

COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO DA LINGUIÇA TIPO CALABRESA

HYGROSCOPIC BEHAVIOR OF SMOKE SAUSAGE

Julio Cesar Zanchet Piaia¹; Marinho Bastos Quadri²; Ariovaldo Bolzan³

¹Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC – Florianópolis – Brasil julio@enq.ufsc.br

²Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC – Florianópolis – Brasil m-quad@enq.ufsc.br

³Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC – Florianópolis – Brasil abolzan@enq.ufsc.br

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de isotermas de dessecamento de umidade da linguiça tipo calabresa cozida e defumada. As isotermas foram obtidas em três temperaturas (20, 30, e 40 °C) em condições de dessecamento, através do método gravimétrico estático, com soluções de ácido sulfúrico. Os dados experimentais foram ajustados a quatro modelos matemáticos da literatura (Henderson, Oswin, GAB e BET modificado) e determinou-se o valor do conteúdo de umidade da monocamada. O produto apresentou isoterma do tipo III. De acordo com os resultados o modelo de Oswin (bi-paramétrico), apresentou o melhor ajuste na predição das isotermas de dessecamento do produto analisado.

Palavras-chave: isoterma, dessecamento, linguiça tipo calabresa.

1 Introdução

A produção de carne suína em 2010, cresceu 1,5% em relação a 2009, passando de 3,19 milhões de toneladas para 3,24 milhões de toneladas (ABIPECS, 2011). Cerca de 65% da carne suína consumida no Brasil é sob a forma industrializada e apenas 35% sob a forma “in natura”, o que dificulta seu maior consumo em períodos de retração econômica. O mercado de embutidos tem apresentado significativa expansão e alta competitividade na última década, uma vez que o consumo de produtos cárneos como salsichas, linguiças, mortadelas, hambúrgueres e outros, tornaram-se parte do hábito alimentar de uma parcela considerável de consumidores brasileiros (MELO FILHO et al., 2004).

A fabricação de embutidos propicia o aumento da vida de prateleira das carnes, bem como diversifica a oferta de derivados. Embutidos cárneos são definidos como produtos elaborados com carnes ou outros tecidos animais comestíveis, curados ou não, defumados e dessecados ou não, tendo como envoltório natural tripas, bexigas ou outras membranas animais ou envoltório plástico

apropriado (OLIVEIRA et al., 2005).

O comportamento higroscópico de alimentos cárneos pode ser estudado a partir da construção de curvas denominadas isotermas de sorção de umidade. Essas curvas relacionam a quantidade máxima de água absorvida por uma substância, com a pressão de vapor de equilíbrio ou a atividade de água, numa dada temperatura mantida constante. As isotermas de sorção de umidade propiciam um meio rápido e seguro para prever a estabilidade física, química e microbiológica do alimento com conteúdo de umidade reduzido, além de retirar informações de grande interesse para a escolha do material de embalagem adequado (AYROSA, 2005).

A quantidade de água adsorvida é uma função da afinidade entre a superfície e as moléculas de água, temperatura, concentração do vapor de água (pressão, seja expressa como pressão parcial, pressão relativa, umidade relativa ou atividade de água) e, evidentemente, a área de superfície exposta. Além das moléculas que são adsorvidas diretamente sobre a superfície do sólido, moléculas adicionais podem condensar em poros dependendo do seu tamanho (AYROSA, 2007).

As isotermas de equilíbrio podem ser determinadas através dos métodos gravimétrico e higrométrico. No método higrométrico, o conteúdo de umidade do material é mantido constante até que o ar circundante atinja um valor constante de equilíbrio. Já no método gravimétrico, a temperatura do ar e a atividade de água são mantidas constantes até que o conteúdo de umidade da amostra atinja o valor de equilíbrio. O ar pode ser circulado (método dinâmico) ou estar estagnado (método estático). O método estático possui as vantagens de se obter condições termodinâmicas constantes com maior facilidade e permitir o uso de soluções ácidas ou soluções salinas saturadas (MOREIRA, 2000).

A concentração de moléculas de água na fase gasosa sobre a superfície sólida influencia significativamente a quantidade de água adsorvida. A literatura cita inúmeros modelos matemáticos para descrever o comportamento higroscópico de produtos desidratados (HINZ, 2001).

Este trabalho tem como objetivo a determinação das isotermas de equilíbrio para a lingüiça tipo calabresa nas temperaturas de 20, 30 e 40°C e testar a aplicabilidade dos modelos matemáticos de Handerson, Oswin, GAB e BET-modificado, na predição dos dados de desorção de umidade do produto.

2 Material e Métodos

Matéria-prima

A matéria-prima utilizada foi a lingüiça tipo calabresa cozida e defumada adquirida no comércio local. Determinou-se os constituintes da lingüiça calabresa utilizando métodos analíticos: proteínas, carboidratos, gorduras, cinzas e umidade segundo as normas oficiais da AOAC (1997).

Procedimento Experimental

A umidade de equilíbrio das amostras foi determinada por isotermas de dessorção, nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C. Para obter a isoterma, foi utilizado o método gravimétrico estático, com o uso de soluções de ácido sulfúrico em diferentes concentrações. Utilizou-se uma massa inicial de aproximadamente 1g. As amostras permaneceram em ambiente hermético, com temperatura controlada, até 30 dias, cujas massas foram quantificadas no primeiro, sétimo, décimo, décimo quarto e vigésimo primeiro dias em balança com precisão de 0,001g. A repetitividade dos dados foi verificada através das trélicas.

A Tabela 1 apresenta os valores de umidades relativas para cada concentração de ácido sulfúrico a cada temperatura de estudo considerada.

Tabela 1 - Valores de umidade relativa para as concentrações de H₂SO₄ com as temperaturas

Concentração H ₂ SO ₄ (%) p/p	20 °C	30 °C	40 °C
20	0,878	0,873	0,878
25	0,816	0,817	0,824
30	0,749	0,747	0,753
35	0,665	0,666	0,674
40	0,586	0,565	0,574
45	0,458	0,461	0,470
50	0,355	0,355	0,366
55	0,258	0,260	0,267
60	0,167	0,170	0,178
65	0,093	0,097	0,102

Fonte: PERRY e CHILTON, 1983

Predição das isotermas de dessorção

A Tabela 2 apresenta os modelos utilizados nos ajustes das isotermas de dessorção de umidade.

Tabela 2 - Modelos utilizados nos ajustes

Nome	Modelo
Handerson (CHIRIFE e IGLESIAS, 1978)	$X_s = \left[\frac{-\ln(1 - a_w)}{a} \right]^{\frac{1}{b}} \quad (1)$
Oswin (CHIFRE e IGLESIAS, 1978)	$X_s = a \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^b \quad (2)$
GAB (MAROULIS et al., 1988)	$X_s = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{[(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w)]} \quad (3)$
BET-modificado (JAAFAR e MICHALOWSKI, 1990)	$X_s = \frac{X_m \cdot C \cdot a_w}{[(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot a_w)]} \quad (4)$

X_e = umidade de equilíbrio kg H₂O.(kg⁻¹ sólido seco.)¹; X_m = conteúdo de umidade na monocamada molecular kg H₂O.(kg⁻¹ sólido seco.); a_w = atividade de água (adimensional); C = constante de BET e GAB, que estão relacionadas ao calor de sorção da camada molecular de água; K = constante relacionada ao calor de sorção das múltiplas camadas, acima da monocamada de água na isoterma de GAB; a e b = constantes de ajuste do modelo.

Foram testados os modelos bi-paramétricos de Handerson e Oswin, e tri-paramétricos de GAB e BET-modificado, comumente empregados em tal predição.

Os ajustes foram realizados por regressão não-linear, com o auxílio do aplicativo LAB Fit v. 7.2.48 (2011). O grau de ajuste do modelo considerou a magnitude do coeficiente de determinação (R^2) e a magnitude do erro médio relativo (P). O erro médio relativo foi estimado conforme a Equação 4 (CORRÊA et al., 2007):

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|X_{e(\text{exp})} - X_{e(\text{pre})}|}{X_{e(\text{exp})}} \quad (5)$$

Em que: $X_{e(\text{exp})}$ é o valor observado experimentalmente; $X_{e(\text{pre})}$ é o valor previsto pelo modelo; n é o número de observações experimentais.

Determinação da Monocamada

O valor da monocamada (mo) foi determinado utilizando-se a forma linearizada da equação de BET (Equação 4) (BRUNAUER et al., 1938).

$$\frac{a_w}{(1 - a_w) \cdot X_e} = \frac{1}{X_m \cdot C} + \frac{(C - 1)}{X_m \cdot C} \cdot a_w \quad (6)$$

Onde: X_e é a umidade $\text{kg H}_2\text{O} \cdot (\text{kg sólido seco})^{-1}$; a_w , a atividade de água; X_m , a umidade da monocamada $\text{kg H}_2\text{O} \cdot (\text{kg sólido seco})^{-1}$; e C, constante relacionada com o calor de sorção.

3 Resultados e Discussão

A caracterização química da matéria-prima produziu os resultados expressos na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição físico-química da linguiça calabresa

Componentes	Composição (%) b.u.
Umidade	74,0±0,5
Carboidratos	1,0±0,1
Proteínas	9,0±0,1
Cinzas	2,0±0,1
Lipídios	14,0±0,5

Valor médio ± desvio padrão (n=3 repetições).

Na Tabela 4, encontram-se os dados que representam os parâmetros dos modelos testados e ajustados para cada uma das temperaturas estudadas e os coeficientes de determinação (R^2) e o

valor do erro relativo médio (P). De acordo com os resultados, conclui-se que as constantes dos modelos variaram com a temperatura. O modelo de BET-modificado forneceu valores de umidade de monocamada menores que os obtidos por GAB. Os coeficientes de determinação mais próximos da unidade e valores de erro relativo médio menores, sugerem que o modelo biparamétrico de Oswin descreveu com maior precisão as isotermas de dessorção para atividade de água de 0,04 a 0,88, com valores de coeficientes de determinação variando de 0,98 a 0,99, observando-se os menores valores de P (7,48, 8,16 e 10,41%) entre os dados experimentais e os preditos.

Pelos resultados obtidos, observando o valor da constante C, nota-se que para as curvas de dessorção, tanto no modelo BET-modificado como no GAB os valores ficam abaixo de 10. De acordo com a literatura para um valores de $C < 10$ a isoterma geralmente tem características do tipo III (IUPAC, 1985). Tal comportamento indica que os principais constituintes do produto (solutos) apresentam pouca afinidade pelas moléculas de água, o que é perfeitamente explicável, por ser um alimento constituído prioritariamente por proteínas e gorduras. Isotermas de sorção de umidade do tipo III é típica de materiais hidrofóbicos não porosos, onde a umidade de equilíbrio aumenta com a o aumento da atividade de água (MEDEIROS et al., 2006).

Tabela 4 - Parâmetros de ajuste das isotermas de dessorção da linguiça tipo calabresa para os diferentes modelos matemáticos

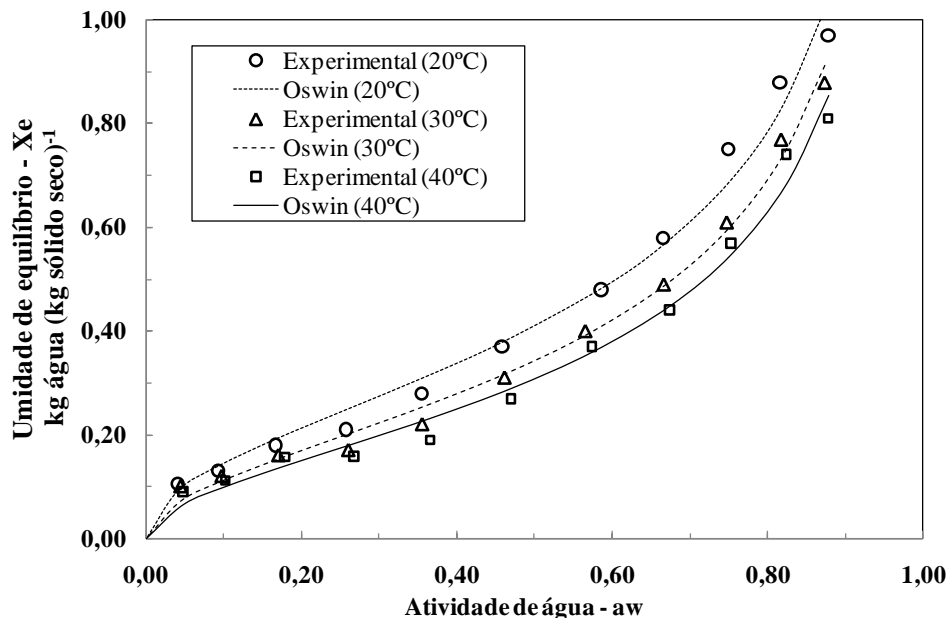
Modelos	Temperatura (°C)	Parâmetros			R ²	P (%)
		<i>a</i>	<i>b</i>			
Oswin	20	0,41	0,47	-	0,98	7,48
	30	0,34	0,51	-	0,99	8,16
	40	0,31	0,51	-	0,99	10,41
Henderson	20	2,13	1,31	-	0,99	12,04
	30	2,44	1,21	-	0,99	14,73
	40	2,67	1,17	-	0,98	16,47
GAB	20	<i>X_m</i>	<i>C</i>	<i>K</i>	0,99	10,52
	30	0,31	5,72	0,81	0,99	9,50
	40	0,22	8,50	0,87	0,98	11,70
BET-modificado	20	<i>X_m</i>	<i>C</i>		0,99	10,52
	30	0,30	4,8	0,81	0,99	9,50
	40	0,21	7,56	0,87	0,99	11,70

Com valores do coeficiente de determinação (R²) acima de 98% e os menores erros percentuais médios (P), o modelo de Oswin representa de maneira satisfatória a predição do processo de dessorção de água para a linguiça tipo calabresa. Os valor experimentais e ajustados das isotermas de dessorção de 20, 30 e 40 °C, são apresentados na Figura 1.

De maneira geral, quando a temperatura aumenta, o conteúdo de umidade de equilíbrio decresce para um valor de atividade de água. Isto pode ser observado na região de a_w de 0,30 a 0,80

e na faixa do conteúdo de umidade de 0,10 a 0,80 kg H₂O.(kg sólido seco)⁻¹ da Figura 1. A dissolução é favorecida pela alta temperatura em um processo endotérmico, compensando o efeito oposto sobre os constituintes de alto peso molecular. Em baixos valores de atividade de água (a_w), a dessecção é devida principalmente aos biopolímeros e proteínas (AYROSA et al., 2007).

Figura 1 - Isoterma de dessecção de umidade a 20, 30 e 40 °C da linguiça tipo calabresa



A umidade da monocamada (X_m) para os modelos de GAB e BET-modificado, decrescem com o aumento da temperatura, como usualmente acontece com outros produtos alimentícios. Prado et al. (1999) reportaram que o valor de umidade da monocamada diminui significativamente com o aumento da temperatura devido a redução do número de zonas ativas como resultado de mudanças físicas e/ou químicas induzidas pela temperatura. Além disso, os valores da monocamada predizem o teor de umidade para uma armazenagem segura, na qual o material tem estabilidade máxima, dessa forma assegura-se que o material esteja menos sujeito a alterações deteriorativas. (VIEIRA et al., 2007).

Tomando como referência os valores de X_m determinados pela equação de BET-modificada por ser a mais empregada e recomendada para tal fim, são observados valores médios de 0,23±0,04 kg H₂O.(kg sólido seco)⁻¹. Com base no valor de X_m para o processo de dessecção recomenda-se não secar o produto estudado a níveis de umidade inferiores a 0,23 kg H₂O.(kg sólido seco)⁻¹ para evitar gasto desnecessário de energia. Como nesse nível de umidade a a_w do produto é próxima a 0,2, a estabilidade microbiológica do mesmo estará altamente assegurada. Caso contrário, se o conteúdo de umidade da monocamada for superior a este valor, maioria dos embutidos cárneos cozidos e defumados, a temperatura de armazenagem destes produtos deve ser inferior a temperatura de crescimento dos microrganismos indesejáveis.

4 Conclusão

A linguiça tipo calabresa apresentou isoterma de dessorção do tipo III, estando de acordo com sua composição e os valores de umidade da monocamada (X_m) para as temperaturas utilizadas ficaram na faixa de 0,2 a 0,31 kg H₂O.(kg sólido seco)⁻¹.

De acordo com os coeficientes de determinação (R^2) e com os erros médios relativos (P), as equações de bi-paramétricas de Oswin e Henderson e as tri-paramétricas de GAB e BET-modificada, podem ser utilizadas, com ajustes satisfatórios na predição das isotermas de dessorção da linguiça tipo calabresa.

Por ter obtido os menores valores de P em todas as condições de temperatura estudadas, e por ser de mais fácil solução matemática, o modelo de Oswin é mais indicado na predição dos dados de dessorção do produto.

Abstract

The main objective of this work was to obtain the desorption isotherms of smoke sausage. The isotherms were obtained at three temperatures (20, 30 and 40 °C), using the static method with saturated sulfuric acid solutions. The experimental data were fitted to four mathematical models (Henderson, Oswin, GAB and modified BET) and the monolayer moisture content was determined. The product presented type II isotherms. The best fit model for predicting the desorption isotherms of the smoke sausage was Oswin (biparametric).

Key-words: isotherm, desorption, smoke sausage.

Referências

- ABIPECS. **Associação Brasileira Indústria Produtora e Exportadora de Carne Suína**, disponível em: <http://www.abipecs.org.br/uploads/relatorios/relatorios-associados/ABIPECS_relatorio_2010_pt.pdf>. Acesso em 10 de mai. 2011.
- AOAC, Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemistry**. Washington: Arlington, 1997.
- AYROSA, A. M. I. B. Atividade de água e suas aplicações nos processos de conservação, secagem e manipulação de alimentos e medicamentos. **Revista de Engenharia FAAP**, v. 18, n. 47, p. 41-47, 2005.
- AYROSA, A. M. I. B.; MAIZATO, M. J. S.; POLAKIEWICZ, B.; BEPPU, M. M.; HIGA, O. Z.; PITOMBO, RONALDO N. M. Estudo do comportamento do pericárdio bovino liofilizado. **Revista Matéria**, v. 12, n. 02, p. 313-321, 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762007000200010>
- BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>
- CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1 – A review. **Journal of Food Technology**, v. 13, n. 2, p. 159-174, 1978.
- CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; MARTINAZZO, A. P.; GONELI, A. D.; BOTELHO, F. M. Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*Phaseolus vulgaris L.*) em camadas delgadas. **Engenharia Agrícola**, v. 27, n. 2, p. 501-510, 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-69162007000300020>
- HINZ, C. Description of Sorption Data with Isotherm Equations. **Geoderma**, v. 99, p. 225-243, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7061\(00\)00071-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00071-9)

IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry. **Reporting physisorption data for gas / solid systems.** . Pure and Applied Chemistry., v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JAAFAR, F.; MICHALOWSKI, S. Modified BET equation for sorption/desorption isotherms. **Drying Technology**, v. 8, n. 4, p. 811-827, 1990. <http://dx.doi.org/10.1080/07373939008959916>

MAROULIS, Z. B.; TSAMI, E. ; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G. D. Application of the GAB model to the sorption isotherms for dried fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 7, n. 1, p. 63-70, 1988. [http://dx.doi.org/10.1016/0260-8774\(88\)90069-6](http://dx.doi.org/10.1016/0260-8774(88)90069-6)

MEDEIROS, M. L.; AYROSA, A. M. I. B.; PITOMBO, R. N. M.; LANNES, S. C. S. Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products. **Journal of Food Engineering**, v. 73, p. 402-406, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.02.002>

MELO FILHO, A. B.; BISCONTINI, T. M. B.; ANDRADE, S. A. C. Level nitrite and nitrate in sausages commercialized in metropolitan region of Recife. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 03, p. 390-392, 2004. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612004000300015>

MOREIRA, M. F. P. **Secagem de Gel Agar**. São Carlos, 2000. 193 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e de tecnologia - Universidade Federal de São Carlos.

OLIVEIRA, M. J.; ARAÚJO, W. M. C.; BORGIO, L. A. Quantificação de nitrato e nitrito em linguíças do tipo frescal. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 736-742, 2005. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612005000400018>

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Chemical Engineer's Handbook**. New York: McGraw-Hill., 1983.

PRADO, M. E. T.; ALONSO, L. F. T.; SALES, A. F.; PARK, K. J. Isotermas de sorcao de tamaras: determinação experimental e avaliação de modelos matemáticos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 1, p. 143-146, 1999. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20611999000100026>

VIEIRA, A. H.; FIGUEIREDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Isotermas de adsorção de umidade da pitanga em pó. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 7, n. 1, p. 11-20, 2007.

Submetido em 25 jan 2011. Aceito para publicação em 28 set 2012.