

OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÁGUA PARA A FARINHA DE MANDIOCA

Juliana Fermino Farias¹; Mirele Fernandes Ferreira¹; Wagner André dos Santos Conceição²; Evandro Bona^{3,*}

¹UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Campo Mourão, PR.

²UNICENTRO – Universidade Estadual do Centro-Oeste – Guarapuava, PR.

³PPGTA – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, UTFPR - Campus Campo Mourão, PR.

Resumo: A mandioca é um alimento nutritivo e amplamente consumido no Brasil na forma de farinha. Entretanto, faz-se necessário um estudo mais detalhado das propriedades físico-químicas da farinha permitindo, assim, otimizar etapas de seu processamento como a secagem. O objetivo deste trabalho foi levantar as isotermas de sorção de água para a farinha de mandioca em diferentes temperaturas. Para tanto, foram realizados experimentos utilizando-se o método estático com soluções salinas saturadas a 30, 40, 60 e 70°C. Os dados obtidos foram ajustados às equações existentes na literatura, utilizando-se o software MATLAB R2007b. Os resultados indicam que a temperatura não exerce influência significativa sobre os valores da umidade de equilíbrio da farinha de mandioca na faixa de 40 a 70°C e que os modelos de Halsey e de Smith podem ser utilizados para prever a umidade de equilíbrio da farinha de mandioca. Além disso, foi observada uma pequena variação na umidade de equilíbrio para faixa de atividade de água de 0 a 0,8.

Palavras-Chave: Atividade de água. Isotermas de sorção. Isoterma de Halsey. Isoterma de Smith.

Determination of the water sorption isotherms for cassava flour. Cassava is a nourishing food and widely consumed in Brazil in the form of flour. However, it is necessary a more detailed study of the physical-chemical properties of the cassava flour and thus optimize its processing steps such as drying. The objective of this work was to obtain the water sorption isotherms for the cassava flour at different temperatures. For this aim, experiments were carried out using the static method with saturated saline solutions at 30, 40, 60 and 70°C. The data obtained were adjusted on available literature equations using the software MATLAB R2007b. The results indicate that the temperature ranging from 40 to 70°C does not significantly influence the cassava flour equilibrium moisture. It was also found that both Halsey and Smith's isotherm can be used to predict the cassava flour equilibrium moisture. Furthermore, it was observed a small variation in the equilibrium moisture for water activity ranging from 0 to 0.8.

Keywords: Water activity. Sorption isotherms. Halsey's isotherm. Smith's isotherm.

1 Introdução

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma cultura perene, sua raiz é rica em amido e é uma importante fonte de energia. Além de ser um alimento básico para os seres humanos, adicionalmente tem um excelente potencial para a alimentação de gado, fabricação de produtos têxteis, papel e outras aplicações nas

indústrias químicas e farmacêuticas. Assim, muitas pesquisas têm sido feitas sobre a mandioca. Inicialmente, a investigação centrou-se sobre os rendimentos, práticas de cultivo, proteção das culturas, processamento, controle de qualidade e desenvolvimento de novos produtos (ADEBOWALE *et al.*, 2006). A mandioca é cultivada em todo o território nacional e em muitos países tropicais. O Brasil está entre os maiores produtores mundiais, embora não figure entre os maiores exportadores, o que se deve ao fato de que sua produção é direcionada principalmente ao mercado interno. No Brasil, praticamente, toda a produção de raízes de mandioca é consumida na forma

* E-mail: ebona@utfpr.edu.br

tradicional de farinha de mesa. Trata-se de um produto com baixo grau de beneficiamento diante das alternativas de incorporação de ingredientes com diferentes sabores. A adição destes ingredientes, no entanto, modifica as características físicas e químicas das farinhas, principalmente, em relação à higroscopicidade, podendo influir, na sua armazenabilidade, conservação e vida de prateleira e trazendo questões, inclusive, relacionadas ao tipo de embalagem mais adequada ao seu acondicionamento (SANTOS; FIGUEIRÉDO; QUEIROZ, 2004).

O estudo da atividade de água pode ser feito através das isotermas de sorção. Uma isoterma é uma curva que descreve, em uma umidade específica, a relação de equilíbrio de uma quantidade de água sorvida por componentes do material biológico e a pressão de vapor ou umidade relativa, a uma dada temperatura (PARK; BIN; BROD, 2001). A umidade de equilíbrio é a umidade que o produto irá apresentar a uma determinada umidade relativa do ar e em uma determinada pressão e temperatura (LUZ *et al.*, 2006). O estudo da curva de sorção, que relaciona esta atividade de água com a umidade relativa de equilíbrio, fornece informações relevantes para adequação dos parâmetros de secagem. A determinação da atividade de água é uma das medidas mais importantes no processamento e na análise dos materiais biológicos, devido a sua importância no que diz respeito à qualidade e estabilidade (PARK; BIN; BROD, 2001).

O objetivo deste trabalho foi determinar as isotermas de sorção de umidade para a farinha de mandioca em diferentes temperaturas e identificar o modelo teórico que apresenta o melhor ajuste para a isoterma.

2 Material e Métodos

Para a obtenção das isotermas de sorção foram utilizadas amostras de farinha de mandioca fornecidas pela indústria PINDUCA, que fica localizada na cidade de Araruna, PR. A farinha foi retirada durante o processamento da mandioca em uma etapa anterior a sua entrada no secador de tambor rotativo. Antes da obtenção das isotermas de sorção, foi determinada a umidade inicial da farinha. Foram pesadas oito amostras de farinhas em cadinhos e colocados em estufa a 105°C. As pesagens periódicas das amostras foram feitas em uma balança analítica, até atingir massa constante (AOAC, 1994). O teor de umidade (em base seca) foi calculado utilizando-se a Equação 1, onde $m_{\text{água}}$ é a massa de água e m_{farinha} é a massa inicial da farinha. A massa de água foi obtida pela diferença da massa inicial da amostra e a massa seca. Os cálculos dos valores de umidade foram feitos para cada cadinho e por último obteve-se a média e desvio padrão.

$$U\% = \left(\frac{m_{\text{água}}}{m_{\text{farinha}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Para obtenção das isotermas de sorção as amostras foram colocadas dentro de um recipiente sobre um suporte na forma de peneira para mantê-las sem nenhum contato com as soluções saturadas dos sais utilizados. Foram utilizados oito sais em cinco diferentes temperaturas (30°C, 40°C, 60°C e 70°C) (NORENA *et al.*, 1996). Na Tabela 1, encontram-se listados os sais utilizados e as umidades relativas que variam de acordo com a temperatura utilizada. Cada cadinho contendo cerca de 3 gramas da amostra foi colocado em um recipiente de vidro hermético já contendo uma solução salina saturada. As amostras permaneceram nesses ambientes até que não houvesse mais variações de massa detectadas através de pesagem em balança analítica. O processo foi acompanhado por pesagens das amostras a cada 24 horas.

Tabela 1: Umidade relativa de equilíbrio para soluções salinas saturadas.

Sal utilizado	UR%			
	30°C	40°C	60°C	70°C
NaOH	7,0	6,5	4,5	2,0
LiCl	11,2	11,0	11,0	11,0
MgCl ₂	32,5	31,7	30,5	29,5
NaNO ₂	63,5	61,5	59,0	59,0
NaCl	75,5	75,5	74,0	74,0
KCl	83,5	82,0	80,0	79,5
BaCl ₂	90,0	89,3	87,5	87,0
CuSO ₄	96,8	96,2	93,5	92,5

Fonte: NORENA *et al.*, 1996.

O ajuste das isotermas aos modelos teóricos foi efetuado de acordo com as equações da Tabela 2. Os respectivos parâmetros de cada um desses modelos foram ajustados pela técnica de regressão linear (método dos mínimos quadrados), utilizando o software MATLAB R2007b (The MathWorks Inc, Natick, MA, USA). Os critérios utilizados para avaliar o ajuste de cada equação aos dados experimentais foram: coeficiente de determinação (R^2) e o desvio percentual (D%) que é calculado de acordo com a Equação 2.

$$Desvio (\%) = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{m_{\text{calc}} - m_{\text{exp}}}{m_{\text{exp}}} \right)_i \right]^2} \frac{1}{N} \quad (2)$$

onde N é quantidade de pontos experimentais utilizados no ajuste, m_{calc} é a umidade calculada através do modelo teórico e m_{exp} é o respectivo valor experimental.

Na Tabela 2, m representa a umidade estimada pela respectiva isoterma, a_w é a atividade de água proporcionada pela solução salina saturada, R é a

Tabela 2: Modelos utilizados para o ajuste das isotermas.

Modelo	Isoterma	Forma Linear
Bradley	$\ln a_w = c_1 c_2^m$	$\ln(-\ln a_w) = \ln(-c_1) + m \ln c_2$
Oswin	$m = c_1 \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^{c_2}$	$\ln m = \ln c_1 + c_2 \ln [a_w / (1 - a_w)]$
Smith	$m = c_1 - c_2 \ln(1 - a_w)$	$m = c_1 - c_2 \ln(1 - a_w)$
Halsey	$m = \left(-\frac{c_1}{T \ln a_w} \right)^{\frac{1}{c_2}}$	$\ln m = \frac{1}{c_2} \ln c_1 + \frac{1}{c_2} \ln \left(-\frac{1}{T \ln a_w} \right)$
Henderson	$(1 - a_w) = \exp[-c_1 T (100m)^{c_2}]$	$\ln(100m) = \frac{1}{c_2} \ln \frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2} \ln \left[-\frac{1}{T} \times \ln(1 - a_w) \right]$
Chung	$\ln a_w = -\frac{c_1}{RT} \exp(-c_2 m)$	$m = \frac{1}{c_2} \ln(c_1) - \frac{1}{c_2} \ln(-RT \ln a_w)$

Fonte: SANNI; ATERE; KUYE, 1997.

constante universal dos gases, c_1 e c_2 estão, respectivamente, relacionados com as propriedades da monocamada e multicamada. Em alguns modelos o efeito da temperatura (T) já se encontra incorporado na equação (SANNI; ATERE; KUYE, 1997).

3 Resultados e Discussão

As amostras de farinha foram retiradas durante o processamento da farinha de mandioca antes da entrada no secador de tambor rotativo sendo que a umidade inicial determinada analiticamente foi de 42,09 ± 0,27%. Sendo que o coeficiente de variação para esta medida foi de apenas 0,63%.

A Tabela 3 relaciona os valores de umidade e desvio padrão obtidos para a respectiva atividade de água determinada pela solução saturada utilizada. Cada resultado de umidade de equilíbrio apresentado corresponde à média da triplicata da análise da umidade. Estes valores foram utilizados para a construção das isotermas de sorção.

O valor dos desvios padrões observados foram pequenos, ou seja, houve pouca dispersão dos dados validando a utilização dos mesmos para a construção dos modelos teóricos para as isotermas de sorção de água da farinha de mandioca. As isotermas de sorção foram ajustadas para os modelos descritos na Tabela 2 e na Tabela 4 são mostrados os valores dos parâmetros calculados para os ajustes, além do coeficiente de determinação (R^2) e o desvio percentual.

De acordo com os valores de R^2 observa-se que todas as equações se ajustaram bem à isoterma, porém para a avaliação do melhor ajuste, levou-se em consideração o

menor valor do desvio percentual. Com exceção ao modelo de Henderson (70°C) os demais modelos tiveram desvio percentual abaixo de 10%, sendo adequados para o fenômeno estudado. Porém, o modelo de Halsey foi o que apresentou o melhor ajuste conforme pode ser observado pelos valores de R^2 e do desvio percentual. Assim, o modelo de Halsey foi escolhido como o mais adequado para descrever o comportamento das isotermas de sorção de água da farinha de mandioca, seguida das equações de Smith, Chung, Oswin, Bradley e Henderson respectivamente. Para todos os modelos o ajuste menos adequado foi na temperatura de 70°C. Para o farelo de soja (LUZ *et al.*, 2006), também foi determinado que o modelo de Halsey é adequado, porém, para alguns derivados da farinha de mandioca (SANNI; ATERE; KUYE, 1997) o modelo de GAB foi apresentado como a melhor escolha. Neste trabalho, não foi possível realizar um bom ajuste com o modelo de GAB, assim, o mesmo foi excluído da discussão dos resultados. A Figura 1 apresenta o ajuste do modelo de Halsey para as temperaturas de 30°C, 40°C, 60°C e 70°C.

Tabela 3: Umidade Final em função da temperatura e atividade de água.

Sal	30°C		40°C		60°C		70°C	
	Aw	Umidade	Aw	Umidade	Aw	Umidade	Aw	Umidade
NaOH	0,070	12,43 ± 0,58	0,065	11,36 ± 0,38	0,045	9,78 ± 0,28	0,020	8,08 ± 1,48
LiCl	0,112	12,98 ± 0,34	0,110	12,08 ± 0,70	0,110	11,50 ± 0,96	0,110	9,18 ± 0,99
MgCl ₂	0,325	15,72 ± 0,97	0,317	14,31 ± 0,34	0,305	12,52 ± 0,33	0,295	10,72 ± 0,56
NaNO ₂	0,635	20,66 ± 0,16	0,615	16,46 ± 1,35	0,590	14,20 ± 0,80	0,590	13,63 ± 0,26
NaCl	0,755	21,45 ± 2,22	0,755	18,67 ± 0,63	0,740	16,06 ± 1,22	0,740	13,94 ± 0,81
KCl	0,835	25,02 ± 0,86	0,820	19,27 ± 0,98	0,800	18,59 ± 0,42	0,795	15,33 ± 0,23
BaCl ₂	0,900	27,16 ± 1,49	0,893	21,35 ± 0,54	0,875	19,05 ± 1,04	0,870	16,15 ± 1,72
CuSO ₄	0,968	34,58 ± 4,13	0,962	26,16 ± 3,88	0,935	24,44 ± 3,92	0,925	21,80 ± 2,45

* A umidade esta expressa em (g/100g de farinha).

Tabela 4: Valores dos parâmetros para as isotermas de sorção utilizadas.

Modelos	Parâmetros	Temperatura			
		30°C	40°C	60°C	70°C
Bradley	c ₁	3,6420x10 ⁻²	1,3504x10 ⁻²	2,7517x10 ⁻²	3,3632x10 ⁻²
	c ₂	1,9775x10 ⁻⁹	1,2098x10 ⁻¹³	1,1285x10 ⁻¹²	9,6304x10 ⁻¹⁴
	R ²	0,9899	0,9907	0,9420	0,9206
	Desvio (%)	3,64	2,40	7,38	8,86
Oswin	c ₁	1,8610x10 ⁻¹	1,6015x10 ⁻¹	1,4760x10 ⁻¹	1,2924x10 ⁻¹
	c ₂	1,7266x10 ⁻¹	1,3810x10 ⁻¹	1,4598x10 ⁻¹	1,4348x10 ⁻¹
	R ²	0,9916	0,9918	0,9461	0,9339
	Desvio (%)	3,12	2,41	6,50	7,48
Smith	c ₁	1,2769x10 ⁻¹	1,1878x10 ⁻¹	1,0173x10 ⁻¹	8,5057x10 ⁻²
	c ₂	6,4338x10 ⁻²	4,3898x10 ⁻²	4,8716x10 ⁻²	4,5619x10 ⁻²
	R ²	0,9902	0,9884	0,9711	0,9452
	Desvio (%)	3,98	3,63	4,94	6,34
Halsey	c ₁	1,2992x10 ⁻¹	1,2051x10 ⁻²	2,8525x10 ⁻²	6,6745x10 ⁻²
	c ₂	4,2409	5,2096	4,5686	4,3007
	R ²	0,9900	0,9939	0,9773	0,9727
	Desvio (%)	3,34	2,07	4,22	5,00
Henderson	c ₁	1,3178x10 ⁻⁸	1,0786x10 ⁻⁹	1,2909x10 ⁻⁹	5,5272x10 ⁻¹⁰
	c ₂	4,0323	5,1436	5,2164	5,5886
	R ²	0,9408	0,9380	0,8774	0,8651
	Desvio (%)	8,12	6,50	9,70	10,5
Chung	c ₁	7,2259x10 ⁴	2,0240x10 ⁵	1,3149x10 ⁵	1,2059x10 ⁵
	c ₂	2,0245x10 ¹	3,0022x10 ¹	2,9204x10 ¹	3,2557x10 ¹
	R ²	0,9899	0,9907	0,9420	0,9206
	Desvio (%)	3,44	2,28	6,40	7,07

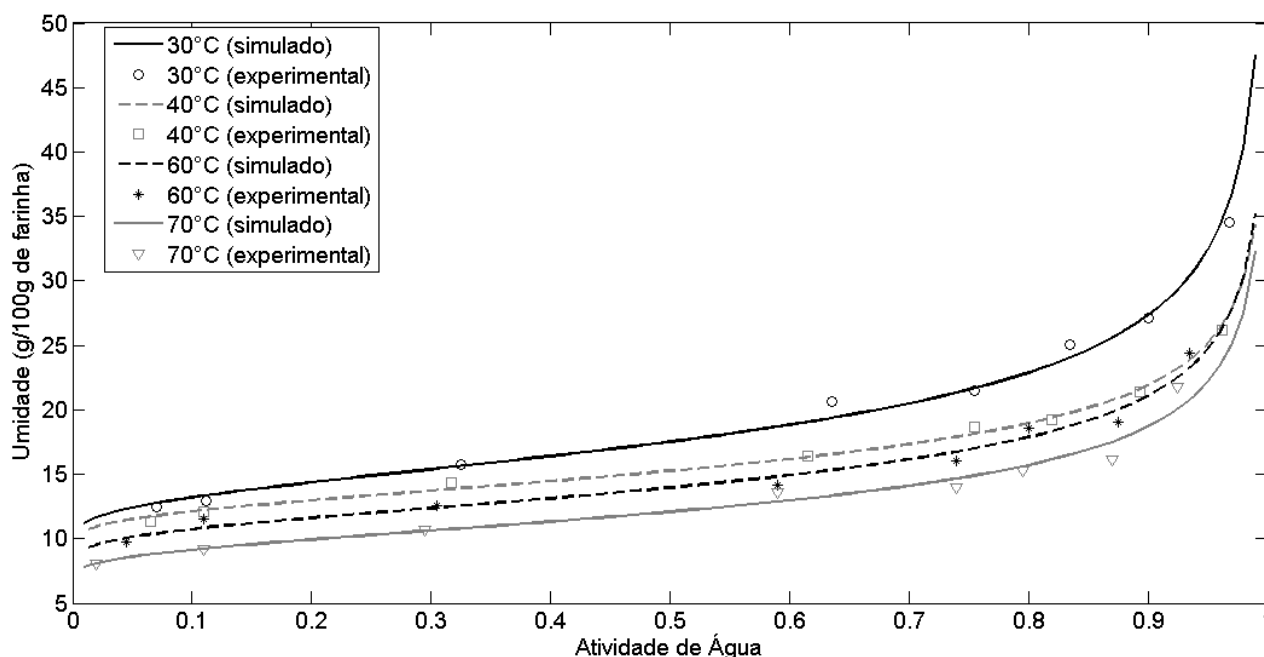


Figura 1: Isotermas de sorção ajustadas pelo modelo de Halsey para as temperaturas de 30°C, 40°C, 60°C e 70°C.

A análise da Figura 1 revela que, para uma dada atividade de água, a umidade de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura do ar, ou seja, à medida que a temperatura do ar aumenta, a pressão de vapor da água no interior das amostras também aumenta. Maior pressão de vapor implica em maior perda de água, para que se atinja o equilíbrio (FERREIRA e PENA, 2003). Também é possível observar, através da Figura 1, que o aumento da temperatura de 30°C para 40°C provocou uma maior variação no comportamento das isotermas. Para o intervalo de 40°C até 70°C as isotermas apresentaram pouca diferença. Nesta mesma faixa de temperatura, é interessante notar que, para uma grande faixa de atividade de água (0 a 0,8), a umidade de equilíbrio da farinha de mandioca varia muito pouco e permanece em níveis inferiores a 20 g/100 g de farinha. Representando, assim, uma faixa operacional atraente para processos industriais de secagem. Este comportamento também é apresentado por GEANKOPLIS (1993) para outros produtos alimentícios.

4 Conclusões

Os dados experimentais para a farinha de mandioca indicam que as equações de Halsey e de Smith são as mais adequadas para prever a umidade de equilíbrio do sólido. Ao comparar as isotermas de equilíbrio para as diferentes condições de temperatura, verificou-se que esta exerce pouca influência sobre a umidade de equilíbrio da farinha de mandioca no intervalo de 40 a 70°C. Pode-se observar também que, de acordo com isotermas construídas, para uma grande faixa de atividade de água (0 a 0,8), a umidade de equilíbrio da farinha de mandioca varia muito pouco.

5 Referências

- ADEBOWALE, A. R.; SANNI, L.; AWONORIN, S.; DANIEL, I.; KUYE, A. Effect of cassava varieties on the sorption isotherm of tapioca grits. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 42, p. 448-452, 2006.
- AOAC. **Official methods of analysis of the AOAC International**. Washington D.C., 1984.
- FERREIRA, C. D.; PENA, R. S. Comportamento higroscópico da farinha de pupunha (*Bactris gasipaes*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.23, n.2, p.251-255, 2003.
- GEANKOPLIS, C. **Transport processes and unit operations**. USA: Prentice Hall, 1993.
- LUZ, G. R.; SOUSA, L. H. C. D.; JORGE, L. M. M.; PARAÍSO, P. R. Estudo das Isotermas de Equilíbrio do Farelo de Soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.26, n.2, p. 408-413, 2006.
- NORENA, C. Z.; HUBINGER, M. D., MENEGALLI, F. C. Técnicas Básicas de Determinação de Atividade de Água: Uma Revisão. **Boletim da SBCTA**, v.30, n.1, p.92, 1996.
- PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P. R. Obtenção das Isotermas de Sorção e Modelagem Matemática para a Pêra Bartlett (*Pyrus sp.*) com e sem desidratação osmótica. **Rev. Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, p.73-77, 2001.
- SANNI, L. O.; ATERE, C.; KUYE, A. Moisture Sorption Isotherms of Fufu and Tapioca at Different Temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 34, p. 203-212, 1997.
- SANTOS, F. S. A.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Isotermas de Adsorção de Umidade de Farinhas de Mandioca Temperadas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.6