

1355 – PQ2 - 114

ISOTERMAS DE SORÇÃO DE PROTEÍNA TEXTURIZADA DE SOJA.

E. A. Marcinkowski¹; L. D. F. Marczak¹; C. P. Z. Noreña²

- 1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Campus Centro, R. Eng. Luis Englert, s/n. - CEP: 90040-040 - Porto Alegre – RS – Brasil
Telefone: (51) 3316-3304 – Fax: (51) 3316-3277 – Email: {emanuele, ligia}@enq.ufrgs.br
- 2- Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Campus Vale, Av. Bento Gonçalves, 9500, Prédio 43212. - CEP: 91540-040 - Porto Alegre – RS – Brasil
Telefone: (51) 3316-6673 – Fax: (51) 3316-7048 – Email: czapatan@ufrgs.br

RESUMO – Este trabalho objetiva determinar isotermas de sorção estática e dinâmica para dois tipos comerciais de PTS e avaliar o calor de sorção dos produtos. As isotermas de sorção estáticas foram determinadas nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40°C. Cinco modelos de isotermas de sorção citados na literatura foram avaliados. O modelo de Peleg foi o que melhor ajustou os dados experimentais para PTS I e PTS II, pois apresentou os melhores valores de R^2 e EMR. As isotermas de sorção dinâmicas foram avaliadas a 20 e 30°C e 43, 70 e 98% de UR. De modo geral, quanto maior a UR e menor a temperatura, maior a umidade de ambos os produtos. O calor de sorção diminuiu com o aumento da umidade do produto.

PALAVRAS-CHAVE: proteína texturizada de soja; isoterma de sorção; propriedades termodinâmicas.

ABSTRACT – The aim of this study is to determine static and dynamic sorption isotherms of two different commercial textured soy proteins (TSP) and then evaluate their net isosteric heat of sorption. The static equilibrium moisture contents (EMC) were determined at 10, 20, 30 and 40°C. Five well-known isotherm sorption's models were applied to identify the one which fits experimental data better. Peleg's model was considered the best for fitting PTS I and PTS II data, since it showed the best values of R^2 and EMR. Dynamic EMC were determined at 20 and 30°C and 43, 70 and 98% of relative humidity (RH). Generally, the moisture content of both products are higher at higher RH and lower temperature. Net isosteric heat of sorption decreased as moisture content of products raised.

1. INTRODUÇÃO

A potencial utilização da soja inclui centenas de aplicações, devido à sua versatilidade. Na produção de alimentos, podem ser citadas as proteínas isolada, concentrada e texturizada; óleo vegetal; gordura

vegetal hidrogenada; lecitina; farinha de soja; fibra dietética; farelo de soja; óleo bruto, entre outros (Bunge Alimentos, 2002).

A proteína de soja é um dos produtos mais nobres, e vem sendo amplamente utilizado como ingrediente nas indústrias alimentícias,

com a finalidade de substituir ou complementar outros tipos de proteínas de maior custo, além de melhorar as características organolépticas do produto final, aumentar o valor nutricional e reduzir custos de produção.

Entre os derivados protéicos da soja, encontra-se a proteína texturizada (PTS), definida como o produto protéico dotado de integridade estrutural identificável, de modo a que cada unidade suporte hidratação e cozimento, obtida por fiação e extrusão termoplástica, a partir de uma ou mais das seguintes matérias-primas: proteína isolada de soja, proteína concentrada de soja e farinha desengordurada de soja (Brasil, 1978). Embora a utilização de PTS seja cada vez mais comum, estudos e pesquisas com respeito à caracterização desse produto são raros, dificultando o entendimento da sua estabilidade e comportamento durante o armazenamento, secagem e produção.

A estabilidade de um alimento é melhor entendida quando se faz referência à atividade de água, pois esta caracteriza a intensidade com que a água está associada aos solutos no alimento, ou seja, indica o seu grau de disponibilidade para participar de reações de degradação físicas, químicas e biológicas. A atividade de água está relacionada com a umidade do alimento (facilmente medida em laboratório), através de correlações denominadas isotermas de sorção (Fennema, 2000).

Existem importantes aplicações associadas às isotermas de sorção no âmbito da ciência e tecnologia de alimentos, tais como cálculo de propriedades termodinâmicas, informações técnicas para armazenamento e embalagem do produto, dados para problemas de otimização e balanço energético nas operações de secagem e congelamento, entre outros (Gal, 1975).

O calor de sorção é uma das mais importantes propriedades termodinâmicas, pois indica a força de ligação das moléculas de água no alimento, podendo ser uma medida da afinidade entre água e o alimento. (Moreira et al., 2004).

Este trabalho visa (i) determinar isotermas de sorção estáticas para duas PTS com formato e tamanho diferentes e, a partir das equações, determinar o calor de sorção; (ii) determinar isotermas de sorção dinâmicas para ambos produtos em diferentes condições de temperatura e umidade relativa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Matéria-prima

Foram estudados dois tipos comerciais de PTS, os quais diferiam entre si quanto à forma e ao tamanho (Figura 1). A proteína texturizada de soja tipo I (PTS I) tem forma de *flake* e a proteína texturizada de soja tipo II (PTS II) é apresentada em forma de *chunk*. Foram utilizadas amostras secas, correspondendo ao produto final já embalado.

2.2 Análise de Composição Centesimal

As análises de composição centesimal realizadas foram teor de umidade, proteína (método Kjeldahl, N=6,25), matéria graxa (método Soxhlet), cinzas e carboidrato. A análise do teor de umidade foi realizada através da secagem da amostra em estufa a 105°C durante 24 horas. As demais análises realizadas para caracterização da matéria-prima das isotermas de sorção seguiram as metodologias descritas por Carvalho e Jong (2002). O teor de carboidrato foi calculado por diferença.

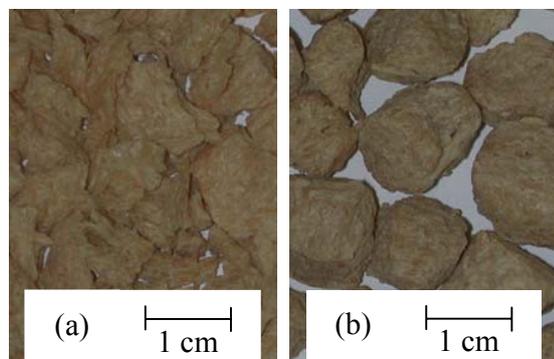


Figura 1 - Tipos de proteína texturizada de soja estudadas (a) PTS I e (b) PTS II

2.3 Isotermas de Sorção

Isoterma de sorção estática: Foram determinadas para PTS I e PTS II nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40°C. A metodologia utilizada foi o método gravimétrico descrito pelo projeto COST 90 (Wolf, Spiess, Jung, 1984).

As soluções saturadas (Tabela 1) foram preparadas à temperatura ambiente, utilizando o reagente correspondente, água destilada e agitador magnético. As soluções preparadas para as isotermas a 30 e 40°C necessitaram aquecimento para garantir a saturação das mesmas nas condições de estudo.

Cerca de 100mL de cada solução saturada foi colocada no interior de um frasco (1L) com fechamento hermético. Esses frascos foram colocados em estufa com controlador de temperatura, por 48 horas, para ambientar a solução com a temperatura de estudo. Foram colocadas triplicatas da amostra de cada PTS no interior de cada frasco utilizando béqueres de 30 mL. Para as soluções com atividade de água superior a 0,5, foi utilizado timol cristalino como antifúngico.

Tabela 1 - Atividade de água de soluções aquosas saturadas em diferentes temperaturas

Soluções saturadas	Temperatura (°C)			
	10	20	30	40
NaOH	0,1023	-	-	-
LiCl	0,1123	0,1098	0,1079	0,1056
KOH	0,1235	-	-	0,0627
CH ₃ COOK	0,2461	0,2802	-	0,3850
MgCl ₂	0,3348	0,3307	0,3245	0,3161
K ₂ CO ₃	0,4315	-	0,4318	0,4319
NaBr	0,6210	0,5872	0,5460	0,4978
KI	0,7212	0,6990	-	0,6609
NaCl	0,7568	0,7548	0,7509	0,7469
(NH ₄) ₂ SO ₄	-	-	0,7963	-
NH ₄ Cl	0,8055	-	-	0,7892
KCl	-	0,8511	0,8363	0,8232
Sr(NO ₃) ₂	0,9055	-	-	-
K ₂ SO ₄	0,9819	-	-	-

Fonte: Greenspan (1977).

O tempo necessário para atingir o equilíbrio foi determinado no experimento a 10°C, monitorando o peso das amostras contidas no pote com maior atividade de água. A tolerância foi de 0,01g. De acordo com os resultados obtidos por Yanniotis e Zarmboutis (1996), quanto menor a temperatura e quanto maior a atividade de água no interior do pote, maior o tempo para alcançar o equilíbrio.

Diversos modelos de isotermas de sorção foram ajustados aos dados experimentais (Tabela 2). A estimação dos parâmetros dos modelos foi realizada por mínimos quadrados no *software* MatLab 5.3, utilizando a função *lsqnonlin*. A função objetivo (S) minimizada foi a soma do quadrado da diferença entre os valores experimentais e preditos. Os critérios utilizados para a escolha do modelo que melhor ajusta os dados experimentais são o coeficiente de correlação R² e o erro médio relativo (EMR – Equação 1). Na Equação 1, N é o número total de observações, y_i é a i-ésima observação e y_{p,i} é o valor predito pelo modelo correspondente à i-ésima observação.

Tabela 2 - Modelos de isotermas de sorção

Modelos de isotermas *	
Oswin	$X = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B$
Henderson	$X = \left[- \frac{\ln(1 - a_w)}{A} \right]^{1/B}$
GAB	$X = \frac{X_0 \cdot C \cdot K \cdot a_w}{[(1 - K \cdot a_w)(1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)]}$
Ferro Fontan	$X = \left[\frac{C}{\ln(A/a_w)} \right]^{1/B}$
Peleg	$X = A \cdot a_w^B + C \cdot a_w^D$

*A, B, C, D, K e X₀ são parâmetros; X é umidade (g/100g matéria seca); a_w é atividade de água decimal, t é temperatura em °C.

$$EMR(\%) = \frac{100}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - y_{p,i}}{y_i} \right) \quad (1)$$

Isoterma de sorção dinâmica: Foram determinadas para PTS I e PTS II nas temperaturas de 20 e 30°C e em três condições de atividade de água (Tabela 3). O procedimento de preparação das soluções e amostras foi o mesmo descrito para as isotermas de sorção estáticas.

Tabela 3 - Condições de estudo das isotermas de sorção dinâmicas

Sais	Atividade de água	
	20°C	30°C
Carbonato de potássio	0,4316	0,4318
Iodeto de potássio	0,6990	-
Sulfato de potássio	0,9760	0,9701

Fonte: Greenspan (1977).

2.4 Calor de sorção

O calor de sorção (q_s) é uma das principais propriedades termodinâmicas que podem ser calculadas a partir do modelo ajustado de isoterma de sorção. Para tanto,

utiliza-se a equação de Clausius-Clapeyron (Equação 2) e assume-se que o calor de sorção independe da temperatura (Moreira et al, 2004) e consideram-se pontos fixos com mesmo teor de umidade.

$$q_s = \frac{R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{a_{w2}}{a_{w1}} \right) \quad (2)$$

Onde a_{w2} e a_{w1} são os valores de atividade de água nas temperaturas T₂ e T₁, respectivamente, e R é a constante universal dos gases (8.314 Jmol⁻¹K⁻¹).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Matéria-prima

Tanto PTS I quanto PTS II apresentam composição centesimal aproximada (Tabela 4), estando de acordo com os parâmetros de qualidade preconizados pela legislação em vigor (Brasil, 1978).

Tabela 4 - Composição (g/100g amostra) das PTS estudadas

	PTS I	PTS II
proteína	54,2	51,4
matéria graxa	0,1	0,3
cinzas	5,2	4,7
carboidrato	34,1	36,6
umidade	6,4	7,0

3.2 Isotermas de Sorção

Isoterma de sorção estática: Em trinta dias, as amostras atingiram o equilíbrio no interior dos frascos mantidos a 10°C e, portanto, esse mesmo intervalo de tempo foi utilizado para os demais experimentos. Os valores de umidade de equilíbrio (X_{eq}) correspondem à média da triplicata da análise obtidos e estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Umidade de equilíbrio (% base seca) para isoterma de sorção estática

T (°C)	PTS I		PTS II	
	aw	Xeq	aw	Xeq
10	0,1023	3,83	0,1123	5,46
	0,1235	5,14	0,2461	6,61
	0,2461	5,73	0,3348	8,94
	0,4315	7,66	0,4315	7,91
	0,6210	14,10	0,6210	13,01
	0,7212	18,07	0,7212	17,87
	0,7568	21,07	0,8055	24,25
	0,8055	26,80	0,9055	36,70
20	0,1098	4,35	0,1098	4,93
	0,2802	5,70	0,2802	5,86
	0,3307	10,27	0,3307	9,58
	0,5872	11,88	0,5872	11,05
	0,6990	16,37	0,6990	15,51
	0,7548	19,72	0,7548	19,92
	0,8511	31,04	0,8511	30,15
	0,1079	4,52	0,1079	4,52
30	0,3245	6,68	0,3245	6,36
	0,4318	7,47	0,4318	7,68
	0,5460	10,85	0,5460	9,64
	0,7509	18,76	0,7509	16,57
	0,7963	22,24	0,7963	19,83
	0,8363	25,24	0,8363	24,06
	0,0627	3,72	0,0627	3,91
	0,1056	3,75	0,1056	3,20
40	0,3161	5,10	0,3161	4,54
	0,3850	5,12	0,4319	6,39
	0,4319	7,04	0,4978	8,67
	0,4978	8,88	0,6609	11,94
	0,6609	12,50	0,7469	15,56
	0,7892	15,91	0,7892	15,91
	0,8232	22,90	0,8232	20,93

Considerando a umidade inicial das amostras (Tabela 4) e comparando com os resultados da Tabela 5, pode-se perceber que houve os fenômenos de adsorção e dessorção nas isotermas. No entanto, a adsorção prevaleceu na maior parte do experimento.

O resultado da estimação de parâmetros dos modelos, bem como o erro médio relativo (%) e o coeficiente de correlação (R^2) estão apresentados nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 - Parâmetros estimados para os modelos de isoterma de sorção de PTS I

Modelos	Temperatura (°C)				
	10	20	30	40	
Oswin	A	10,662	10,818	9,991	8,462
	B	0,6140	0,5795	0,5714	0,5838
	R^2	0,9789	0,9648	0,9897	0,9455
	EMR	13,20	13,51	8,18	17,36
Henders on	A	0,0491	0,0513	0,0545	0,0647
	B	1,0956	1,0804	1,0928	1,0935
	R^2	0,9768	0,9274	0,9766	0,9194
	EMR	19,95	19,39	13,23	21,87
GAB	X_0	5,2294	5,4520	5,3384	3,9103
	C	20,267	30,664	20,183	80,653
	K	0,9999	0,9688	0,9513	0,9959
	R^2	0,9937	0,9800	0,9940	0,9652
	EMR	7,01	9,54	5,20	10,06
Ferro Fontan	A	0,9403	0,9460	1,0556	0,8769
	B	1,4159	1,6539	1,2037	2,0559
	C	16,274	31,023	11,520	37,656
	R^2	0,9937	0,9811	0,9951	0,9710
	EMR	6,29	10,48	5,11	10,35
Peleg	A	50,264	62,378	34,431	33,430
	B	4,9894	8,2428	3,8488	4,5607
	C	10,054	16,033	8,280	7,733
	D	0,3812	0,6003	0,2730	0,3048
	R^2	0,9926	0,9842	0,9975	0,9568
EMR	6,13	8,9	2,65	10,87	

Blahovec (2004) estudou alguns modelos de isotermas de sorção, realizando um estudo matemático sobre os valores aceitáveis para cada parâmetro. Para o modelo de GAB, assegura que, quando $K \leq 1$, não há pontos de singularidade na função. O modelo de Henderson deve apresentar $A > 0$ e $B \geq 1$, sendo $A = a(T+b)$. Por último, o modelo de Oswin deve ter $A > 0$ e $1 \geq B > 0$. Como pode-se observar, os parâmetros estimados neste trabalho (Tabelas 6 e 7) estão de acordo com o esperado.

O erro médio relativo indica que um bom ajuste é garantido para valores inferiores a 10%, enquanto o coeficiente de correlação do modelo (R^2) deve ser o mais próximo da unidade. Nesse contexto, pode-se dizer que o modelo de Peleg é o que melhor ajusta os dados

experimentais na faixa de temperatura estudada, pois apresentou EMR superior a 10% apenas em uma temperatura para PTS I, e o coeficiente de correlação foi próximo da unidade em todos os outros casos. O segundo melhor modelo é o de GAB, que apresentou EMR mínimo de 1,58% e máximo de 11,55%.

Tabela 7 - Parâmetros estimados para os modelos de isoterma de sorção de PTS II

Modelos	Temperatura (°C)				
	10	20	30	40	
Oswin	A	11,043	10,575	9,276	8,352
	B	0,5301	0,5681	0,5638	0,5545
	R ²	0,9859	0,9550	0,9854	0,9609
	EMR	11,59	14,60	8,56	14,73
Henders on	A	0,0560	0,0464	0,0556	0,0574
	B	1,0514	1,1298	1,1175	1,1574
	R ²	0,9592	0,9087	0,9623	0,9391
	EMR	20,66	20,27	14,02	18,99
GAB	X ₀	5,9182	5,1319	4,4319	4,0958
	C	30,850	72,965	71,443	45,085
	K	0,9288	0,9757	0,9708	0,9713
	R ²	0,9924	0,9810	0,9990	0,9718
	EMR	6,55	8,74	1,58	11,55
Ferro Fontan	A	1,0374	0,9413	0,9480	0,9685
	B	1,3615	1,6914	1,6321	1,4896
	C	18,472	32,266	22,628	14,416
	R ²	0,9915	0,9804	0,9986	0,9736
Peleg	A	44,161	54,730	42,551	26,688
	B	5,1679	6,6787	6,1320	3,0922
	C	10,561	12,494	10,388	4,935
	D	0,2980	0,4245	0,3901	0,1291
R ²	0,9956	0,9851	0,9979	0,9707	
EMR	5,20	8,47	2,91	8,53	

As Figuras 2 e 3 indicam que para uma dada atividade de água, a umidade de equilíbrio para PTS I e PTS II diminui com o aumento da temperatura do ar em equilíbrio. A razão é que conforme a temperatura do ar aumenta, a pressão de vapor da água no interior da PTS também aumenta, acelerando a transferência da umidade do interior da PTS para o meio. O mesmo resultado foi encontrado para outros alimentos, como pimenta vermelha

(Kaleemullah e Kailappan, 2004) e batata (McMinn e Magee, 2003). Não foi observada diferença quanto ao comportamento dos dois produtos.

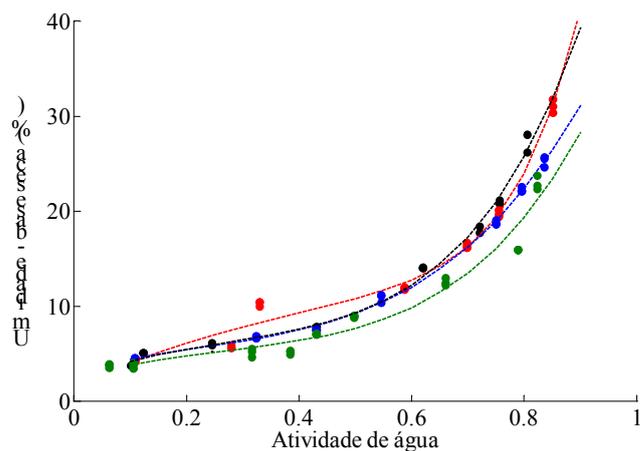


Figura 2 - Modelo de Peleg para PTS I a 10°C (preto), 20°C (vermelho), 30°C (azul) e 40°C (verde)

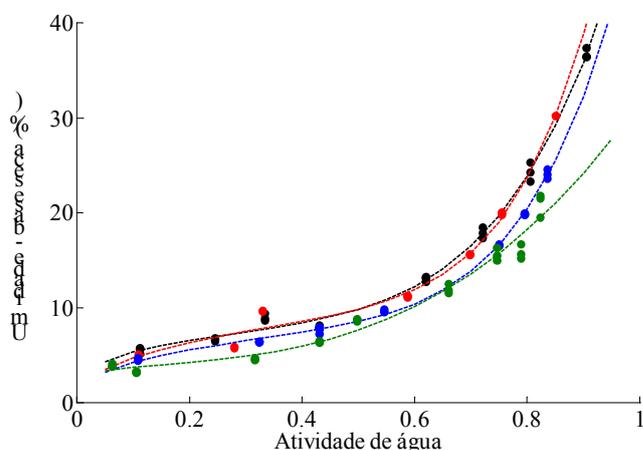


Figura 3 - Modelo de Peleg para PTS II a 10°C (preto), 20°C (vermelho), 30°C (azul) e 40°C (verde)

Para PTS I e PTS II, a umidade de monocamada obtida pelo modelo de GAB (parâmetro X₀) diminui com o decréscimo da temperatura, apresentando valores entre 5,45% e 3,91% para PTS I e entre 5,91% e 4,10% para PTS II. Outros autores também encontraram essa

mesma tendência com batata (McMinn e Magee, 2003) e carne de frango (Delgado e Sun, 2002).

Isoterma de sorção dinâmica: A Figura 4 apresenta os dados experimentais de umidade dos produtos ao longo do tempo. Os dados obtidos a 98% de UR foram prejudicados, pois houve crescimento fúngico, mesmo com a utilização de timol. Assim, não foi possível determinar a umidade de equilíbrio nessa condição. Não se percebe diferença entre a umidade de equilíbrio dos dois produtos, a 43% de UR, conforme já havia sido mostrado na Tabela 5.

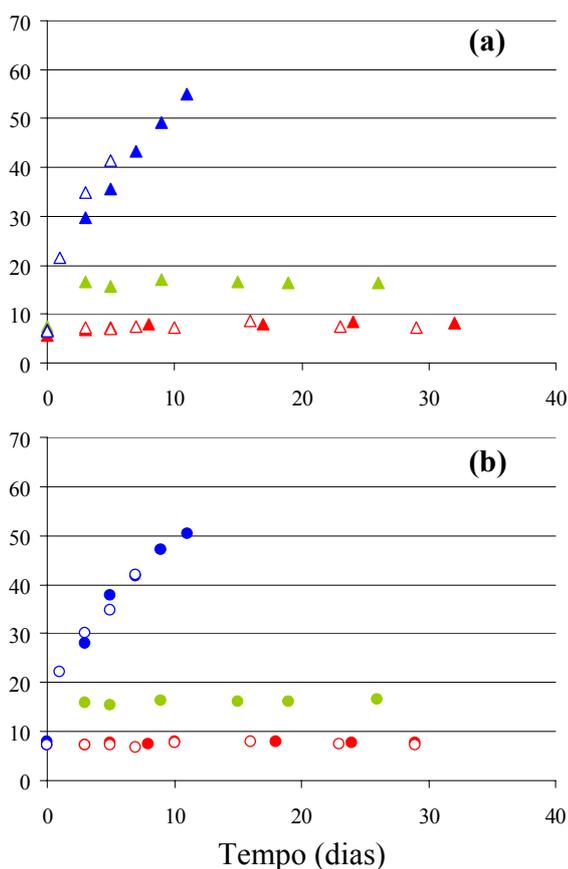


Figura 4 - Umidade (g água/100g matéria seca) para PTS I (a) e PTS II (b) a 43% (vermelho), 70% (verde) e 97% (azul) de UR nas temperaturas de 20°C (cheio) e 30°C (vazado).

Pode-se perceber que a umidade dos produtos diminui com o decréscimo da temperatura. Percebe-se, também, que o ganho de umidade pelo produto é significativamente maior nos primeiros dias, tendo comportamento assintótico para X_{eq} na maior parte do gráfico.

3.3 Calor de sorção

O modelo de Peleg foi utilizado para calcular o calor de sorção da PTS I e PTS II a partir da equação de Clausius-Clapeyron, conforme apresentado na Figura 5.

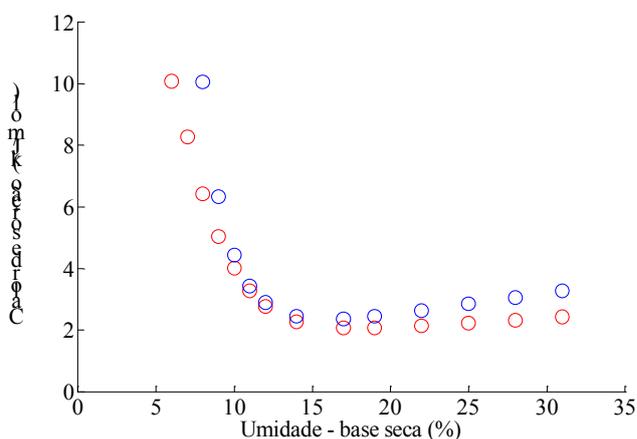


Figura 5 - Calor de sorção para PTS I (vermelho) e PTS II (azul).

Os resultados mostram que o calor de sorção aumenta com a diminuição da umidade do produto, indicando a alta energia de interação entre água e o alimento a baixa umidade (próximo da umidade de monocamada). A partir de 15% de umidade, para ambos produtos, pode-se perceber pouca variação no calor de sorção.

4. CONCLUSÃO

Foram determinadas isotermas de sorção estática e dinâmica para dois tipos comerciais de proteína texturizada de soja, diferentes quanto à forma e ao tamanho. Para a isoterma estática, os dados experimentais foram bem ajustados pelo

modelo de Peleg para ambos produtos na faixa de atividade de água (0,06 a 0,90) estudada. A umidade de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura, considerando atividade de água constante. A isoterma de sorção dinâmica confirmou que a umidade do produto diminui com o decréscimo da umidade relativa. O calor de sorção diminui de forma acentuada com o aumento da umidade do produto na faixa de 5 a 15% de umidade.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo financiamento deste trabalho e a The Solae Company pela parceria e disponibilização de sua infra-estrutura.

6. REFERÊNCIA

BLAHOVEC, J. Sorption isotherms in materials of biological origin mathematical and physical approach. *J. Food Eng.*, v.65, p. 489-495, 2004.

BRASIL, Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução CNNPA nº 14/78. *Padrão de Identidade e Qualidade para Farinha Desengordurada de Soja, Proteína Texturizada de Soja, Proteína Concentrada de Soja, Proteína Isolada de Soja e Extrato de Soja*. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 28 agosto, 1978. Seção 1. pt. 1.

BUNGE ALIMENTOS. *Catálogo Nossos produtos e marcas*. [Esteio], [2002]. 8f.

CARVALHO, H. H.; JONG, E. V. (Coord). *Alimentos: métodos físicos e químicos de análise*. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2002.

DELGADO, A.E.; SUN, D. Desorption isotherms and glass transition temperature for chicken meat. *J. Food Eng.*, v.55, p. 1-8, 2003.

FENNEMA, O. R. *Química de los alimentos*. 2ed. Zaragoza: Acribia, 2000.

GAL, S. Recent Advances in Techniques for the Determination of Sorption Isotherms. In: DUCKWORTH, R.B. (Editor). *Water Relations of Foods*. Nova Iorque: Academic Press, 1975. p.139-154.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *J. Res. Natl. Bur. Stand. A, Phys. Chem.*, v. 81A, n. 1, p. 89-96, 1977.

KALEEMULLAH, S.; KAILAPPAN, R. Moisture sorption isotherms of red chillies. *Biosyst. Eng.*, v.88, n.1, p. 95-104, 2004.

MCMINN, W.A.M, MAGEE, T.R.A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *J. Food Eng.*, v.60, p. 157-165, 2003.

MOREIRA, R. et al. Sorption isotherms of turnip top leaves and stems in the temperature range from 298 to 328 K. *J. Food Eng.*, 2004.

WOLF, W.; SPIESS, W.E.L.; JUNG, G. The water-vapour sorption isotherms of microcrystalline cellulose (MCC) and of purified potato starch. Results of a collaborative study. *J. Food Eng.*, v.3, p. 51-73, 1984.

YANNIOTIS, S.; ZARMBOUTIS, I. Water sorption isotherms of pistachio nuts. *Lebensm. Wiss. Technol.*, v. 29, p. 372-375, 1996.