CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA FIBRA ALIMENTAR DE LARANJA USANDO ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

MARISTELA F. S. SANTANA [1], MAX C. ARAÚJO [2], CARLOS A GASPARETTO [3]

[1]. *Engº Agrônoma, Bolsista DCR/CNPq convênio FAPEPI, Doutora, UFPI, Teresina, PI (86)32155754. maristelasantana@gmail.com*

[2]. *Engº Agrícola, Prof. Doutor, Campus Amílcar Ferreira Sobral, UFPI, Floriano, PI. max@ufpi.br*

[3]. *Engº Mecânico, Prof., Doutor,Departamento de Engenharia de Alimentos,Faculdade Engenharia. de Alimentos,UNICAMP, Campinas, SP. gasparet@fea.unicamp.br*

Escrito para apresentação no
XXXV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola,
31 de junho a 04 de agosto de 2006 – João Pessoa – PB

RESUMO: As principais características físicas dos materiais particulados são: a área superficial, tamanho e distribuição de poros, que são primordiais na absorção e interações com minerais e moléculas orgânicas modificando o processo de engenharia. Estas características foram estudadas para fibra alimentar do albedo da laranja, desidratada por liofilização e secador de leito fixo e separada em três intervalos granulométricos. As características da superfície foram investigadas usando adsorção de nitrogênio a baixa temperatura. A área superficial específica, volume e diâmetro médio de mesoporo foram determinados empregando o método BET e a área superficial cumulativa, volume, diâmetro médio e distribuição de poros, usando o método BJH. Verificou-se que os diferentes métodos de secagem e tamanhos de partículas promoveram diferenças significativas nas propriedades físicas da fibra.

PALAVRAS-CHAVE: subprodutos, área superficial, porosidade.

CHARACTERISTICS OF ORANGE DIETARY FIBER SURFACE USING NITROGEN ADSORPTION

ABSTRACT: Relevant physical characteristics of these powders are the superficial area, size and pore distribution. These characteristics were studied for the albedo dietary fiber extracted from oranges. They were dehydrated by freezer-dryer and fixed bed dryer separated in three particle size intervals. The surface characteristics of the particles were investigated using nitrogen adsorption at low temperature. The specific superficial area, volume and medium diameter of mesopore were obtained using the BET method; the accumulative superficial area, volume, medium diameter and distribution of pores, using the BJH method. Different drying methods and particle size promoted significant differences in the physical properties of the fiber.

KEY WORDS: by-produts, surface area, porosity

INTRODUÇÃO: As fontes naturais de fibra são frutas, raízes, legumes, tubérculos, grãos e cereais e pode-se encontrar no comércio, alimentos enriquecidos com este nutriente. O processo industrial de extração de sucos, particularmente o de laranja, resulta em quantidade significativa de polpa cítrica, geralmente, destinado à fabricação de ração animal. O aproveitamento deste ingrediente na elaboração de produtos alimentícios oferece vantagens como: aumento na rentabilidade da indústria, aumento das propriedades nutricionais e tecnológicas; ser um produto de boa qualidade e de baixo custo e seu consumo está associado à prevenção de doenças degenerativas e crônicas.

As principais características que descrevem a superfície sólida de particulados são: área superficial específica, diâmetro médio e volume total de poro (Lowell e Shields, 1991). A porosidade tem grande efeito nas propriedades mecânicas do material, nas propriedades físico-químicas, nas propriedades de transporte, atua na condutividade térmica, difusão de aromas e em componentes de baixo peso molecular. As medidas de superfície, por adsorção de nitrogênio, são feitas a partir das pressões relativas correspondentes que aparecem nas curvas de adsorção ou dessorção para sólidos porosos e que correspondem, respectivamente, à condensação e evaporação de líquidos nos poros. É rara a literatura disponível sobre características físicas deste tipo de subproduto orgânicos na forma de

particulado. Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar diferenças na superfície da fibra de albedo de laranja, com diferentes tamanhos e submetidos a dois métodos de secagem, através de adsorção da fase gasosa à baixa temperatura.

MATERIAL E MÉTODOS: As etapas de obtenção da fibra alimentar de laranja, em laboratório, foram: limpeza das frutas, seleção, retirada da casca, separação do albedo, lavagem em água corrente. Para a secagem, utilizaram-se dois métodos: liofilização (L) e secador de leito fixo (S) a 80°C e v = 0,5 $m.s^{-1}$, ambos até peso constante. A trituração foi realizada em moinho de faca, 22.500 rpm, 15 segundos, e o peneiramento em malha Padrão Tyler. Na Tabela 1 apresentam-se as identificações das amostras, o tipo de secagem, tamanho de partícula e malha utilizada para obtenção dos intervalos granulométricos utilizados neste trabalho.

Tabela 1. Caracterização das amostras.

Amostras	*Tipo de secagem*	*Granulometria (mm)**	*Malha usada*
AL S 1	em leito fixo	0,425 a 0,300	-40 + 50
AL S 2	em leito fixo	0,300 a 0,210	-50 + 70
AL S 3	em leito fixo	0,210 a 0,149	-70 + 100
AL L 1	em liofilizador	0,425 a 0,300	-40 + 50
AL L 2	em liofilizador	0,300 a 0,210	-50 + 70
AL L 3	em liofilizador	0,210 a 0,149	-70 + 100

* Estes intervalos foram escolhidos conforme LARRAURI (1999).

Para obtenção das isotermas utilizou-se o equipamento Micromeritics Gemini 2375 V4.01 usando nitrogênio gasoso, utilizando banho de nitrogênio líquido de alta pureza. A área superficial específica multiponto foi calculada a partir da isoterma de adsorção pela teoria de BET (Brunnauer, Emmett e Taylor). A distribuição de tamanho de poro foi obtida aplicando o método BJH (Barret, Joyner e Hallenda), descrito por Webb e Orr (1997).

RESULTADOS E DISCUSSÃO: A Figura 1 apresenta isoterma de adsorção de nitrogênio para os materiais estudados. A forma obtida para as curvas é característica de uma isoterma tipo II, de acordo com a classificação da IUPAC (Sing *et al*., 1985) também encontrada para outros materiais biológicos, própria de materiais mesoporosos e macroporosos, que permite adsorção irrestrita da monocamada para acontecer à alta pressão relativa. (Rouqueirol *et al*., 1999).

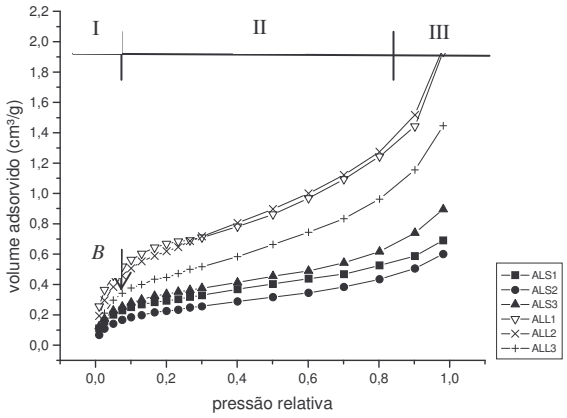


Figura 1. Isoterma de adsorção de nitrogênio para fibra alimentar de laranja.

É possível verificar nas isotermas obtidas experimentalmente, uma região linear. O ponto onde esta região começa (indicado pela seta) foi chamado de ponto *B,* por BET, e este ponto indica o término da

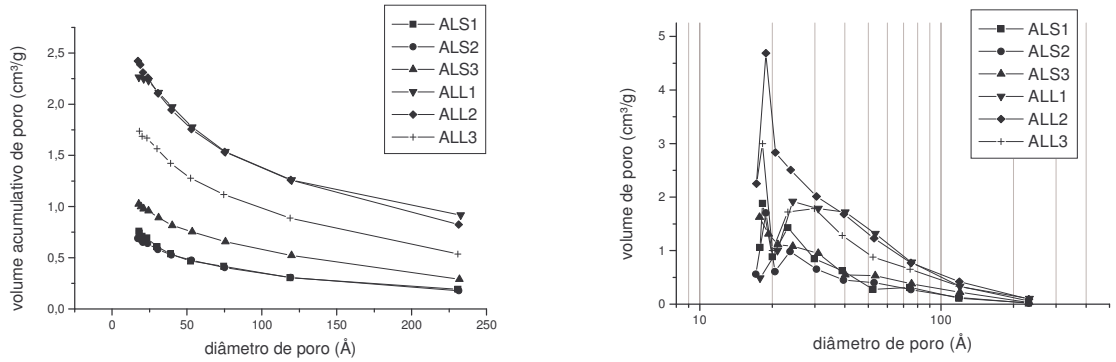
formação de uma monocamada completa de adsorbato sobre o adsorvente (I). As fases seguintes são de formação da multicamada (II) e condensação capilar (III).
Nos ensaios realizados para o albedo de laranja (Figura 1), submetidas à secagem em leito fixo, as fases de formação da monocamada e de preenchimento dos poros, correspondem a 30% do volume total adsorvido e para a fibra liofilizada, aproximadamente 25% do total. Para as amostras liofilizadas, obteve-se maior adsorção de nitrogênio do que as fibras desidratadas em leito fixo, devido às características do processo de desidratação que promove pouco dano à estrutura celular do material.
Os resultados de área superficial específica (S_{BET}), volume de mesoporos (V_m) e seu diâmetro médio de mesoporos(D_m) (BET); o volume acumulativo(V_p) e diâmetro médio de poros(D_p) (BJH) são apresentados na Tabela 2. O V_m são dados para poros em cuja condensação capilar ocorreu P/P_o abaixo de 0,30 e geralmente possuem diâmetros menores que 1000 Å (Juszczak *et al*., 2002).

Tabela 2. Propriedades físicas dos poros da fibra alimentar de laranja

Amostras	*Área superficial específica* S_{BET} (m^2/g)	*Volume de mesoporos* V_m ($cm^3.g^{-1}$) x10 ^{3}	*Volume Acumulativo de poros* Vp (cm^3/g) x 10 ^{3}	*Diâmetro médio de mesoporos* D_m (Å)	*Diâmetro médio de poros* D_p (Å)
AL S 1	0,824	0,9	0,689	46,723	69,04
AL S 2	1,033	1,1	0,759	42,120	51,07
AL S 3	1,198	1,4	1,026	48,231	67,43
AL L 1	2,244	3,0	1,812	61,218	87,37
AL L 2	2,301	3,0	2,422	50,274	66,97
AL L 3	2,100	2,2	1,322	53,124	67,71

Os resultados mostram que a S_{BET} é inversamente proporcional ao tamanho, o que assegura grande diferença na adsorção de diversas substâncias como água, óleo, etc. e nas reações quando adicionar partículas de fibra em alimentos. Comparando os métodos de secagem, verifica-se que as amostras liofilizadas apresentaram maior S_{BET}, mantendo assim, a preservação das propriedades originais do produto.
Avaliando a amostra ALL 3 observa-se que partículas menores podem ter se localizado nos espaços vazios e promovido fendas com dimensões dentro do limite de leitura do equipamento e proporcionado maior área de contato entre partículas, resultando assim em uma baixa área superficial. Svarovsky (1987) relata que a forma da partícula afeta a interação entre sólido poroso e o gás. Partículas como pós, flocos e materiais fibrosos apresentam certa obstrução do fluxo devido ao arranjo que promove maior área de contato, diminuindo assim, a $S_{BET.}$
Para ALS a S_{BET} apresentou-se diretamente proporcional ao V_m, e inversamente proporcional ao tamanho da partícula. O V_m para ALL obteve relação inversamente proporcional à diminuição do tamanho de partícula. Sendo quase 3 vezes maior do que os valores obtidos para amostra seca em leito fixo.
Pelos dados de *Dp* obtidos não se verifica correlação com a S_{BET}, estando em desacordo com Lowell e Shields (1991). Também não foi possível estabelecer relação com o tamanho das partículas. O *Dp* não tem relação com a granulometria, é um fator inerente do material e é influenciado pelo processamento. Desde que a S_{BET} é relatada por tamanho de poro, se este é preenchido com pressão menor, a mudança de volume será assumida para relatar um diferente tamanho de poro e a S_{BET} calculada será incorreta. Chesson *et al*. (1997) ressalta que em materiais biológicos, a forma do poro será sempre desviada da ideal.
As curvas de V_p versus D_p para a fibra são mostradas na Figura 2 e 3. Para fibra seca em leito fixo, encontramos S_{BET} menor. Significando que quanto menor o número de poros menor será a S_{BET}. As diferenças entre os métodos de desidratação apresentam-se significativas.
O V_m para a fibra encontra-se entre 54 e 83%. Valores próximos foram verificados para fibra com tamanho de partícula menores (intervalos de 0,42 a 0,25mm) nos dois métodos de secagem, possivelmente justificado pelo empacotamento das partículas.

Nas Figuras 2 *a* e *b* apresenta-se a curva de freqüência de poro ou distribuição de tamanho de poro para (dv_p / dr_p versus $\bar{d}_p$). Observa-se que o grupo de poro entre 17 e 20Å prevalece. O maior volume é observado para fibra do albedo da laranja liofilizada com tamanhos 2 e 3 (ALL 2 e 3), que se sobrepõem.



(a) (b)

Figura 2. Distribuição de tamanho de poro para fibra alimentar de laranja: (a) escala numérica e (b) escala logarítmica.

Comparando-se os métodos de secagem, verifica-se que ALS obteve menores valores de V_p do que ALL. Para ALS 1 e 2 é possível verificar outro grupo de poro com considerável V_p que apresenta diâmetro entre 20 e 30Å. Podemos verificar que os métodos de secagem promoveram modificações nos poros da ALS resultando em 2 grupos significativos de diâmetro de poros, mas com número de volume menor. O volume adsorvido por ALL foi maior em diâmetro de poros menores.

CONCLUSÕES: Os métodos de secagem e tamanhos de fibra promoveram consideráveis diferenças nos parâmetros estudados. Para fibra seca em leito fixo obtiveram-se dois grupos de poros de substancial volume (17 a 20 Å e de 20 a 30 Å). Para a fibra liofilizada apenas 1 grupo de poro (17 a 20 Å), mas com considerável volume adsorvido em relação à fibra seca em leito fixo. Com base na primeira fase da isoterma de adsorção, considerando o volume adsorvido pode-se afirmar que existe microporos na fibra. A área superficial específica foi maior para fibras liofilizadas e, em geral, inversamente proporcional ao tamanho da partícula.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; WODNICKA, K. Characteristics of cereal starch granules surface using nitrogen adsorption. **Journal of Food Engineering**. 54, 103-110, 2002.

LARRAURI, J.A. New approaches in the preparation of high dietary fibre powders from fruit by-products. **Trends in Food Science & Technology**. 10, 3-8, 1999.

LOWELL, S.; SHIELDS, J.E. **Powder Surface Area and Porosity**. 3.ed. London: Chapman & Hall, 1991.256p.

ROUQUEIROL, F.; ROUQUEIROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids**: principles, methodology and applications. Academic Press. Marceille – France, 1999. 467p.

SING, K.S.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEIROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems: with specil reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry.** v.57, n.4, p.603-619, 1985.

SVAROVSKY, L. **Powder Testing Guide Methods of Measuring the Physical Properties of Bulk Powders**. London: British Materials Handling Board 1987. 146p.

WEBB, P.A.; ORR,C. **Analytical methods in fine particle technology**. Micromeritics instrument Corporation. Norcross, GA. 1997, 301p.