

COMPARAÇÃO ENTRE MODELOS MATEMÁTICOS DE ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE PARA FILMES DE AMIDO E FILMES DE AMIDO MODIFICADO.

V.C.R.Schmidt¹; D.O.Silva¹; L.D.Santos¹

¹Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia – *Campus* Patos de Minas, Av. Getúlio Vargas 230, 38700-128, Patos de Minas-MG, Brasil
Telefone: (34) 3823-3714E-mail: vivian@feq.ufu.br

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi avaliar modelos de isotermas para descrever dados de equilíbrio de sorção de umidade de filmes de amido e de amido modificados. As isotermas foram obtidas na temperatura de 25°C pelo método estático na faixa de atividade de água 0,11-0,90 e foram avaliados os modelos de isotermas de GAB e BET. Os modelos previram a atividade de água (A_w) dos filmes de amido e amido modificado com um grau de erro aceitável, revelando relativo sucesso para descrever o comportamento de sorção de água para filmes biodegradáveis. O melhor modelo para ajustar as isotermas de sorção de filmes foi o modelo de GAB, confirmando sua versatilidade para uma ampla faixa de A_w .

PALAVRAS-CHAVE: isotermas de sorção; filmes, amido; atividade de água; modelagem matemática.

ABSTRACT: The objective of this work was to apply mathematical models to fit the experimental data for moisture sorption of films of starch and modified starch, comparing the efficiency of mathematical models. The isotherms were constructed for 25 ° C and adjusted to the experimental data (water activity - A_w - between 0.11 and 0.90) through the GAB and BET models. The semi-empirical models predicted water activity (A_w) of starch films and modified with an acceptable degree of error starch, revealing relative success to describe the behavior of water sorption for biodegradable films. The best model to predict the sorption isotherms of films was the GAB model, confirming its versatility for a wide range of A_w .

KEYWORDS: sorption isotherms; films; water activity; starch; mathematical modeling.

1. INTRODUÇÃO.

Biofilmes são geralmente preparados de recursos renováveis e de baixo custo. Pois tem o intuito de reduzir ou substituir o uso de embalagens a base de petróleo, que não são biodegradáveis e se acumulam no meio ambiente (Parra et al., 2004) . Contudo, filmes de amido têm boa resistência mecânica, mas apresentam alta permeabilidade ao vapor d'água e são sensíveis a umidade (Mali et al., 2006). Assim, modificações do amido ou misturas com outras substâncias químicas têm sido estudadas para melhorar o seu

processamento e tentar reduzir sua afinidade com a água (Da Róz et al., 2001). Neste contexto, o estudo de isotermas de sorção de umidade é de grande importância para o desenvolvimento destes materiais.

A termodinâmica de sorção tem sido utilizada para explicar a estrutura e o processo da água na superfície e no interior do alimento (Beristain et al., 1990). As isotermas de sorção são usadas para modelar mudanças em conteúdo de água e para calcular parâmetros termodinâmicos. A relação entre o conteúdo de umidade total e a correspondente atividade de água em um intervalo de valores a uma temperatura constante produz



uma isoterma de sorção de umidade. A isoterma de sorção existe em quatro grandes áreas de processamento de alimentos: secagem, mistura, envase e armazenamento (Jowitt et al., 1983). Estes dados podem ser usados para seleções apropriadas do sistema de embalagem, condições de estocagem que aperfeiçoem ou maximizem a retenção de aroma, sabor, cor, textura, nutrientes e estabilidade biológica (Beristain et al., 2002).

Para descrever as isotermas de sorção, modelos empíricos e teóricos têm sido propostos. Estas equações derivam de modelos empíricos com dois ou três parâmetros de ajuste, de rigorosos modelos termodinâmicos e de equações derivadas do modelo de BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Aguerre et al., 1989).

O objetivo deste trabalho foi aplicar os modelos matemáticos de GAB e BET para ajustar os dados experimentais de adsorção de umidade de amostras de filmes de amido e filmes de amido modificado. Assim como, comparar a eficiência de cada modelo e pela predição dos modelos, observar se as reações químicas utilizadas tornam o filme menos sensível a umidade.

2. MATERIAIS E MÉTODOS.

As modificações do amido realizadas neste trabalho foram a reação de reticulação com epícloridrina e reação de esterificação. A metodologia utilizada está descrita na próxima seção.

2.1 Preparo dos filmes com amido modificado pela reação de reticulação.

As suspensões foram preparadas com 4 g de amido de mandioca (Yoki Alimentos S.A., Paranavai, PR – Brasil), 100 g água destilada e glicerol P.A. (20 g/100 g de amido), misturadas com um agitador mecânico (Tecnal, TE-039/1), sob aquecimento, até atingir 80 °C. A suspensão foi agitada por 5 minutos para a gelatinização do amido. Após essa etapa, resfriou-se a solução filmogênica a 40 °C e ajustou-se o pH ao valor desejado, com solução de NaOH 0,1 N. Adicionou-se 15 g epícloridrina (Sigma)/100 g de amido. A solução foi mantida a 40 °C por 2 horas para que a reação de reticulação fosse lenta. Para interromper a reação de reticulação, ajustou-se o pH para 6,0, com solução de HCl 0,1N. Em seguida, a

suspensão foi espalhada em placas de teflon e submetidas a secagem à 35 °C e 55% UR por 12 a 14 horas, em estufa com controle de temperatura e umidade relativa (Marconi, Modelo MA-415UR), até que a umidade de equilíbrio fosse atingida ($9,6 \pm 1,2\%$).

2.2 Preparo dos filmes com amido modificado pela reação de esterificação.

A acetilação do amido foi realizada segundo procedimento usado por Larotonda (2002), onde 75 g de amido seco foram esterificados com 135 mL de ácido acético glacial P.A. (Nuclear) e 138 mL de anidrido acético P.A. (Nuclear) à 40°C sob agitação. Uma mistura catalisadora, de 1,05 mL de ácido sulfúrico concentrado e 12,45 mL de ácido acético glacial, foi adicionada a mistura. Em seguida, manteve-se a temperatura de reação de 20 °C pelo tempo de 2 horas. Após este intervalo de tempo de 2 horas, adicionou-se aproximadamente 250 mL de água destilada refrigerada (5 °C) para auxiliar a precipitação do acetato de amido. Após a decantação do precipitado, o sobrenadante foi retirado e descartado. O precipitado foi lavado com excesso de água destilada e filtrado em funil de Büchner para posterior secagem em estufa a 60 °C por 8 horas.

Com este acetato produzido em laboratório, os filmes de acetato de amido foram obtidos. Sendo, que uma suspensão preparada com 4 g de acetato de amido, 100 g água destilada e duas concentrações diferentes de glicerol P.A. (25 g e 30 g/100 g de amido) foi preparada em um agitador mecânico (Tecnal, TE-039/1), sob aquecimento, até atingir 85 °C. A suspensão foi agitada por 30 minutos para a solubilização do acetato de amido. A suspensão ainda quente foi espalhada em placa de acrílico e seca a 35 °C por 7 horas, em estufa com circulação de ar (Tecnal, mod. TE 394/2, Brasil), até que a umidade de equilíbrio fosse atingida ($11,5 \pm 0,8\%$) (método 'casting').

2.3 Isotermas de sorção de umidade.

Isotermas de sorção de umidade dos filmes foram determinadas através do método gravimétrico estático, utilizando soluções salinas saturadas para obter diferentes umidades relativas (Labuza e Ball, 2000). As amostras foram secas em



ambiente fechado na presença de sílica por 7 dias a 25 °C. A seguir 0,500±0,001 g de amostra (em triplicata) foram pesadas em cápsulas previamente taradas e posteriormente colocadas em dessecadores, contendo diferentes soluções salinas saturadas, proporcionando umidades relativas de equilíbrio de 7, 33, 43, 53, 64, 75, 81, 84 e 90 % (cloreto de lítio, cloreto de magnésio, carbonato de potássio, nitrato de magnésio, nitrito de sódio, cloreto de sódio, sulfato de amônia, cloreto de potássio e cloreto de bário, respectivamente). Os dessecadores foram vedados com o auxílio de graxa de silicone e colocados em estufa a 25 °C, até as amostras atingirem a umidade de equilíbrio (14 dias). As umidades de equilíbrio das amostras foram determinadas através do método padrão da AOAC (1999). O modelo BET Brunauer, Emmett e de Teller representado pela Equação (1) e o modelo GAB Guggenheim, Anderson e de Boer representado pela Equação (2) foram utilizados para descrever os dados de equilíbrio. Nesta equação, o parâmetro X_w é o teor de umidade de equilíbrio (g água/g de massa seca), a_w é a atividade de água ($UR/100$), X_0 é o teor de água de monocamada, C_0 é a constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção da primeira camada e k é o calor de sorção das multicamadas. Os parâmetros do modelo GAB foram determinados por regressão não-linear, utilizando o software Matlab (MathWorks, Natick, MA, EUA).

$$X = X_0 C K a_w / [(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)] \quad (01)$$

$$C = c_0 \exp(\Delta H_c / RT)$$

$$K = K_0 \exp(\Delta H_k / RT)$$

$$X = X_0 C a_w / [(1 - a_w)(1 - C \ln(1 - a_w))] \quad (02)$$

$$C = K e^{Q/RT}$$

3. RESULTADOS.

A figura 1 apresenta as isotermas de adsorção de umidade dos filmes de amido. Uma isoterma de sorção de vapor de água mostra a quantidade de vapor sorvido no equilíbrio em função da pressão parcial de vapor de água no ar, a uma temperatura constante.

As isotermas de adsorção de umidade seguem para materiais não porosos, uma forma sigmoidal, onde o primeiro segmento da curva,

côncavo ao eixo (p/p_0), representa a formação de monocamada adsorvida à superfície, enquanto o segundo segmento, convexo ao eixo (p/p_0), representa a adsorção de múltiplas camadas sobre a superfície — o ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência de completa formação da primeira camada.

As isotermas de adsorção de umidade dos filmes biodegradáveis obtidos neste trabalho não apresentaram sigmoide. O primeiro segmento da curva, que deveria ser côncavo ao eixo, podemos observar que ficou reto, indicando que as isotermas obtidas tem uma interação adsorvente-adsorbato mais fraca que a interação adsorbato-adsorbato, deste modo a adsorção ocorre principalmente em multicamadas, sem que ocorra necessariamente a formação completa da primeira camada. Neste contexto, não é possível identificar a ocorrência de formação da primeira camada de adsorção.

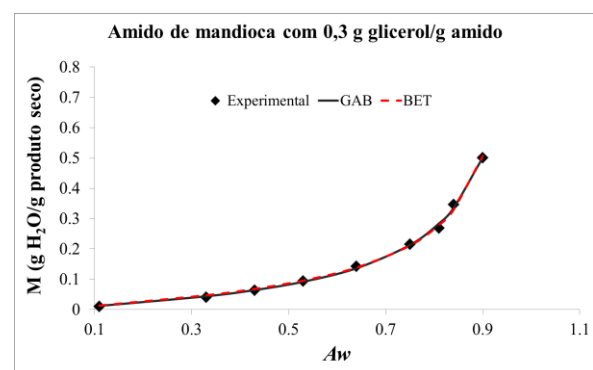


Figura 1. Isoterma de sorção dos filmes de amido.

A Figura 2 apresenta as isotermas de sorção de umidade dos filmes de amido reticulados com 0,15 g epícloridrina/g amido. A curva da isoterma de adsorção dos filmes de amido reticulado apresentou comportamento semelhante ao filme de amido nativo. Nos filmes com a_w acima de 0,8 apresentaram-se menos higroscópico. Isto pode estar relacionado com o glicerol formado durante a reação de epícloridrina, que em altas A_w pode tornar o filme mais higroscópico. Observa-se também, que o modelo de GAB ajustou bem os dados das isotermas de sorção, como previamente reportado por outros autores (Godbillot *et al.*, 2006; Mali *et al.*, 2005; Martelli *et al.*, 2006; Müller *et al.*, 2009a, entre outros). Observa-se que os valores de água na monocamada reduziram, indicando que os filmes tiveram sua higroscopicidade reduzida.

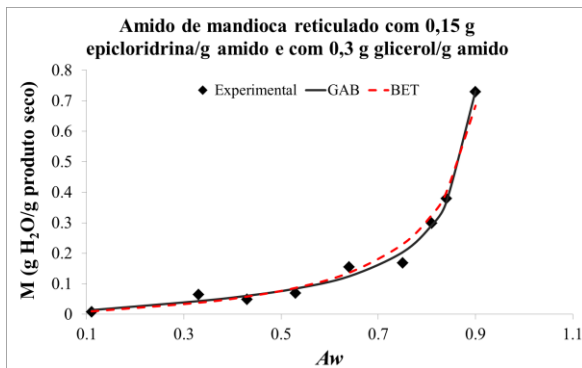


Figura 2. Isoterma de adsorção dos filmes de amido reticulados,

A Figura 3 apresenta as isotermas de sorção de umidade dos filmes de acetato de amido, obtidos pela reação de esterificação.

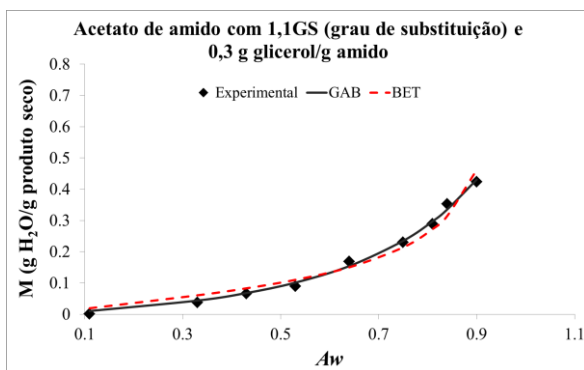


Figura 3. Isoterma de adsorção dos filmes de acetato de amido.

Analisando a curva de isotermas de adsorção com concentração de glicerol de 30 g/100 g amido, observou-se que os filmes de acetato de amido com GS de 1,1 teve sua curva de isoterma de adsorção abaixo da curva de isoterma do filme de amido. Considerando os níveis mais altos de atividade de água ($A_w > 0,8$), observa-se que o filme de acetato de amido teve um menor teor de água adsorvida pelos filmes. Neste contexto, pode-se dizer que o filme de acetato de amido absorveu menor quantidade de água, em elevados teores de A_w .

O modelo de GAB e BET foi o utilizado para descrever as isotermas de sorção de umidade. Os parâmetros do modelo foram estimados a partir dos dados experimentais das isotermas e seus parâmetros (X_o , C_o e K) e o módulo de desvio percentual relativo médio (E , %) são apresentados na Tabela 1. Segundo Al-Muhtaseb et al. (2004) e Tog̃rul e Arslan (2007), o módulo de desvio percentual relativo médio (E , %) é amplamente adotado na literatura para a avaliação da

satisfatoriedade de ajuste de cada modelo, sendo que valores abaixo de 10% indicam um bom ajuste para fins práticos.

Observa-se que o modelo de GAB ajustou melhor os dados das isotermas de adsorção do que o modelo de BET. Segundo Al-Muhtaseb et al. (2004), o modelo GAB é considerado ser o modelo de sorção mais versátil disponível na literatura e tem sido adotado por vários pesquisadores. O modelo de BET pode ser aplicado para atividades de água compreendidas entre 0,1 e 0,5, sendo que sua aplicação, portanto, não é indicada para materiais úmidos. Este modelo é uma forma eficaz de estimar a contribuição dos pontos efetivos da adsorção total de água ligada.

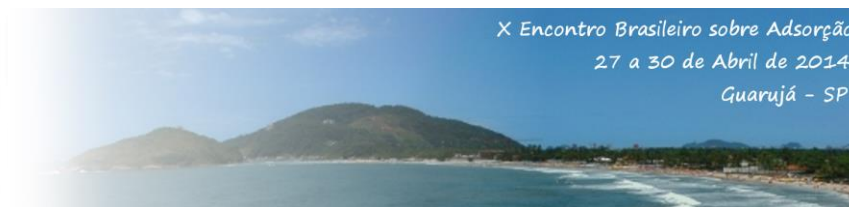
Outros autores tem reportado a utilização dos modelos BET e GAB no ajuste de curvas de isotermas de sorção para materiais biodegradáveis (Godbillot et al., 2006; Mali et al., 2005; Larotonda et al., 2004; Martelli et al., 2006, Müller et al., 2009a, entre outros).

Tabela 1. Parâmetros dos modelos de GAB e BET.

Amostras	Parâmetros GAB			E (%)
	M_o	K	C	
Amido	0.0767	1.3860	0.9587	5.34
Amido Reticulado	0.0504	2.4923	1.0366	9.16
Acetato de Amido	7.0133	0.0178	0.6570	7,72
Amostras	Parâmetros BET		E (%)	
	X_o	C_o		
Amido	0.2601	0.4319	8.17	
Amido Reticulado	10.0795	0.0077	15.49	
Acetato de Amido	0.1671	1.0483	21,00	

4. CONCLUSÕES.

O melhor modelo para ajustar as isotermas de sorção de filmes foi o modelo de GAB, confirmando sua versatilidade para uma ampla faixa de A_w . O modelo de BET não ajustou satisfatoriamente, apresentando um erro muito alto



As isotermas de sorção podem dar a ideia de como a água está relacionado dentro do material. Assim como, o aumento da atividade de água pode influenciar a absorção de água pelo material.

Sendo assim, o filme de acetato de amido, obtido pela reação de esterificação do amido apresentou que é menos sensível em presença de umidade.

Já os filmes de amido reticulado apresentaram-se mais sensíveis que o filme de amido. Mostrando que a reação de reticulação não atingiu o seu propósito, que era fazer reduzir a propriedade higroscópica do filme com amido.

5. REFERÊNCIAS

AGUERRE, R. J., SUAREZ, C., VIOLLAZ, P.E. *LWT – Food Sc. & Tech.*, 22 (1989), 192-195.

AL-MUHTASEB, A.H.; MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. *J. Food Eng.* 61 (2004), 297-307.

BERISTAIN, C.I.; AZUARA, E.; CORTÉS, R.; GARCIA, H.S. *Int. J. Food Sc. & Tech.* 25 (1990), 576-582.

BERISTAIN, C.I.; AZUARA, E.; VERNON-CARTER, E.J. *J. Food Sc.* 67 (2002), 206-211.

DA RÔZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; MORAIS, L. C.; CURVELO, A. A. S. *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros*. Gramado, RS, 1544-1547, 2001.

GODBILLOT, L.; DOLE, P.; JOLY, C.; ROGÉ, B.; MATHLOUTHI, M. *Food Chem.*, 96, 380–386, 2006.

JOWITT, R.; ESCHER, F.; HALLSTOM, B.; MEFFERT, H.F.T.; SPIESS, W.E.L.; VOS, G. *Appl. Sc. Publ.* (1983), London and New York.

LABUZA, T. P.; BALL, L. N. 2nd ed., Egan:Am. Assoc. *Cereal Chem.*, 122, 2000.

LAROTONDA, F. D. S. *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p.63, 2002.

MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. *E. Carbohyd. Polym.*, v. 60, 283–289, 2005.

MARTELLI, S. M.; MOORE, G.; PAES, S. S.; GANDOLFO, C.; LAURINDO, J. B. *LWT – Food Sc. & Tech.*, 39, 292–301, 2006.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. *Carbohyd. Polym.*, v. 72, p. 82-87, 2008.

PARRA, D.F.; TADINI, C.C.; PONCE, P.; LUGÃO, A.B. *Carbohyd. Polym.*, 58, 475-481, 2004.

TOĞRUL, H.; ARSLAN, N. *J. Stor. Prod. Res.* 43 (2007), 252-264.

ZARITZKY, N. *J. Food Eng.*, v. 75, 453-460, 2006.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a agência de fomento de pesquisas brasileiras CAPES e FAPEMIG pelo financiamento para realização desta pesquisa.