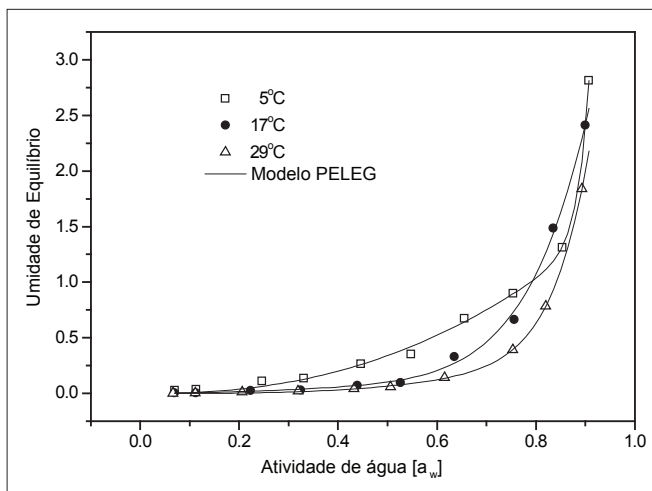


FIGURA 2 – Isotermas de desorção de carne de Tambaqui tratadas em solução com 30% NaCl em diferentes temperaturas

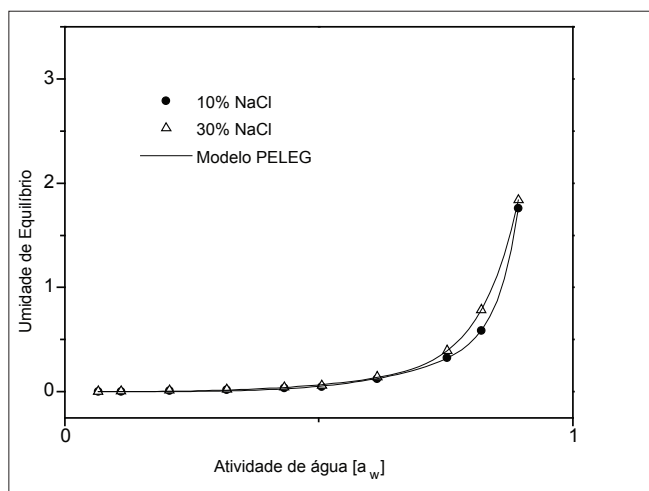


FIGURA 5 – Isotermas de desorção da carne de tambaqui à temperatura de 29°C em diferentes concentrações de solução

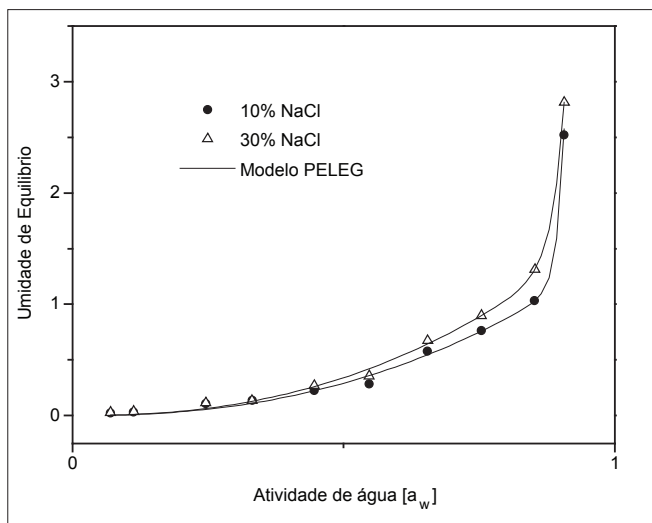


FIGURA 3 – Isotermas de desorção da carne de tambaqui à temperatura de 5°C em diferentes concentrações de solução

3.2 - Determinação do calor de sorção

O calor de sorção ou entalpia de sorção (q_{st}) é a diferença entre o calor total de sorção e o calor de vaporização da água. Pode ser determinado pela equação que é derivado da equação de Clausius – Clapeyron [16] (Equação 6).

$$\left. \frac{\partial \ln(a_w)}{\partial (1/T)} \right|_X = -\frac{Q_{st} - \lambda}{R} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (6)$$

O calor de sorção é a diferencial da quantidade molar derivada da dependência da temperatura das isotermas. Esta aproximação assume que o calor de sorção do líquido é invariável com a temperatura e a aplicação deste método requer a construção de isotermas de sorção para duas ou mais temperaturas [12].

A Tabela 3 mostra os valores do calor de sorção (q_{st}) que foram calculados utilizando a Equação 6 para os dados

de equilíbrio obtidos a diferentes conteúdos de umidade em diferentes temperaturas. Observa-se que o calor isostérico de sorção decresce com o aumento da umidade do produto. Este comportamento é explicado considerando-se que, inicialmente, a sorção ocorre no sítio disponível mais ativo, dando origem a uma alta energia de interação [11]. Porém, ao longo do processo, a disponibilidade dos sítios de sorção decresce e o valor do calor total de sorção tende ao da água pura.

A relação empírica exponencial entre o calor de sorção e a umidade foi proposta por TSAMI [19] de acordo com a Equação 7.

$$q_{st} = q_0 \exp\left(-X_{eq}/X_0\right) \quad (7)$$

Onde: q_0 é o calor de sorção; X_{eq} é a umidade de equilíbrio; X_0 é aceito como o conteúdo de umidade característico do alimento

TABELA 5 – Calor de sorção da carne de tambaqui em duas concentrações

X (base seca)	qst (kJ/mol °K) a 10% NaCl	qst (kJ/mol °K) a 30% NaCl
0,04	21,25	20,78
0,08	18,48	19,09
0,10	17,35	19,30
0,15	15,08	16,43
0,20	13,35	14,72
0,25	11,92	13,21
0,30	10,66	11,87
0,40	8,46	9,59
0,50	6,55	7,71
0,60	4,83	9,59
0,70	6,55	7,71
0,80	2,13	3,56

A Tabela 5 nos mostra que, quanto maior for a umidade na amostra menor tende a ser a quantidade de calor requerido para desprender a água contida no alimento, pois quanto maior o umidade, maior o teor de água livre, facilitando a remoção de água do alimento.

A Tabela 6 demonstra os valores das constantes de q_0 , X_0 e o coeficiente (r^2) determinado pelo ajuste da Equação 7.

TABELA 6 – Parâmetros estimados usando a Equação 7 para a carne de tambaqui

Concentrações	q_0 (kJ/kg)	X_0 (base seca)	r^2
10% NaCl	23,02	0,38	0,9960
30% NaCl	22,81	0,45	0,9990

4 - CONCLUSÃO

As isotermas de sorção da carne de tambaqui desidratado osmoticamente são do tipo III, similar a outros alimentos. Os dados experimentais se ajustaram satisfatoriamente aos modelos, sendo o modelo de PELEG escolhido para representar as isotermas de dessorção da carne de tambaqui. O teor de umidade de equilíbrio foi influenciado pela temperatura e concentração da solução osmótica. Para uma dada atividade de água, ocorre um aumento na umidade de equilíbrio quando há uma diminuição na temperatura ou um aumento na concentração de NaCl. O calor de sorção é inversamente proporcional a umidade, ou seja, quanto maior o conteúdo de umidade menor será o valor do calor de sorção.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1.723-1.732, 1940.
- COMAPOSADA, J.; GOU, P.; ARNAU, J. The effect of sodium chloride content and temperature on pork meat isotherms. **Meat Science**, v. 55, p. 291-295, 2000.
- DELGADO, A.E.; SUN, D.W. Desorption isotherms for cooked and cured beef and pork. **Journal of food Engineering**, v. 52, p. 163-170, 2002.
- GABAS, A.L. **Secagem de uva Itália em leito fixo**. MS Thesis, Unicamp, Campinas, São Paulo, Brazil, 1998.
- HART, F.L.; FISHER, H.J. **Modern food analysis**. New York, Springer, 519p., 1971.
- IGLESIAS, H.A.; CHIRIFE, J. **Handbook of food isotherms: Water sorption parameters for food and food components**. New York: Academic Press, 1982.
- JOWITT, R.; ESCHER, F.; HALLSTOM, B.; MEFFERT, H.F.T.; SPIESS, W.E.L.; VOS, G. **Physical properties of food**. Applied Science Publishers, London and New York, 1983.
- LABUZA, T.P. (1994). Moisture sorption: Practical aspect of isotherm measurement and use. St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemistry.
- LIMA, C.A.R.M.A. **Piscicultura extensiva de tambaqui na floresta de várzea**. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/prog/ppg7/revistaPPD/Desenv/desen08.htm>. Acesso em: 12 jul. 2004.
- LOPES-FILHO, J.F., ROMANELLI, P.F.; BARBOZA, S.H.R.; GABAS, A.L. & TELIS-ROMERO J. Sorption isotherms of alligator's meat (*Caiman crocodilus yacare*). **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 2, p. 201-206, 2002.
- MAZZA, G., LEMAGUER, M. Dehydration of onion: some theoretical and practical considerations. **Journal of Food Technology**, v. 15, p. 181-194, 1980.
- MCLAUGHLIN, C.P. & MAGEE, T.R.A. The determination of sorption isotherm and isotheric heats of sorption for potatoes. **Journal of Food engineering**, v. 35, p. 267-280, 1998.
- MICROCAL SOFTWARE, INC. (1994). One Roundhouse Plaza, Northampton, MA, 01060, USA.

- [14] OSWIN, C.R. The kinetics of parking life. III. The isotherm. **Journal of Chemical Industry**, v. 65, p. 419-423, 1946.
- [15] PELEG, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. **Journal of Food Processing Engineering**, Connecticut-USA: Food & Nutrition Press Inc., v. 16, n. 1, p. 21-37, 1993.
- [16] RIZVI, S.S.H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: M.A. RAO, & S.S.H. RIZVI (eds.), **Engineering properties of foods** (p. 223-309). New York: Marcel Dekker, 1995.
- [17] SANDOVAL, A.J. & BARREIRO, J.A. Water sorption isotherms of non-fermented cocoa beans (*Theobroma cacao*). **Journal of Food Engineering**, v. 52, p. 119-123, 2002.
- [18] SARAVACOS, G.D.; RAOUZEOS, G.S. **Diffusivity of moisture in air drying of raisins. In: Drying**, 86th ed. Araum S. Mujumdar, Hemisphere Publishing Corporation, v. 2, p. 486- 491, 1986.
- [19] TSAMI, E; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G.D. Heat of sorption of water in dried fruits. **International Journal of Food and Science Technology**, v. 25, p. 350-359, 1990.