

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE FOLHAS DE NIM (*AZADIRACHTA INDICA*) DESIDRATADAS

E. D. T. PARCKERT¹, I. R. S. BITTAR², G. M. de ALMEIDA³, A. C. de SOUZA⁴

¹ Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Biociências Aplicadas

^{2,3,4} Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Engenharia de Alimentos

RESUMO – *Azadirachta indica*, mais conhecida como Nim, é uma árvore nativa da Índia, muito cultivada no Oriente, com inúmeros benefícios comprovados. Com a finalidade de se conhecer condições adequadas de armazenamento das folhas, que são susceptíveis à adsorção e dessorção de água, é importante correlacionar a sua umidade de equilíbrio com a umidade relativa de armazenamento, o que pode ser feito por meio de isotermas de sorção. O presente trabalho teve como objetivo obter as curvas de adsorção de folhas desidratadas de Nim, nas temperaturas de 20, 30 e 40°C, com atividades de água variando de 0,235 a 0,855. O teor de umidade das folhas do Nim in natura, obtido em duplicata por aquecimento infravermelho a 80°C, foi de $62,98 \pm 3,88\%$ (b.u.). As folhas foram desidratadas por secagem convectiva com circulação forçada de ar a $35 \pm 2^\circ\text{C}$, por aproximadamente 3 dias, até atingirem massa constante. Após desidratação, quantificou-se o teor residual de umidade das folhas por método gravimétrico em estufa convencional, em triplicada, sendo o valor obtido igual a $4,85 \pm 0,05\%$ (b.u.). A determinação da umidade de equilíbrio das folhas secas do Nim foi realizada em duplicata, em três diferentes temperaturas, sendo 20°C, 30°C e 40°C e em ambientes com atividades de água variando de 0,235 a 0,855. A umidade de equilíbrio das folhas, foi alcançada em 18 dias para a temperatura de 20°C, 17 dias para 30°C e 11 dias para a temperatura de 40°C. Com os valores de umidade de equilíbrio e, conhecidos os valores da atividade de água dos sais nas três diferentes temperaturas, foram traçadas as curvas das isotermas de adsorção das folhas secas de Nim, as quais apresentaram comportamento semelhante ao tipo 2, típico de produtos biológicos. Notou-se que houve menor adsorção de umidade com o aumento da temperatura, fenômeno esperado, já que as moléculas de água têm dificuldade de se ligarem ao produto em temperaturas mais elevadas.

1. INTRODUÇÃO

Azadirachta indica, mais conhecida como Nim, é uma árvore nativa da Índia pertencente à família Meliaceae. Muito cultivada no Oriente, a planta possui inúmeros benefícios à saúde

humana e animal. É fonte de metabólitos secundários com atividade biológica, os quais são de grande interesse nas pesquisas científicas (Mossini; Kimmelmeier, 2004).

Atualmente, a procura por métodos ambientalmente corretos no controle de pragas vem aumentando, o que impulsionou estudos envolvendo a planta Nim. Um de seus compostos bioativos mais estudados é a azadiractina A, a qual tem a capacidade de dificultar o crescimento de pragas agrícolas (Mossini; Kimmelmeier, 2004).

Há métodos que auxiliam o aumento da concentração dos compostos bioativos presentes na folha da *Azadirachta indica*, sendo um deles o de secagem, o qual traz inúmeros benefícios ao produto. Além de aumentar a concentração dos compostos bioativos, proporciona melhores condições de armazenamento.

Durante o período de armazenamento é importante que se conheça duas variáveis: a umidade de equilíbrio do produto e a umidade relativa do ambiente ao qual ele está submetido. Para correlacionar essas duas variáveis, utilizam-se as curvas de isotermas, que fornecem informações detalhadas da interação entre elas.

A isoterma é uma curva de sorção que relaciona o equilíbrio entre a atividade de água do meio com a quantidade de água sorvida pelo produto após um determinado tempo a uma temperatura constante. Por meio dessa curva consegue-se determinar condições adequadas para o armazenamento e processamento de produtos susceptíveis à adsorção e dessorção de água.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Como matéria-prima, foram utilizadas folhas da árvore Nim (*Azadirachta indica*), cultivada no município de Uberaba – MG. Para obtenção de ambientes com diferentes atividades de água foram utilizados os seguintes reagentes: acetato de potássio P.A. (Dinâmica), brometo de sódio P.A. (Dinâmica), cloreto de magnésio P.A. (Synth), iodeto de potássio (Synth), cloreto de sódio (Synth), cloreto de potássio (Synth). O procedimento experimental foi realizado no Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (ICTE/UFTM).

2.1 Recepção do material

Ramos da árvore do Nim (Figura 1a) foram colhidos manualmente em Janeiro de 2017. Folhas danificadas, partes de outros vegetais e materiais estranhos foram descartados. As folhas selecionadas foram utilizadas nesta pesquisa (Figura 1b).

2.2 Teor de umidade das folhas do Nim *in natura*

A determinação da umidade das folhas do Nim *in natura* foi realizada, em duplicata, utilizando um determinador de umidade por aquecimento infravermelho (IV2500, Gehaka). As folhas foram trituradas manualmente e a massa foi quantificada em uma balança analítica modelo AUY 220, Shimadzu. A amostra foi encaminhada ao determinador de umidade por aquecimento infravermelho a uma temperatura de 80°C, para obtenção do teor de umidade (b.s.).



Figura 1 - Partes do Nim: a) Ramo, b) Folhas

2.3 Secagem das folhas de Nim

A secagem foi realizada em secador de bandejas com circulação forçada de ar a 35 ± 2)°C, por aproximadamente 3 dias, até atingirem massa constante. Finalizado o processo, as folhas secas foram armazenadas em recipiente com sílica gel ativada (0% de umidade relativa) para evitar ganho de umidade, até serem submetidas à etapa posterior.

2.4 Determinação do teor de umidade residual após secagem

A determinação do teor de umidade residual das folhas do Nim foi realizada, em triplicata, usando método gravimétrico convencional, por meio da perda até massa constante. Aliquotas de folhas de Nim foram colocadas em placas de vidro e submetidas ao processo de secagem em estufa convencional (402\D, Ethik) a 105°C. Após atingirem massa constante, o teor de umidade em base úmida foi calculado.

2.5 Preparo dos recipientes das isotermas

Para se obter um ambiente com umidade relativa controlada, foram utilizados recipientes herméticos, com aproximadamente 200 mL de soluções salinas saturadas (Figura 2a). Um tripé foi disposto para suportar o recipiente com a amostra, impedindo o contato do produto com a solução. O recipiente foi confeccionado manualmente em tela de alumínio (Figura 2b), onde as amostras de folhas de Nim foram adicionadas (Figura 2c).

2.6 Preparo das soluções saturadas

As soluções saturadas foram preparadas de acordo com a norma ASTM E104-02 (2012), misturando-se cada reagente com água destilada em excesso (até evidenciar líquido livre na superfície do recipiente). Os valores de saturação de cada sal foram obtidos da literatura (FREITAS et al., 2016; MORITA; ASSUMPCÃO, 2007). Para a realização do presente trabalho, a saturação foi obtida em relação a 15 mL de água destilada, utilizando-se os seguintes valores de massa para cada sal: 37,95 g de acetato de potássio, 10,99 g de brometo de sódio, 25,05 g de

cloreto de magnésio, 21,45 g de iodeto de potássio, 4,99 g de cloreto de sódio e 4,95 g de cloreto de potássio.

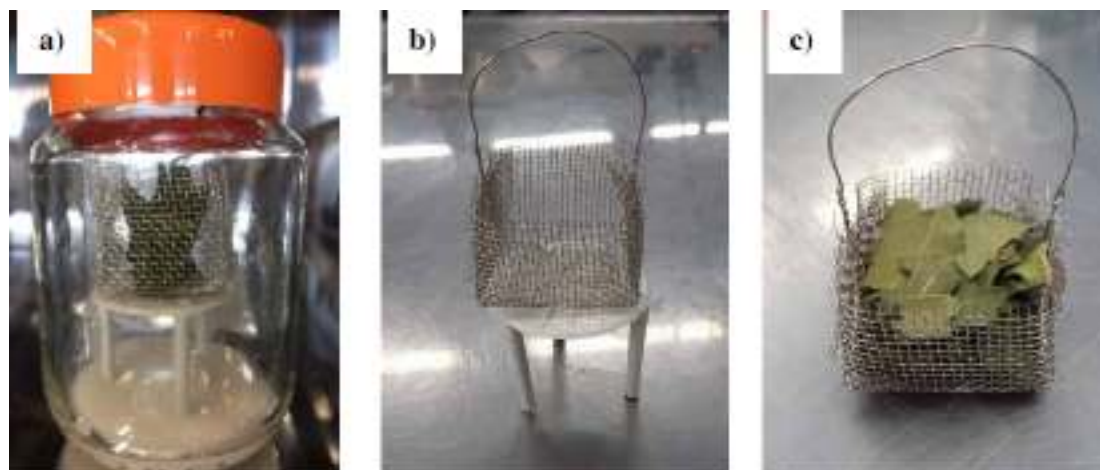


Figura 2 - Recipiente confeccionado para execução dos testes a) Recipiente hermético de vidro b) Tripé e cesta c) Cesta com folhas de Nim

2.7 Isotermas de sorção

Para a determinação das isotermas de sorção da folha do Nim foram estipuladas três temperaturas sendo, 20, 30 e 40°C, simulando situações de secagem e armazenamento de folhas de plantas medicinais. Seis sais com umidades relativas distintas foram usados nas três temperaturas. Ressalta-se assim que foram utilizados seis sistemas diferentes na determinação da isoterma, sendo cada sistema preenchido com uma solução saturada distinta, fornecendo diferentes atividades de água (Tabela 1). O experimento foi realizado em duplicata para cada temperatura.

Tabela 1 - Atividade de água dos sais em relação à temperatura

	Atividade de Água		
	20°C	30°C	40°C
Acetato de potássio	0,235	0,235	0,235
Cloreto de magnésio	0,330	0,321	0,314
Brometo de sódio	0,590	0,553	0,531
Iodeto de potássio	0,700	0,675	0,661
Cloreto de sódio	0,755	0,751	0,748
Cloreto de potássio	0,855	0,840	0,830

Primeiramente, as soluções salinas saturadas foram preparadas dentro dos respectivos recipientes, identificando-os de acordo com sua respectiva solução. Em seguida, quantificou-se a massa das cestas vazias e do conjunto (cestas e folhas) em balança analítica (AUY220, Shimadzu). Para a determinação da umidade de equilíbrio, os recipientes já preenchidos com as soluções salinas, o tripé e o conjunto (cesta mais folhas) foram levados à câmara incubadora

(CA708-FTP, Caltechlab) da Central Analítica (F2), nas temperaturas escolhidas para os testes de isotermas de adsorção (20, 30 e 40°C). Quantificações diárias da massa de cada amostra foram realizadas em balança analítica (AUY220, Shimadzu) até atingir o equilíbrio da umidade da amostra com a umidade da solução salina, ou seja, até que a massa da amostra ficasse constante. As curvas de isotermas foram construídas para cada temperatura, tendo a umidade de equilíbrio no eixo das ordenadas e a atividade de água das soluções salinas no eixo das abscissas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Teor de umidade da folha de Nim *in natura*

O teor de umidade das folhas do Nim *in natura*, obtido pelo determinador de umidade por aquecimento infravermelho foi de $62,98 \pm 3,88\%$ (b.u.). Outros autores também encontraram valores próximos para o teor de umidade de folhas *in natura*: Goneli et al. (2014) encontraram o valor de 75% para folhas de baleeira, Ricardo e Rosa (2013) encontraram o valor de $51,0 \pm 2,6\%$ para folhas de eucalipto e Correa et al. (2004) encontraram o valor de $67,5 \pm 1,50\%$ para folhas de mandioca.

3.2 Teor de umidade residual das folhas após secagem

O teor de umidade das folhas do Nim após o processo de secagem, determinado por método gravimétrico, foi de $4,85 \pm 0,05\%$ (b.u.). Este valor está próximo do valor obtido para folhas de caqui, $4,34 \pm 0,16\%$, encontrado por Heras et al. (2014). Em 2010 foi aprovado pela ANVISA a Farmacopeia Brasileira, 5ª edição, onde os insumos farmacêuticos, os medicamentos e outros produtos sujeitos à vigilância sanitária devem atender às normas e especificações estabelecidas na Farmacopeia Brasileira. A Farmacopeia Brasileira (2010) estabelece um procedimento para se determinar o percentual de umidade residual da planta medicinal, o qual é intitulado como “Determinação da perda por dessecação” podendo ser desenvolvido por meio de vários métodos. Para que a umidade residual esteja dentro dos padrões microbiológicos é necessário que a mesma esteja numa faixa de 8 (b.u.) a 14% (b.u.). Alves (2010) desenvolveram uma análise farmacognóstica das folhas de *Arrabidaea chica*, planta medicinal conhecida como cajuru. O valor obtido da umidade residual foi de 9,18% o qual se encontra dentro do limite estabelecido pelas diferentes farmacopeias indicando uma boa conservação e uma secagem eficiente da matéria prima vegetal. Marques et al. (2012) fizeram a caracterização fitoquímica e físico-química das folhas de *Baubinia forficata*, conhecida como pata de vaca. Dentre todas as análises feitas, foi determinada a umidade residual, a qual deu um valor abaixo do limite de 8% estipulado pela Farmacopeia Brasileira (2010), e que não ultrapassa o limite máximo (14%), concluindo assim que o produto tem uma estabilidade microbiológica e química, pois teores de umidade acima do especificado permitem o desenvolvimento de fungos e bactérias. Observa-se que o valor da umidade residual calculado no presente trabalho se encontra abaixo do limite estabelecido pela Farmacopeia Brasileira (2010), o que não implica num valor inadequado, pois o mesmo não ultrapassa o limite máximo, e assim garante-se uma estabilidade microbiológica e química do produto.

3.3 Isotermas de adsorção de folhas de Nim

Para traçar a curva de adsorção das folhas do Nim, obtiveram-se, primeiramente, os valores da umidade de equilíbrio das mesmas com cada solução salina saturada a que foram submetidas e na sua respectiva temperatura. Os resultados estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Conteúdo de umidade de equilíbrio das folhas de Nim

	Umidade de equilíbrio das folhas de Nim		
	20°C	30°C	40°C
Acetato de potássio	0,030±0,003	0,009±0,010	0,003±0,047
Cloreto de magnésio	0,031±0,001	0,022±0,011	0,016±0,009
Brometo de sódio	0,077±0,001	0,047±0,001	0,041±0,005
Iodeto de potássio	0,096±0,004	0,064±0,047	0,046±0,012
Cloreto de sódio	0,133±0,004	0,116±0,005	0,078±0,004
Cloreto de potássio	0,242±0,011	0,182±0,031	0,112±0,060

A umidade de equilíbrio da amostra foi alcançada após 18 dias para a temperatura de 20°C, 17 dias para 30°C e 11 dias para 40°C. Observa-se que os sais estão dispostos na Tabela 2 em ordem crescente de atividade de água e que umidade de equilíbrio do Nim varia de acordo com a atividade de água, ou seja, quanto maior o valor da atividade de água dos sais, maior o valor da umidade de equilíbrio das folhas do Nim. A mesma tendência é frequentemente observada em diversos outros estudos de produtos agrícolas e de alimentos (BAHLOUL et al., 2008; KUROZAWA; EL-AOUAR; MURR, 2005; PARK; BIN, 2001). Com os valores obtidos de umidade de equilíbrio e tendo os valores da atividade de água dos sais nas três diferentes temperaturas, foi possível traçar as curvas de adsorção das folhas de Nim – Figura 3.

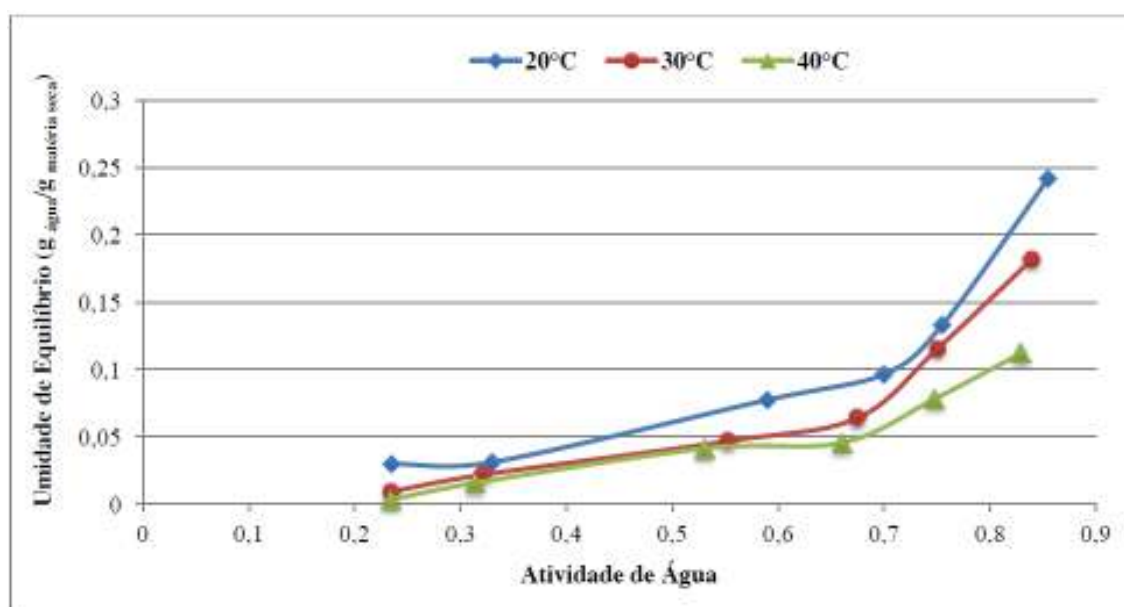


Figura 3 - Isotermas das folhas secas de Nim nas temperaturas de 20, 30 e 40°C

Pela análise da Tabela 2 e da Figura 3, percebe-se que a temperatura causou um efeito na adsorção de umidade pelo produto. Observando as curvas obtidas e os valores de umidade de equilíbrio para cada atividade de água, nota-se que com o aumento da temperatura ocorreu uma diminuição da umidade de equilíbrio, ou seja, houve menor adsorção de umidade. O mesmo comportamento foi observado em diferentes trabalhos publicados na literatura: nas isotermas de sorção de folhas de louro nas temperaturas de 40, 50 e 60 (OUAFI et al., 2015), nas isotermas de adsorção do pó da polpa de manga liofilizada nas temperaturas de 25, 30 e 35°C (MOREIRA et al., 2013), nas isotermas de sorção de folhas de caqui nas temperaturas de 20, 30 e 40°C (HERAS et al., 2014), nas isotermas de sorção de folhas de laranjeira (*Citrus sinensis*) nas temperaturas de 40, 50 e 60°C (BEJAR; MIHOUBI; KECHAOU, 2012), nas isotermas de sorção de folhas de oliveira tunisiana (*Olea europea* L.) nas temperaturas de 30, 40 e 50°C (BAHLOUL et al., 2008), nas isotermas de sorção de folhas de oliveira (variedade *Chemlali*) nas temperaturas de 40 e 50°C (NOURHÈNE et al., 2008), nas isotermas de sorção de folhas de *Citrus reticulata* nas temperaturas de 30, 40 e 50°C (JAMALI et al., 2006), nas isotermas de sorção de folhas de nabo nas temperaturas de 25, 40 e 55°C (MOREIRA et al., 2005) e nas isotermas de dessorção de folhas de menta (*Mentha crispata* L.) nas temperaturas de 30, 40 e 50°C (PARK; VOHNIKVA; BROD, 2001). A mobilidade das moléculas de água do produto é influenciada pela temperatura, assim como o equilíbrio entre a fase adsorvida e o vapor. Nas temperaturas mais elevadas, as moléculas de água têm dificuldade para se ligar ao produto, pois ocorre uma redução no número total de sítios ativos disponíveis para tal ligação, em virtude das mudanças de ordem física e/ou química (MOREIRA et al., 2013). Esse fenômeno explica o fato das folhas secas de Nim terem absorvido menor quantidade de água quando armazenadas em temperaturas mais altas. Observando e comparando as curvas da isoterma de adsorção das folhas secas do Nim com os cinco tipos de isotermas de adsorção, nota-se um comportamento semelhante ao tipo 2. Esse mesmo comportamento também foi observado no trabalho de Bejar et al. (2012) que determinaram as isotermas de sorção das cascas e folhas da laranja. Concluíram que é um comportamento típico de produtos biológicos. Segundo o trabalho realizado por Heras et al. (2014) a isoterma de adsorção da folha seca do caqui apresentou também um comportamento tipo 2, o qual é típico de produtos vegetais. Notaram em outros trabalhos, que também utilizaram folhas, resultados semelhantes, como para folhas de chá (ARSLAN; TOGRUL, 2005; SINIJA; MISHRA, 2007), folhas de laranjeira (MOHAMED et al., 2004), folhas de oliveira (BAHLOUL et al., 2008) e folhas de hortelã (ARGYROPOULOS et al., 2012).

4. CONCLUSÃO

As isotermas de adsorção das folhas secas do Nim, com umidade residual inicial de $5,10 \pm 0,06$ % (b.s.), obtidas nas temperaturas de 20, 30 e 40°C, com atividades de água variando de 0,235 e 0,855, apresentaram formato sigmoidal do tipo 2, frequentemente encontrado para produtos biológicos.

A umidade relativa de equilíbrio, alcançada após 18 dias para a temperatura de 20°C, 17 dias para 30 °C e 11 dias para 40°C, foi influenciada pela temperatura, uma vez que, com o aumento da temperatura ocorreu uma menor adsorção de umidade, para cada atividade de água de armazenamento das folhas.

Esses resultados de adsorção de umidade em folhas de Nim representam um estágio inicial do estudo de isotermas de sorção, o qual deverá ser complementado por etapas posteriores: dessorção das folhas *in natura* usando soluções salinas saturadas com atividades de água inferiores ao teor de umidade inicial da folha, $(62,98 \pm 3,88) \%$ (b.u.); estudo da histerese, compreendida como a diferença entre as isotermas de adsorção e dessorção das folhas; e ajuste das curvas de isotermas nos vários modelos matemáticos propostos na literatura.

6. REFERÊNCIAS

ALVES, Mauro Sérgio Marques. Análise farmacognóstica das folhas de *Arrabidaea chica* (Humb. & Bonpl.) B. Verlt., Bignoniaceae. Curitiba: Scielo, 2010.

ARGYROPOULOS, D. et al. (2012). Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of leaves and stems of balm (*Melissa officinalis* L.) established by dynamic vapor sorption. *LWT-Food Science and Technology*, 47, 324-331.

ARSLAN, N.; TOGRUL, H. (2005). The fitting of various models to water sorption isotherms of tea stored in a chamber under controlled temperature and humidity. *Journal of Stored Products Research*, 42, 112-135.

BAHLOUL, N.; BOUDHRIOUA, N.; KECHAOU, N. (2008). Moisture desorption/adsorption isotherms and isosteric heats of sorption of Tunisian olive leaves (*Olea europaea* L.). *Industrial Crops and Products*, 28, 162-176.

BEJAR, Asma Kammoun; MIHOUBI, Nourhène Boudhrioua; KECHAOU, Nabil. Experimental and mathematical investigations of Orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. *Food Chemistry*, 2011.

CORRÊA, Angelita Duarte et al. Remoção de polifenóis da farinha de folhas de mandioca. Campinas: Scielo, 2004.

FREITAS, M. L. F.; POLACHINI, T. C.; SOUZA, A. C.; TELIZ-ROMERO, J. Sorption isotherms and thermodynamic properties of grated Parmesan cheese. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 51, p. 250-259, 2016.

GONELI, A.L.D. et al. Cinética de secagem de folhas de erva baleeira (*Cordia verbenacea* DC.). Dourados: 2014.

HERAS, R. M.-L. et al. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of dry persimmon leaves. Valencia: Science Direct, 2014.

MARQUES, Graziella Silvestre et al. Caracterização fitoquímica e físico-química das folhas de *Bauhinia forficata* Link coletada em duas regiões brasileiras. Recife: Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, 2012.

MOHAMED, L. A. et al. (2004). Moisture sorption isotherms and heat of sorption of bitter orange leaves (*Citrus aurantium*). *Journal of Food Engineering*, 67(4), 491-498.

MOREIRA, Teresinha B. et al. Comportamento das isotermas de adsorção do pó da polpa de manga liofilizada. Campina Grande: Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 2013.

MORITA, Tokio; ASSUMPÇÃO, Rosely. Manual de Soluções, Reagentes e Solventes: Padronização, Preparação, Purificação, Indicadores de Segurança e Descarte de Produtos Químicos. 2ª edição, editora blucher, 2007.

MOSSINI, Simone Aparecida Galerani; KEMMELMEIER, Carlos. A árvore Nim (*Azadirachta indica* A. Juss): Múltiplos Usos. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Bioquímica, 2004.

PARK, Kil Jin; VOHNIKOVA, Zdenka; BROD, Fernando Pedro Reis. Evaluation of drying parameters and desorption isotherms of garden mint leaves (*Mentha crispa* L.) *Journal of Food Engineering*, 2001.

RICARDO, L. P.; ROSA, G. S. Análise da influência da velocidade e da temperatura do ar na secagem de folhas de eucalipto através da técnica de planejamento experimental. Vassouras (RJ): Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2013.

SINIJA, V. R.; MISHRA, H. N. (2007). Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of instant (soluble) green tea powder and green granules. *Journal of Food Engineering*, 86494-500.