

# Comportamento higroscópico do resíduo seco de camarão-rosa

## *Hygroscopic behavior of the dry residue of pink shrimp*

Alan Barros ASSUNÇÃO<sup>1</sup>, Rosinelson da Silva PENA<sup>2\*</sup>

### Resumo

Estudou-se o comportamento higroscópico do resíduo seco de camarão-rosa (*Peneaus subtilis*), o qual foi caracterizado como sendo rico em proteínas totais (42,59%) e resíduo mineral fixo (22,01%). Foram construídas isotermas de adsorção e dessorção de umidade a 10, 25, e 40 °C. Determinou-se o valor da monocamada e o calor de dessorção, e testou-se a aplicabilidade de treze modelos matemáticos na predição dos dados de sorção. O produto apresentou isotermas do Tipo II. Os dados de adsorção mostraram que para que o produto apresente estabilidade microbiológica ( $a_w < 0,6$ ), o resíduo seco necessitará estar com umidade inferior a 13,0 g H<sub>2</sub>O.100 g<sup>-1</sup> b.s. na adsorção e 14,0 g H<sub>2</sub>O.100 g<sup>-1</sup> b.s. na dessorção. Os valores da monocamada, para a dessorção, indicam que o resíduo não deve ser seco a níveis de umidade inferiores a 7,29 g H<sub>2</sub>O.100 g<sup>-1</sup> b.s., para evitar gasto desnecessário de energia. Os calores de dessorção evidenciaram a não necessidade de grandes quantidades de energia para secar o resíduo até níveis de umidade que o tornem microbiologicamente estável ( $a_w < 0,6$ ). De acordo com os ajustes os modelos de Oswin e Halsey (bi-paramétricos) e GAB, BET modificada, Hailwood-Horrobin, Anderson, Anderson-Hall e Gascoyne-Pethig (tri-paramétricos), podem ser utilizados na predição das isotermas de sorção do resíduo.

**Palavras-chave:** isoterma; sorção; composição; *Peneaus subtilis*.

### Abstract

A study was made of the hygroscopic behavior of the dry residue of pink shrimp (*Peneaus subtilis*), characterized as being rich in total proteins (42.59%) and ash (22.01%). Adsorption and desorption isotherms were plotted at 10, 25 and 40 °C. The monolayer and desorption heat values were determined and thirteen mathematical models were fitted to experimental data to predict the sorption data. The product presented Type II isotherms. The adsorption data indicated that the product's microbiological stability ( $a_w < 0.6$ ) would require the dry residue to contain moisture of less than 13.0 g H<sub>2</sub>O.100 g<sup>-1</sup> dry solids in adsorption and 14.0 g H<sub>2</sub>O.100 g<sup>-1</sup> dry solids in desorption. The monolayer's desorption values indicated that, in order to avoid unnecessary loss of energy, the residue should not be dried to a moisture level below 7.29 g H<sub>2</sub>O.100 g<sup>-1</sup> dry solids. The values of desorption heat indicated that large amounts of energy were not required to dry the residue to appropriate levels of moisture to attain microbiological stability ( $a_w < 0.6$ ). The best models for predicting the sorption isotherms of the residue were Oswin and Halsey (biparametric); GAB, modified BET, Hailwood-Horrobin, Anderson, Anderson-Hall and Gascoyne-Pethig (triparametric).

**Keywords:** isotherm; sorption; composition; *Peneaus subtilis*.

## 1 Introdução

A pesca de camarões no Norte do Brasil constitui-se uma das atividades de maior importância no cenário pesqueiro regional e nacional. Belém é o principal porto e a base da indústria de processamento de camarão. O camarão-rosa (*Peneaus subtilis*) se tornou a principal espécie de camarão pescado na região Norte do Brasil, de onde parte da produção industrial é destinada ao mercado externo, na forma de caudas congeladas. Apenas uma pequena parcela do camarão inteiro é processada e exportada<sup>2</sup>.

Durante o processamento do camarão, através da etapa de descasque, é gerada uma grande quantidade de resíduo sólido, devido à cabeça e às cascas corresponderem a aproximadamente 40% do peso do animal. Este resíduo é constituído por 70 a 75% de água<sup>8</sup>.

Na maioria das indústrias do estado do Pará, praticamente todo o resíduo gerado na industrialização do camarão-rosa é descartado. Uma das principais preocupações da indústria de alimentos é encontrar formas de aproveitamento dos resíduos gerados, para que os mesmos possam ser revertidos em be-

nefícios financeiros para a indústria, e para que os impactos ambientais possam ser minimizados ou até evitados<sup>13</sup>.

O resíduo da industrialização do camarão-rosa é constituído basicamente por quitina, proteínas, carbonato de cálcio e pigmentos, o que tem despertado grande interesse pelo seu reaproveitamento, buscando alternativas para o desenvolvimento de produtos com valor agregado<sup>3</sup>.

Através das isotermas de adsorção e dessorção de umidade pode-se resolver numerosos problemas de processamento e estocagem de alimentos, dentre os quais podem-se destacar: a vida de prateleira e as melhores condições de armazenamento e embalagem para o produto. Pode-se ainda prever as características finais de um produto, quando o mesmo é constituído por ingredientes com diferentes valores de atividade de água ( $a_w$ ).

Este trabalho tem como objetivo caracterizar e avaliar o comportamento higroscópico do resíduo do beneficiamento do camarão-rosa (*Peneaus subtilis*), após secagem, gerado por uma empresa sediada no estado do Pará, objetivando estabelecer condições de secagem e armazenamento para o produto.

## 2 Material e métodos

### 2.1 Matéria-prima

A matéria-prima estudada foi o resíduo (cascas e caudas) obtido como subproduto do processamento do camarão-rosa

Recebido para publicação em 30/11/2006

Aceito para publicação em 17/5/2007 (002114)

<sup>1</sup> Universidade Federal do Pará - UFPA, Belém - PA, Brasil,

E-mail: alanbarroseq@yahoo.com.br

<sup>2</sup> Faculdade de Engenharia de Alimentos - FEA, Instituto de Tecnologia - ITEC,

Universidade Federal do Pará - UFPA, Campus Universitário do Guamá,

Rua Augusto Corrêa, 1, Guamá, CEP 66075-900, Belém - PA, Brasil,

E-mail: rspena@ufpa.br

\*A quem a correspondência deve ser enviada

(*Peneaus subtilis*), por uma indústria localizada na região metropolitana de Belém - PA. O resíduo foi congelado e mantido nas condições de  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  até o momento de sua utilização, quando foi descongelado sob refrigeração a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  e submetido à secagem a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em um secador de leito fixo, com velocidade do ar de secagem de  $3\text{ m/s}$ , até peso constante.

## 2.2 Caracterização do resíduo

### Caracterização físico-química

O resíduo estudado foi submetido à caracterização físico-química, com base nas metodologias da AOAC<sup>1</sup>, sendo determinados: umidade em estufa a  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ , até peso constante (6 horas); proteínas totais, pelo método de Kjeldahl, com fator de conversão de nitrogênio para proteína de 6,25; resíduo mineral fixo (cinzas), por calcinação em mufla a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; teor de gordura (extrato etéreo), através de extração com éter de petróleo, em extrator Soxhlet.

### Avaliação microbiológica

A avaliação microbiológica do resíduo in natura foi realizada de acordo com VANDERZANT e SPLITTSTOESSER<sup>21</sup>; sendo determinados *S. aureus* e *Salmonella* sp., com base no padrão da legislação brasileira vigente<sup>5</sup>.

## 2.3 Avaliação higroscópica do resíduo seco

### Obtenção dos dados de sorção de umidade

Na obtenção dos dados de adsorção, amostras do resíduo seco, devidamente pesadas ( $\approx 0,7\text{ g}$ ) em recipientes do aparelho de atividade de água, foram submetidas à desidratação complementar, em dessecador contendo sílica-gel na base, sob vácuo e à temperatura ambiente ( $\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), por um período de 24 horas. Em seguida as amostras foram colocadas em dessecador contendo água na base e levadas para ambiente na temperatura de trabalho ( $10, 25$  e  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), com variação de  $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Para obtenção dos dados de dessorção, as mesmas amostras do produto submetidas ao processo de adsorção foram mantidas em dessecador contendo água na base, na temperatura de trabalho ( $10, 25$  e  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), por 24 horas, em ambiente com variações de temperatura de no máximo  $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para que ocorresse a umidificação das mesmas. Em seguida as amostras foram transferidas para um dessecador contendo sílica-gel na base, e o conjunto foi transferido para ambiente com temperatura controlada; nas mesmas temperaturas de trabalho.

Tanto nos ensaios de adsorção, quanto de dessorção, retiraram-se amostras em duplicata, em tempos crescentes (pseudo-equilíbrio), para determinar a umidade por diferença de massa, com o auxílio de uma balança analítica e a  $a_w$  com auxílio de um higrômetro AQUAlab 3TE. Durante todos os ensaios as amostras foram submetidas à inspeção visual, a fim de acompanhar alterações visivelmente perceptíveis como: *caking*, escurecimento e crescimento de fungos.

## Isotermas de sorção de umidade para o resíduo

Isotermas de adsorção e dessorção de umidade foram construídas para as temperaturas de  $10, 25$  e  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a partir da relação existente entre as umidades do produto e as  $a_w$  correspondentes, com auxílio do aplicativo MICROSOFT OFFICE EXCEL 2003<sup>14</sup>.

### Determinação da monocamada

A monocamada ( $m_o$ ) foi determinada através da equação de BET linearizada (Equação 1)<sup>6</sup>, com auxílio do aplicativo MICROSOFT OFFICE EXCEL 2003<sup>14</sup>.

$$\frac{a_w}{(1-a_w) \cdot m} = \frac{1}{m_o \cdot C} + \frac{(C-1)}{m_o \cdot C} \cdot a_w \quad (1)$$

onde:  $m$  é umidade ( $\text{g} \cdot 100\text{ g}^{-1}$  b.s.),  $a_w$  atividade de água,  $m_o$  monocamada ( $\text{g} \cdot 100\text{ g}^{-1}$  b.s.) e  $C$  constante relacionada ao calor de sorção.

### Determinação do calor isostérico de dessorção

O calor isostérico integral de dessorção ( $Q_{st}$ ) foi determinado utilizando a Equação 2.

$$Q_{st} = q_{st} + \Delta H_v \quad (2)$$

onde:  $q_{st}$  é o calor isostérico de dessorção e  $\Delta H_v$  a entalpia de vaporização da água na temperatura de trabalho.

O valor de  $\Delta H_v$  foi obtido a partir de tabelas de pressão de vapor, e o  $q_{st}$  determinado através da Equação de Clausius-Clapeyron (Equação 3).

$$\frac{d(\ln a_w)}{d(1/T)} = \frac{-q_{st}}{R} \quad (3)$$

Os calores isostéricos de dessorção foram determinados em diferentes níveis de umidade, a partir de valores de  $a_w$  estimados pela equação de Halsey, nas três temperaturas de trabalho, a partir das isotermas de dessorção.

### Predição das isotermas de sorção

Foram testados treze modelos matemáticos, seis bi-paramétricos (Tabela 1) e sete tri-paramétricos (Tabela 2), na predição dos dados de sorção.

A análise de regressão foi realizada com auxílio do aplicativo STATISTICA for Windows 5.5<sup>20</sup>, utilizando a metodologia de estimativa de Quasi-Newton e critério de convergência de  $10^{-4}$ . Os parâmetros utilizados para avaliar os ajustes foram: o coeficiente de determinação ( $r^2$ ) e o desvio médio relativo (P) (Equação 4); para subsidiar a seleção do melhor modelo.

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|m_{\text{exp}} - m_{\text{pre}}|}{m_{\text{exp}}} \quad (4)$$

Identificados os modelos com os melhores ajustes, com base em  $r^2$  e P foram representadas graficamente (Figura 4) as correlações entre os valores de  $m$ , determinados a partir dos dados experimentais ( $m$  observado) e preditos ( $m$  predito).

**Tabela 1.** Modelos bi-paramétricos utilizados na predição de isotermas de sorção.

Nome da equação	Modelos	Referência
Kuhn	$m = -\frac{a}{\ln a_w} + b$	CHIRIFE e IGLESIAS <sup>7</sup>
Henderson	$m = \left[ \frac{-\ln(1 - a_w)}{a} \right]^{\frac{1}{b}}$	CHIRIFE e IGLESIAS <sup>7</sup>
Oswin	$m = a \left[ \frac{a_w}{1 - a_w} \right]^b$	CHIRIFE e IGLESIAS <sup>7</sup>
Halsey	$m = \left[ \frac{-a}{\ln a_w} \right]^{\frac{1}{b}}$	CHIRIFE e IGLESIAS <sup>7</sup>
Smith	$m = a - b \cdot \ln(1 - a_w)$	CHIRIFE e IGLESIAS <sup>7</sup>
Mizrahi	$a_w = \frac{a + m}{b + m}$	CHIRIFE e IGLESIAS <sup>7</sup>

m = umidade; m<sub>0</sub> = monocamada; a<sub>w</sub> = atividade de água; e a, b = constantes.

### 3 Resultados e discussões

#### 3.1 Caracterização do resíduo

##### Avaliação microbiológica do resíduo

Os resultados da avaliação microbiológica realizada no resíduo in natura são apresentados na Tabela 3, os quais de-

**Tabela 3.** Resultados da caracterização microbiológica do resíduo do camarão.

Determinações	Resíduo do camarão	Brasil (2001)
<i>S. aureus</i> (UFC.g <sup>-1</sup> )	<10 <sup>1</sup>	<10 <sup>3</sup>
<i>Salmonella</i> sp.	ausência	ausência

monstram que o mesmo se encontrava em condições microbiológicas favoráveis para o estudo, dentro do padrão estabelecido pela legislação brasileira<sup>5</sup>.

##### Caracterização físico-química do resíduo seco

A composição centesimal do resíduo após secagem e moagem é apresentada na Tabela 4. Como pode ser observado, o produto é rico em proteínas totais e apresenta um elevado teor de resíduo mineral fixo (cinzas).

**Tabela 4.** Caracterização físico-química do resíduo do camarão.

Determinações	Resíduo do camarão*
Umidade	8,28 ± 0,08**
Resíduo mineral fixo (cinzas)	22,01 ± 0,19**
Gorduras	0,94 ± 0,03**
Proteínas totais (N x 6,25)	42,59 ± 1,09**

\*Resultados expressos em g.100 g<sup>-1</sup> b.s.; \*\*Desvio padrão; e b.s. – base seca.

Apesar de não ter sido avaliada a composição das cinzas, de acordo com ASSENHAIMER<sup>3</sup> o principal constituinte é o carbonato de cálcio, o que faz com que o produto figure como uma importante fonte de cálcio. Porém, esse é de difícil di-

**Tabela 2.** Modelos tri-paramétricos utilizados na predição de isotermas de sorção.

Nome da equação	Modelos	Referência
GAB	$m = \frac{m_0 \cdot c \cdot k \cdot a_w}{\left[ (1 - k \cdot a_w) \cdot (1 + (c - 1) \cdot k \cdot a_w) \right]}$	MAROU LIS et al. <sup>12</sup>
BET	$m = \frac{m_0 \cdot c \cdot a_w}{1 - a_w} \cdot \left( \frac{1 - (n + 1) \cdot a_w^n + n \cdot a_w^{n+1}}{1 - (1 - c) \cdot a_w - c \cdot a_w^{n+1}} \right)$	PARK e NOGUEIRA <sup>16</sup>
BET modificada	$m = \frac{m_0 \cdot c \cdot a_w}{\left[ (1 - k \cdot a_w) \cdot (1 + (c - k) \cdot a_w) \right]}$	JAAFAR e MICHALOWSKI <sup>10</sup>
Hailwood e Horrobin	$m = \frac{a_w}{(a + b \cdot a_w + c \cdot a_w^2)}$	CHIRIFE e IGLESIAS <sup>7</sup>
Anderson	$m = \frac{m_0 \cdot c \cdot k \cdot a_w}{\left[ 1 + (c - 2) \cdot k \cdot a_w + (1 - c) \cdot k^2 \cdot a_w^2 \right]}$	BOQUET, CHIRIFE e IGLESIAS <sup>4</sup>
Anderson e Hall	$m = \frac{m_0 \cdot c \cdot a_w}{\left[ 1 + (c - 2 \cdot k) \cdot a_w + (k^2 - c \cdot k) \cdot a_w^2 \right]}$	BOQUET, CHIRIFE e IGLESIAS <sup>4</sup>
Gascoyne e Pethig	$m = \frac{m_0 \cdot c \cdot k \cdot a_w}{\left[ 1 + (c - 2 \cdot k) \cdot a_w + (k - c) \cdot k^2 \cdot a_w^2 \right]}$	BOQUET, CHIRIFE e IGLESIAS <sup>4</sup>

m = umidade; m<sub>0</sub> = monocamada; a<sub>w</sub> = atividade de água; e a, b, c, k, n = constantes.

gestibilidade, devido ao carbonato de cálcio ser insolúvel em meio aquoso.

Outro ponto que merece destaque na composição do produto é o fato do mesmo apresentar um teor quase que insignificante de gordura (<1%), o que o torna bastante recomendável para utilização em uma dieta alimentícia que necessite de baixas quantidades de gordura; seja para animais ou para humanos.

### 3.2 Avaliação higroscópica do produto

#### Isotermas de sorção de umidade

Os dados de adsorção e dessorção de umidade para o resíduo do camarão-rosa seco, obtidos a 10, 25 e 40 °C, são apresentados na Tabela 5.

As isotermas de adsorção e dessorção de umidade do produto são apresentadas na Figura 1, evidenciando o efeito da temperatura, e na Figura 2, evidenciando o efeito de histerese.

As isotermas de adsorção e dessorção comportaram-se como do Tipo II, de acordo com a classificação da IUPAC<sup>9</sup>, ou

seja, apresentam o formato de uma sigmóide. Produtos ricos em proteína e/ou amido, como é o caso do produto estudado (42,56% de proteínas), apresentam isotermas com este formato<sup>19</sup>.

Analisando a Figura 1a, observa-se que a variação na umidade de equilíbrio é linear até uma  $a_w$  de 0,5 ( $\Delta m$  5 g H<sub>2</sub>O.100 g<sup>-1</sup> b.s.), aumentando exponencialmente a partir deste valor. Isso indica que o produto expira maiores cuidados ao ser manipulado ou armazenado em ambientes com umidades relativas superiores a 50%, pois estará mais susceptível a umidificação e em função do nível de  $a_w$  atingido, mais propício a deteriorações causadas por reações indesejáveis e proliferação de microorganismos.

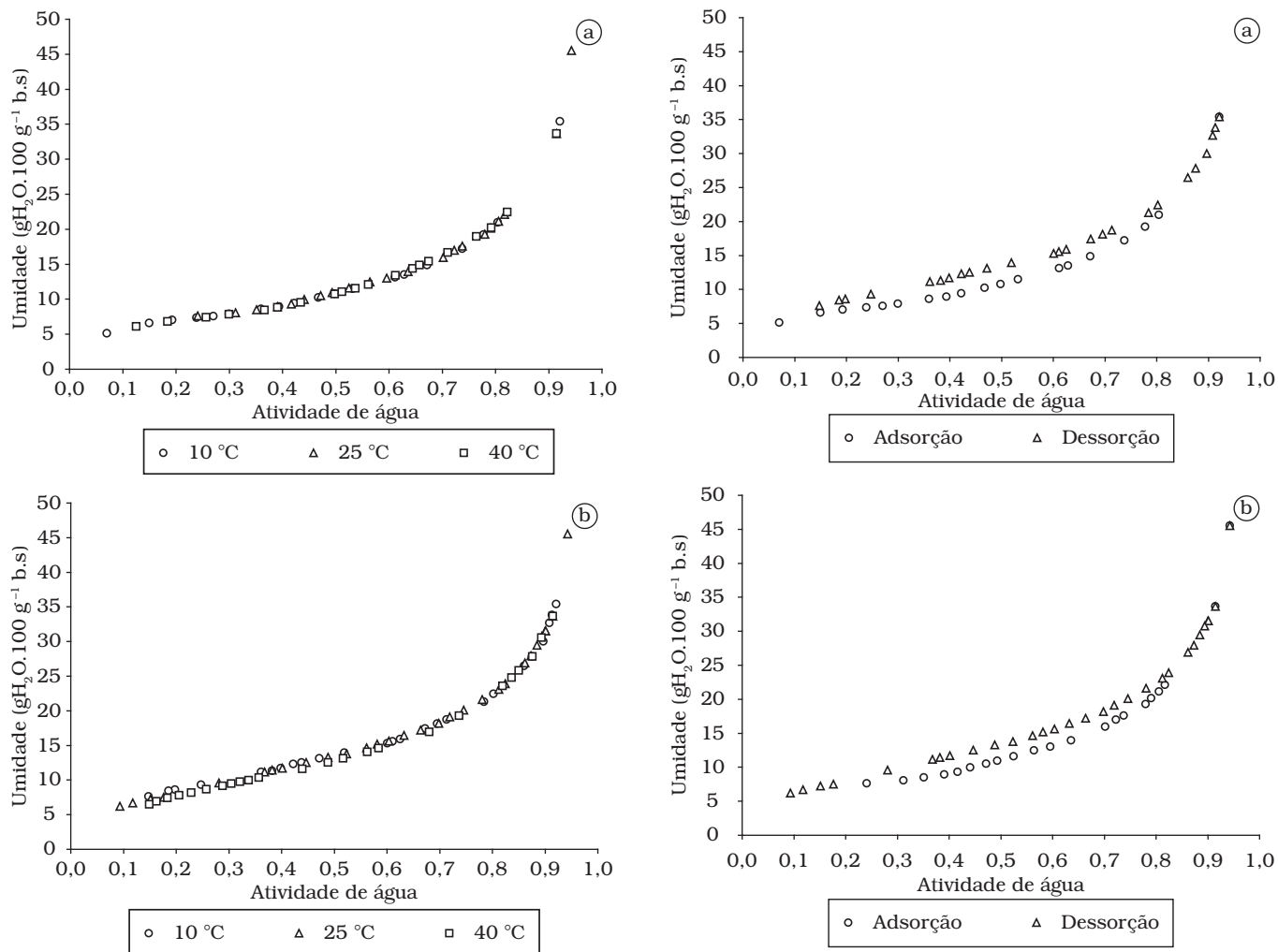
Na Figura 2 estão evidenciados os efeitos de histerese para as três temperaturas estudadas. Pode-se observar que tal efeito é semelhante nos três casos, iniciando na região de condensação capilar ( $a_w \approx 0,8$ ) e prolongando-se até a região da monocamada ( $a_w \approx 0,2$ ). O comportamento está de acordo com a teoria clássica de LABUZA<sup>11</sup>

Com base nos dados de adsorção da Tabela 5, o produto apresentará estabilidade microbiológica ( $a_w < 0,6$ ) se estiver com umidade inferior a 13 g.100 g<sup>-1</sup> b.s. para a adsorção, e

**Tabela 5.** Dados de sorção para o resíduo do camarão-rosa seco.

Adsorção						Dessorção					
10 °C		25 °C		40 °C		10 °C		25 °C		40 °C	
$a_w$	m*	$a_w$	m*	$a_w$	m*	$a_w$	m*	$a_w$	m*	$a_w$	m*
0,07	5,14	0,24	7,60	0,13	6,09	0,92	35,43	0,94	45,52	0,91	33,67
0,15	6,60	0,31	8,05	0,18	6,79	0,91	33,81	0,91	33,67	0,89	30,54
0,19	7,04	0,35	8,52	0,26	7,43	0,91	32,66	0,90	31,52	0,88	27,83
0,24	7,37	0,39	8,93	0,30	7,86	0,90	30,03	0,90	31,51	0,85	25,82
0,27	7,59	0,42	9,33	0,37	8,42	0,88	27,82	0,89	30,75	0,84	24,78
0,30	7,90	0,44	9,97	0,39	8,84	0,86	26,46	0,88	29,47	0,82	23,60
0,36	8,59	0,47	10,51	0,43	9,53	0,80	22,43	0,87	27,93	0,74	19,30
0,39	8,93	0,49	10,93	0,50	10,75	0,78	21,30	0,86	26,90	0,68	16,95
0,42	9,43	0,53	11,62	0,51	11,06	0,71	18,73	0,82	23,91	0,58	14,60
0,47	10,23	0,56	12,47	0,54	11,56	0,70	18,16	0,81	23,12	0,56	14,03
0,50	10,76	0,60	13,03	0,56	12,08	0,67	17,40	0,78	21,61	0,52	13,14
0,53	11,51	0,64	13,96	0,61	13,38	0,63	15,89	0,75	20,12	0,49	12,54
0,61	13,14	0,70	15,97	0,64	14,38	0,61	15,57	0,72	19,14	0,44	11,62
0,63	13,53	0,72	17,01	0,66	14,86	0,60	15,29	0,70	18,17	0,36	10,37
0,67	14,86	0,74	17,62	0,67	15,40	0,52	13,97	0,66	17,23	0,34	9,99
0,74	17,21	0,78	19,30	0,71	16,67	0,47	13,13	0,63	16,45	0,32	9,74
0,78	19,24	0,79	20,14	0,76	18,93	0,44	12,54	0,60	15,65	0,30	9,47
0,80	20,95	0,81	21,11	0,79	20,19	0,42	12,28	0,58	15,22	0,29	9,13
0,92	35,43	0,82	22,09	0,82	22,46	0,40	11,73	0,56	14,67	0,26	8,66
-	-	0,91	33,67	0,91	33,67	0,38	11,33	0,52	13,77	0,23	8,19
-	-	0,94	45,52	-	-	0,36	11,15	0,49	13,28	0,21	7,78
-	-	-	-	-	-	0,25	9,32	0,45	12,50	0,18	7,41
-	-	-	-	-	-	0,20	8,63	0,40	11,71	0,16	6,93
-	-	-	-	-	-	0,19	8,44	0,38	11,44	0,15	6,50
-	-	-	-	-	-	0,15	7,62	0,37	11,14	-	-
-	-	-	-	-	-	0,06	5,55	0,28	9,57	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	0,18	7,50	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	0,15	7,24	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	0,12	6,71	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	0,09	6,22	-	-

\*Umidade (g H<sub>2</sub>O.100<sup>-1</sup> g b.s.); e os valores são médias de duas determinações.



**Figura 1.** Isotermas de a) adsorção e b) dessorção do resíduo do camarão-rosa.

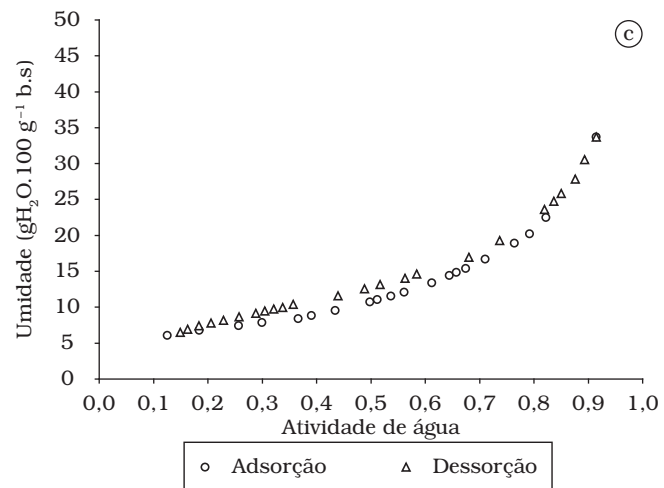
14,0 g H<sub>2</sub>O.100 g<sup>-1</sup> b.s. para a dessorção; na faixa de temperatura estudada.

*Determinação da monocamada*

Os valores da umidade equivalente à monocamada ( $m_0$ ) para adsorção e dessorção, calculados pelas equações BET linearizada e BET geral, são apresentados na Tabela 6, juntamente com os valores das demais constantes e do coeficiente de determinação ( $r^2$ ).

Os valores de  $m_0$  para o processo de adsorção e dessorção são estatisticamente iguais, com 95% de confiabilidade ( $\alpha = 0,05$ ), independente de terem sido determinados pela equação BET linearizada ou BET geral. Os  $m_0$  calculados pela equação BET foram, para todas as condições estudadas, inferiores aos calculados pela equação BET linearizada; sendo, em média, 4,4 e 19% inferiores, para adsorção e dessorção, respectivamente.

Tomando como referência os valores de  $m_0$  determinados pela equação BET linearizada, por ser a mais empregada e



**Figura 2.** Isotermas de sorção do resíduo: a) 10 °C; b) 25 °C; e c) 40 °C.

recomendada para tal fim, são observados valores médios de 5,16 g H<sub>2</sub>O.100 g<sup>-1</sup> b.s. e 7,29 g H<sub>2</sub>O.100 g<sup>-1</sup> b.s., para os processos de adsorção e dessorção, respectivamente.

Com base no valor de  $m_0$  para o processo de dessorção, recomenda-se não secar o resíduo estudado a níveis de umidade inferiores a 7,29 g H<sub>2</sub>O.100 g<sup>-1</sup> b.s., para evitar gasto desneces-

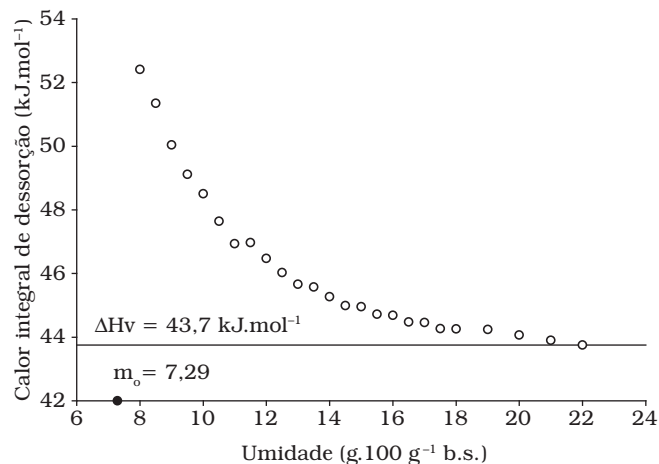
**Tabela 6.** Parâmetros BET para os dados de sorção do resíduo do camarão-rosa.

Isotermas	10 °C				25 °C				40 °C			
	C	m <sub>o</sub>	n	r <sup>2</sup>	C	m <sub>o</sub>	n	r <sup>2</sup>	C	m <sub>o</sub>	n	r <sup>2</sup>
Adsorção (BET linearizada)	90,81	5,24	-	0,9996	35,14	4,91	-	0,9997	234,00	5,34	-	0,9998
Dessorção (BET linearizada)	81,65	7,20	-	0,9993	27,41	7,45	-	0,9992	22,74	7,21	-	0,9997
Adsorção (BET geral)	185,0	5,01	16,2	0,9792	169,8	4,72	21,1	0,9608	153,7	5,11	14,7	0,9823
Dessorção (BET geral)	105,5	6,31	10,8	0,9703	147,8	5,91	12,8	0,9408	142,0	6,17	10,7	0,9849

sário de energia. Como nesse nível de umidade a  $a_w$  do produto é inferior 0,2, a estabilidade microbiológica do mesmo estará altamente assegurada.

#### Determinação do calor de dessorção

Os calores integrais de dessorção, determinados em diferentes níveis de umidade, são apresentados na Figura 3; os quais foram obtidos acrescentando-se aos calores de dessorção, o calor latente de vaporização da água ( $\Delta H_v$ ): 43,7 kJ.mol<sup>-1</sup> para a temperatura média de trabalho a 25 °C.

**Figura 3.** Calor de dessorção para o resíduo de camarão-rosa.

Observa-se que as variações no calor de dessorção, na faixa de umidade considerada (8 a 22 g H<sub>2</sub>O.100 g<sup>-1</sup> b.s.), foram pequenas em relação ao calor latente de vaporização da água; chegando a ser no máximo 20% superior ao mesmo. Comportamentos semelhantes, para o calor de sorção, foram observados por MOLINA FILHO et al.<sup>15</sup>, RAHMAN et al.<sup>17</sup> e SABLANI et al.<sup>18</sup>, ao estudarem diferentes espécies de pescados.

O comportamento do calor de dessorção indica que a secagem do resíduo estudado não demandará grande quantidade de energia, para que seja garantida a sua estabilidade microbiológica ( $m \leq 14$  g H<sub>2</sub>O.100 g<sup>-1</sup> b.s. para  $a_w < 0,6$ ) ( $\approx 45$  kJ.mol<sup>-1</sup>). Se o objetivo for secar o resíduo até que seja atingido o valor da monocamada (7,29 g H<sub>2</sub>O.100 g<sup>-1</sup> b.s.), ainda assim a

quantidade de energia demandada pode ser considerada baixa ( $\approx 53$  kJ.mol<sup>-1</sup>).

#### Predição das isotermas de sorção

Nas Tabelas 7 e 8 encontram-se os valores dos coeficientes de determinação ( $r^2$ ) e desvios médios relativos (P), utilizados para avaliar os ajustes dos dados de adsorção e dessorção do resíduo aos modelos matemáticos.

Analisando os valores de  $r^2$  e P constata-se que os modelos bi-paramétricos de Oswin e Halsey, e os tri-paramétricos de GAB, BET modificada, Hailwood-Horrobin, Anderson, Anderson-Hall e Gascoyne-Pethig foram os que apresentaram os melhores ajustes para a predição das isotermas de sorção do produto, por apresentarem os melhores coeficientes de determinação ( $r^2 \approx 1$ ) e os menores valores de P. Considerou-se um bom ajuste para valores de P inferiores a 5%.

De uma maneira geral os modelos tri-paramétricos de GAB, BET modificada, Hailwood-Horrobin, Anderson, Anderson-Hall e Gascoyne-Pethig podem prever as isotermas de sorção do produto, por apresentarem valores de P inferiores a 5%. Já comparando os modelos bi-paramétricos de Oswin e Halsey pode-se afirmar que o modelo de Halsey se sobressai em relação ao modelo de Oswin, por apresentar um menor valor de P.

O modelo de Halsey foi o único que apresentou valores de P inferiores a 5%, tanto para a adsorção, quanto para a dessorção, em todas as condições de temperatura estudadas. Este modelo tem ainda a vantagem de apresentar apenas dois parâmetros, sendo de mais fácil solução matemática, através de regressão linear. Com base nisso é o modelo mais indicado para ser utilizado na predição dos dados de sorção do resíduo estudado.

Na Figura 4 são representadas graficamente as correlações entre os valores de umidade ( $m$ ), determinados a partir dos dados experimentais ( $m$  observado) e preditos ( $m$  predito), para modelos com os melhores ajustes.

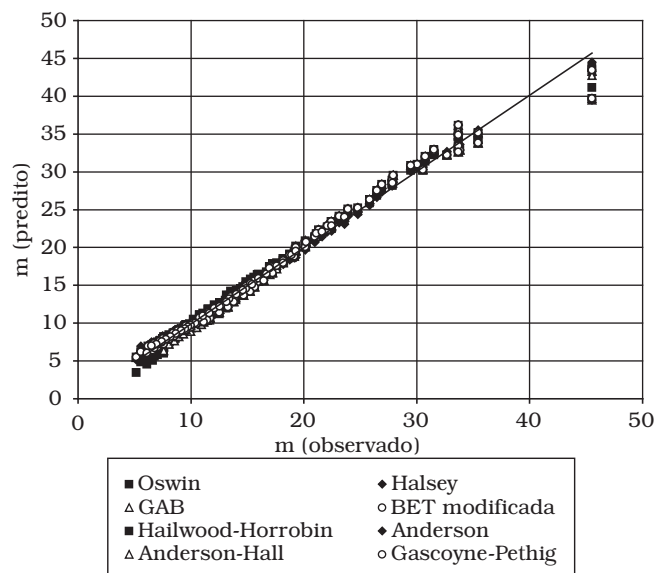
Através da figura é possível observar as excelentes concordâncias entre os referidos valores, o que vem reforçar a aplicabilidade dos modelos na predição das isotermas de sorção do produto. As correlações comprovaram que o modelo de Halsey apresentou os melhores ajustes em relação aos demais; reforçando assim sua indicação na predição das isotermas de adsorção e dessorção de umidade do resíduo do camarão-rosa seco.

**Tabela 7.** Coeficientes de determinação ( $r^2$ ) obtidos através dos ajustes.

	Equação	Adsorção			Dessorção			Média
		10 °C	25 °C	40 °C	10 °C	25 °C	40 °C	
Modelos bi-paramétricos	Kuhn	0,9529	0,9707	0,9434	0,9511	0,9507	0,9521	0,9535
	Handerson	0,9300	0,9473	0,9525	0,9663	0,9495	0,9810	0,9544
	Oswin	0,9872	0,9921	0,9932	0,9961	0,9889	0,9992	0,9928
	Halsey	0,9994	0,9977	0,9979	0,9975	0,9932	0,9969	0,9971
	Smith	0,9732	0,9548	0,9826	0,9922	0,9755	0,9970	0,9792
	Mizrahi	0,9672	0,9859	0,9872	0,9109	0,9382	0,9526	0,9570
Modelos tri-paramétricos	GAB	0,9988	0,9892	0,9988	0,9936	0,9768	0,9978	0,9925
	BET	0,9792	0,9608	0,9823	0,9703	0,9408	0,9849	0,9697
	BET modificada	0,9988	0,9906	0,9988	0,9936	0,9769	0,9978	0,9928
	Hailwood-Horrobin	0,9988	0,9923	0,9988	0,9936	0,9769	0,9978	0,9930
	Anderson	0,9987	0,9894	0,9988	0,9936	0,9768	0,9978	0,9925
	Anderson-Hall	0,9988	0,9855	0,9988	0,9936	0,9769	0,9978	0,9919
	Gascoyne-Pethig	0,9989	0,9906	0,9988	0,9936	0,9769	0,9978	0,9928

**Tabela 8.** Desvios médios relativos (P) obtidos através dos ajustes.

	Equação	Adsorção			Dessorção			Média
		10 °C	25 °C	40 °C	10 °C	25 °C	40 °C	
Modelos bi-paramétricos	Kuhn	12,0	10,4	11,4	12,9	13,9	12,0	12,1
	Handerson	15,3	12,9	10,4	10,1	10,9	7,7	11,2
	Oswin	7,1	4,5	4,2	3,3	4,0	1,5	4,1
	Halsey	1,4	1,5	2,1	2,8	4,0	3,3	2,5
	Smith	7,7	9,2	5,5	4,2	4,3	2,4	5,6
	Mizrahi	15,4	3,6	4,6	24,0	13,4	13,1	12,6
Modelos tri-paramétricos	GAB	1,8	4,6	1,4	3,2	5,3	2,2	3,1
	BET	7,8	11,0	5,6	8,0	8,5	5,2	7,7
	BET modificada	1,8	3,8	1,3	3,3	5,8	2,2	3,0
	Hailwood-Horrobin	1,8	3,7	1,3	3,3	5,8	2,2	3,0
	Anderson	1,9	4,5	1,3	3,3	5,4	2,2	3,1
	Anderson-Hall	1,8	6,9	1,3	3,3	5,8	2,2	3,6
	Gascoyne-Pethig	1,8	3,8	1,3	3,3	5,8	2,2	3,0

**Figura 4.** Correlação entre m observado em predito por diferentes modelos.

## 4 Conclusões

O resíduo do camarão-rosa estudado foi avaliado como microbiologicamente apropriado para consumo, de acordo com a legislação vigente.

O produto da secagem do resíduo do camarão-rosa foi caracterizado como sendo rico em proteína total e resíduo mineral fixo.

O resíduo seco apresentou isotermas de sorção do Tipo II, estando de acordo com sua composição.

Recomenda-se acondicionar o resíduo seco em embalagens apropriadas, quando o mesmo for armazenado em ambientes com umidade relativa superior a 50%, para minimizar o ganho de umidade.

Com base nos valores de dessorção, para secar o produto até que sua estabilidade microbiológica seja assegurada ( $a_w < 0,6$ ), demanda-se praticamente o calor latente de vaporização da água.

De acordo com os coeficientes de determinação ( $r^2$ ) e desvios médios relativos (P), as equações bi-paramétricas de

Oswin e Halsey e as tri-paramétricas de GAB, BET modificada, Hailwood-Horrobin, Anderson, Anderson-Hall e Gascoyne-Pe-thig podem ser utilizadas, com excelentes ajustes, na predição das isotermas de sorção do resíduo estudado.

Por ter ajustado bem os dados de adsorção e dessorção do resíduo, em todas as condições de temperatura estudadas, e por ser de mais fácil solução matemática, o modelo de Halsey é o mais indicado na predição dos dados de sorção do produto.

### Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e a Amazonas Indústrias Alimentícias S/A – AMASA (Belém - PA).

### Referências bibliográficas

1. AOAC. (Association of Official Analytical Chemists) **Official methods of Analysis**. 16<sup>o</sup> ed., 3<sup>rd</sup> rev, 1997.
2. ARAGÃO, J. A. N. et al. A exploração camaroeira na costa norte do Brasil. **Bol. Téc. Cient. CEPNOR**, v. 1, n. 1, p. 11-44, 2001.
3. ASSENHAIMER, C. **Purificação de águas contendo íons sulfato usando resíduos do processamento do camarão**. XIX Prêmio Jovem Cientista, 2003. Disponível em: <www.lapes.ufrgs.br/ltn/pdf/Cristiane.pdf>. Acesso em: 4 de abril de 2006.
4. BOQUET, R.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. On the equivalence of isotherm equations. **Journal of Food Technology**, v. 15, n. 3, p. 345-349, 1980.
5. BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n<sup>o</sup> 12, de 02 de janeiro de 2001. Regulamento Técnico sobre padrões microbiológicos para alimentos. Diário Oficial da **República Federativa do Brasil**. Brasília 10 jan. 2001.
6. BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
7. 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.
8. GILDBERG, A.; STENBERG, E. A new process for advanced utilization of shrimp waste. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 8-9, p. 09-812, 2001.
9. IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. Reporting physisorption data for gas / solid systems. **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
10. JAAFAR, F.; MICHALOWSKI, S. Modified BET equation for sorption/desorption isotherms. **Drying Technology**, v. 8, n. 4, p. 811-827, 1990.
11. LABUZA, T. P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**, v. 22, n. 3, p. 263-272, mar, 1968.
12. MAROULIS, Z. B. et al. Application of the GAB model to the sorption isotherms for dried fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 7, n. 1, p. 63-70, 1988.
13. MENDONÇA, N. B. **Caracterização e secagem do segundo resíduo da industrialização do suco de maracujá em secador de leito fixo**. Trabalho de Conclusão de Curso / DEQAL / CT / UFPA, Belém, Brasil, 2005. 65 p.
14. MICROSOFT OFFICE EXCEL 2003. **Microsoft Office Standard Edição 2003 para Alunos e Professores**. Quito (Equador): SIGNUM Cia. Ltda., 2002.
15. MOLINA FILHO, L. et al. Influência da temperatura e da concentração do cloreto de sódio (NaCl) nas isotermas de sorção da carne de tambaqui (*Colossoma macroparum*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 2, p. 453-458, 2006.
16. PARK, K. J.; NOGUEIRA, R. I. Modelos para ajuste de isotermas de sorção de alimentos. **Engenharia Rural**, Piracicaba, v. 3, n. 1, p. 80-6, 1992.
17. RAHMAN, M. S. et al. Water adsorption isotherms of freeze-dried tuna meat. **Transactions of the ASAE**, v. 45, n. 3, p. 767-772, 2002.
18. SABLANI, S. S. et al. Water sorption isotherms of freeze dried fish sardines. **Drying Technology**, v. 19, n. 3/4, p. 673-680, 2001.
19. SALWIN, H. Moisture levels required for stability in dehydrated foods. **Food Technology**, v. 17, n. 9, p. 1114-1121, 1963.
20. STATISTICA for Windows 5. 5. **Computer program manual**. Tulsa: StatSoft, Inc., 2000.
21. VANDERZANT, C., SPLITTSTOESSER, D. F. **Compendium of methods for the microbiological examination of food**. Washington: American Public. Health Association, 1992.